

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0434

LOG Titel: 66. Die van der Waalssche ...-Fläche für binäre Gemische

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

kommen, dass die Flächen und ihre Konnodalen eine nach der kritischen Temperatur fortschreitende Deformation aufweisen.

Statt dieser reduzierten Flächen und dieser reduzierten Konnodalen kann man auch die Flächen selbst in einer Flächenschaar und die Konnodalen selbst mit (behufs Angabe der Temperaturen) den Leitlinien, welche für jeden Stoff der angenommenen gemeinsamen reduzierten entsprechen, in einer Konnodalenschaar darstellen. Dieselben zeigen dann, abgesehen von den den Werten von p_k und T_k entsprechenden Dilatationen, ebenfalls eine nach der kritischen Temperatur fortschreitende Deformation.

b) Thermodynamische Flächen für mehrkomponentige und für assoziierte Stoffe.

66. Die *van der Waals'sche* ψ -Fläche für binäre Gemische. a) Nachdem *van der Waals* durch seine Theorie der binären Gemische²⁴²) die Bedeutung der graphischen Behandlung der Koexistenzbedingungen verschiedener Phasen mittels der \mathfrak{F}_{vTx} , v , x -Fläche (weiter abgekürzt zu ψ -Fläche) hervorgehoben hat, sind diese graphischen Methoden mittels des Modells (Nr. 8f) für die Behandlung der mehrkomponentigen Stoffe von besonderer Wichtigkeit geworden. In der Tat sind die *Gibbs'schen* Tangentialflächen (Nr. 10) besonders geeignet, für die mehrkomponentigen Stoffe das Kontinuitätsprinzip zum Ausdruck zu bringen, indem sie die manchmal verwickelten Verhältnisse besonders klar vor Augen führen (vergl. Nr. 6b). Für die zahlenmäßige Ableitung der Koexistenzbedingungen aus der Zustandsgleichung ist sogar das realisierte Modell ein im Allgemeinen fast unumgängliches Hilfsmittel⁷⁰⁸) (für einkomponentige Stoffe reichen Konstruktionen an ebenen Kurven aus, vergl. Nr. 64a). Und weil die Koexistenzbedingungen für die Prüfung der Zustandsgleichung ein sehr scharfes Kriterium geben, werden die Flächendarstellungen für die Kenntnis derselben, und besonders für Aufklärung über die Bedeutung von a_{wab} und b_{wab} (Nr. 25 und Fussn. 246) mehr und mehr an Bedeutung gewinnen.

b) Von den Tangentialflächen für zweikomponentige Stoffe⁹⁸) kommt vor allen die *van der Waals'sche* ψ -Fläche in Betracht⁷⁰⁹), deren

708) Für graphische Methoden in der Ebene vergl. Nr. 67c. Die zu ihrer Anwendung nötigen Kurven verlangen aber, wenn nicht vom Modell abgeleitet, verwickelte Rechnungen.

709) Weil sie als Projektion das für die Beurteilung der koexistierenden Phasen wichtige v , x -Diagramm liefert.

Wichtigkeit durch die im Folgenden öfters zu erwähnenden Arbeiten *Kuener's* hervortrat. Ihre Gleichung wird aus Nr. 53a und c, Nr. 1c, mit $\gamma_{v_{AM}x}$ nach Nr. 54e abgeleitet⁷¹⁰⁾ zu :

$$\psi_M = \int_{T_0}^T \gamma_{v_{AM}x} dT - T \int_{T_0}^T \frac{\gamma_{v_{AM}x}}{T} dT + R_M T \left\{ (1-x) \ln (1-x) + x \ln x \right\} - \int_{v_{0M}}^{v_M} p_x dv_M, \quad (112)$$

indem vorausgesetzt wird, dass der Nullzustand für U und S für beide Komponenten bei T_0 , v_0 gewählt wird (Nr. 53c). Die Temperaturintegrale von Gl. (112) stellen bei der Annahme Gl. (96) eine lineare Funktion von x dar, ihre Fortlassung bildet eine lineare Transformation der ψ -Fläche und bedingt also nach Nr. 10a keine Änderung der Konstruktion der koexistirenden Phasen. Wir verstehen weiter unter ψ_M die rechte Seite von Gl. (112) mit eventuell jedesmaliger Fortlassung von linearen Funktionen von x , und unter ψ die entsprechende Grösse für eine nicht festgesetzte Quantität des Gemisches.

c) Die ψ -Fläche einer bestimmten Temperatur T für die Gemische eines bestimmten Stoffepaares kann nach b konstruiert werden, wenn die Zustandsgleichung dieser Gemische für T gegeben ist, z. B. durch B , C . . . von Gl. (31) als Funktionen von x ⁷¹¹⁾. Für die qualitative Diskussion (vergl. Nr. 22) wird manchmal die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit a_w , b_w , R_w unabhängig von v und T zu Grunde gelegt (vergl. auch Fussn. 245). Bei Anwendung, der gewünschten Genauigkeit entsprechend, des Gesetzes übereinstimmender Zustände (vergl. Nr. 33b) ergibt sich die ψ -Fläche aus der Kenntnis

710) *J. D. van der Waals* [b] p. 9, 93.

711) Als ein erster Schritt zur Bestimmung dieser x -Funktionen sind die Kompressibilitätsbestimmungen bei Dichten, bei denen das Glied mit C nicht in Betracht kommt oder nach dem Gesetz korrespondirender Zustände auskorrigiert werden kann (vergl. Nr. 44a), zu betrachten, wie die für Gemische von CO_2 und O_2 von *W. H. Keesom* [a] p. 27, von CO_2 und CH_2Cl von *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904), p. 19 (vergl. auch Fussn. 330). Dass dieselben in erster Annäherung eine Funktion zweiten Grades in x liefern, wäre als eine Bestätigung von Gl. (15) und (16) anzusehen (vergl. aber Fussn. 713). Bestimmungen, wie die von *U. Lala*, Toulouse Ann. de la Fac. des Sc. 5 G (1891), bei etwas höheren Drucken (vergl. Nr. 52), wären dann geeignet, C als Funktion von x zu ergeben.

von p_{kx} und T_{kx} (Nr. 26c) und der reduzierten Zustandsgleichung für die reduzierten Temperaturen $t_x = T/T_{kx}$, indem z. B. aus Gl. (112) mit Fortlassung nach b :

$$\frac{\psi_M}{R_M T} = (1-x) \ln (1-x) + x \ln x - \frac{1}{K_4 t_x} \int_{v_0}^v \mathfrak{p}_{t_x} dv + \ln \frac{p_{kx}}{T_{kx}} \quad (113)$$

abgeleitet und zur Darstellung gebracht wird ⁷¹²⁾ ⁷¹³⁾.

Tafel III Fig. 40—42 stellen so konstruierte ψ -Flächen für Gemische von CO_2 und $\text{CH}_3 \text{Cl}$ vor, und zwar Fig. 40 bei 100°C (vergl. Fussn. 726), Fig. 41 bei $9,5^\circ \text{C}$, Fig. 42 bei -25°C . Fig. 43—45 Tafel IV ebenso für Gemische von $\text{C}_2 \text{H}_6$ und $\text{N}_2 \text{O}$ bei 5° , 20° und 26°C ⁷¹⁴⁾.

712) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 8 (1904).

713) In nächstfolgender Annäherung sollten die Deviationsfunktionen (Nr. 38) in Rechnung gebracht werden. Die Fundamentalwerte der kritischen Reduktionsgrößen bei ungeänderter Zusammensetzung (Nr. 38d) als Funktion von x siehe *W. H. Keesom* [a] p. 71. Es wären aus diesen die Fundamentalwerte a_{wfx} und b_{wfx} (Nr. 38c) abzuleiten und mit a_{wfa} u. s. w. (Nr. 25) in Verbindung zu bringen. Die für v_{kx} gefundene Funktion dritten Grades gibt eine weitere Annäherung als Gl. (16). Vergl. hierzu auch *H. Kamerlingh Onnes* und *M. Reinganum*, Leiden Comm. Nr. 59b (1900), p. 32, *C. H. Brinkman*. Diss. Amsterdam 1904, p. 74. Auch die Abweichungen von B_x von einer Funktion zweiten Grades: *W. H. Keesom* [a] p. 27, *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904), p. 19, vergl. Fussn. 711, sind hiermit in Übereinstimmung.

Betreffs a_{wab} wäre zu bemerken, dass unter Umständen dasselbe viel grösser als a_{waa} und a_{wbb} werden kann. Solche Fälle dürften Lösungen von HCl und von NH_3 in Wasser darstellen. *Van der Waals* findet in derartigen Fällen (einer freundlichen Mitteilung nach) alle Veranlassung, um a_{wab} in zwei Teile zu spalten, einen stärkeren und einen schwächeren, die verschiedene Gesetze befolgen. Dies stimmt mit unserer Auffassung in Nr. 31b, 32, dass neben *Boltzmann-van der Waals*-schen auch *Boltzmann*'sche Kräfte auftreten können (vergl. Fussn. 328), von denen letztere den Kräften, welche die Assoziation bedingen, ähnlich sind (vergl. Fussn. 347). Die Verteilung in diese beiden Teile wird nach Nr. 47b zu fassen sein (vergl. Fussn. 528).

714) Die Fläche Fig. 40 wurde von *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 59a (1900) nach Messungen von *J. P. Kuenen* [a] modelliert, vergl. auch denselben und *M. Reinganum*, Comm. Leiden Nr. 59b (1900), Fig. 41 von *Ch. M. A. Hartman*, Leiden Comm. Nr. 64 (1900), mit der Zustandsgleichung nach Gl. (81) und θ_c nach (82) zum Vergleich mit Messungen von ihm selbst, Leiden Comm. Nr. 43 (1898), Fig. 42 von *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Fussn. 712, nach Gl. (113) und (34), Fig. 43—45 von *H. Kamerlingh Onnes* und *Frl. T. C. Jolles*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907) nach Messungen von *J. P. Kuenen*, Leiden Comm. Nr. 16 (1895), *Phil. Mag.* (5) 40 (1895), p. 173.

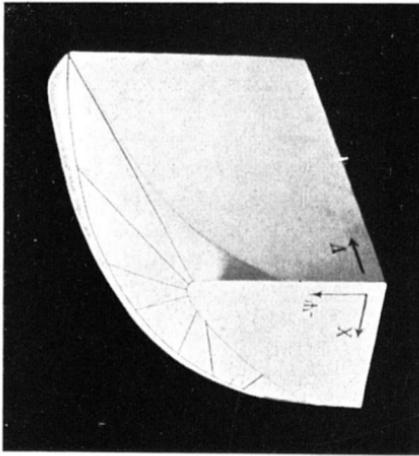


Fig. 42.

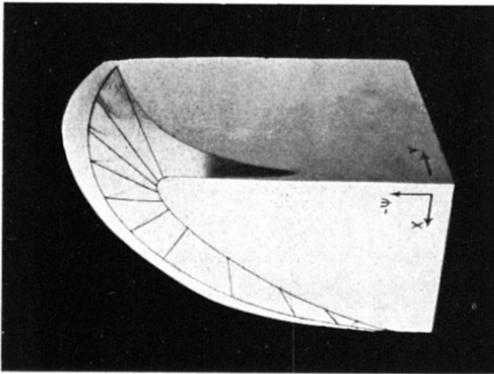


Fig. 41.

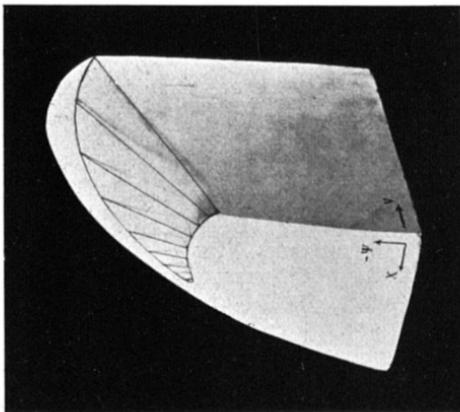


Fig. 40.

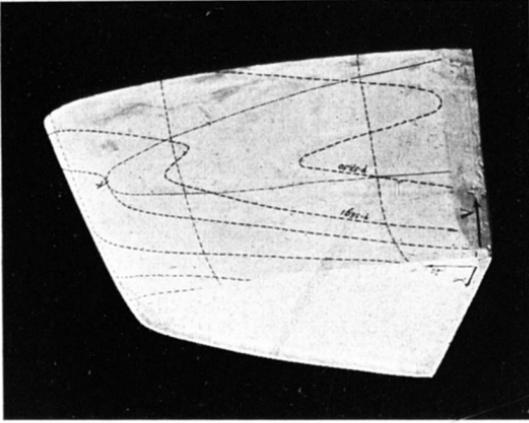


Fig. 45.

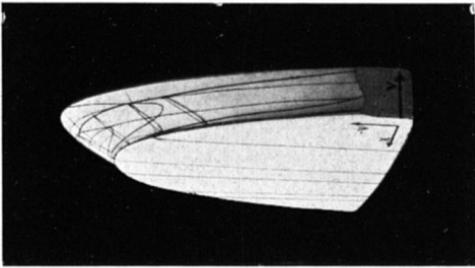


Fig. 44.

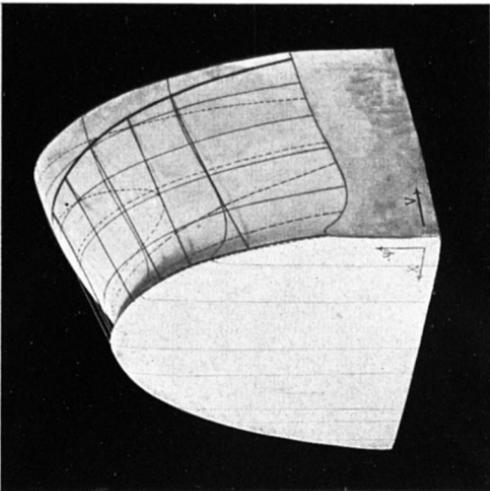


Fig. 43.

d) Die Gestalt der Isopyknen und der *Isomignen* ⁷¹⁵⁾ ($x = \text{konst.}$) ist an den Flächen (Tafel III und IV Fig. 40—45) deutlich. Fig. 46 gibt

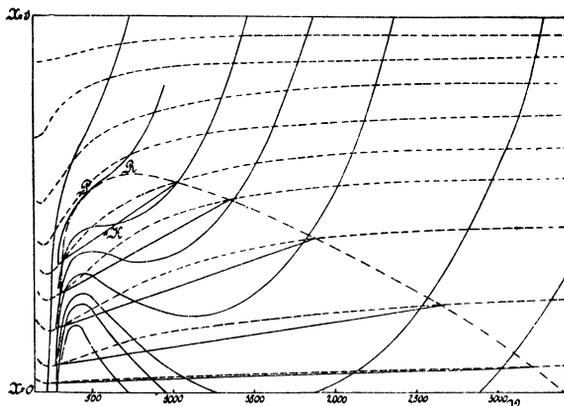


Fig. 46.

die Isobaren und die *Substitutionspotentialkurven* oder abgekürzt *Substitutionskurven* ⁷¹⁶⁾: $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ [nach der van der Waals'schen Bezeichnungs-

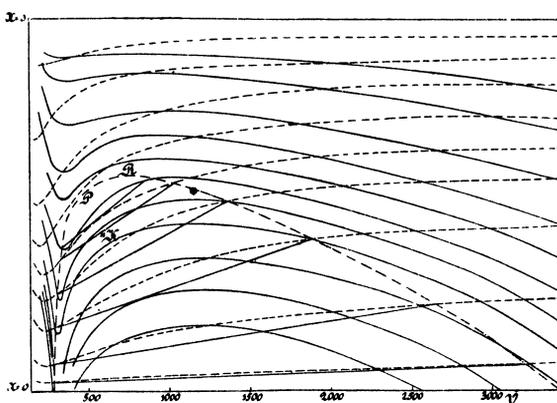


Fig. 47.

weise ⁷¹⁷⁾ $= q] = \text{konst.}$ (-----), Fig. 47 dazu die *Potentialkurven der zweiten Komponente* (vergl. Nr. 67a), abgekürzt *Potentialkurven* ⁷¹⁶⁾:

⁷¹⁵⁾ H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 96b (1906), p. 13.

⁷¹⁶⁾ H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 59a (1900), p. 15 und 16.

⁷¹⁷⁾ J. D. van der Waals [e] Dez. 1906, p. 542.

$\psi_M - x \frac{\partial \psi_M}{\partial x} - v_M \frac{\partial \psi_M}{\partial v_M} = M_b \mu_b = \text{konst.}$ (v ist in 100 000^{sten} Teilen des theoretischen Normalvolumens angegeben).

Die Eigenschaften dieser Kurven wurden von *van der Waals* ¹²⁶⁾ eingehend diskutirt und für die Ableitung allgemeiner Sätze über den Verlauf der Falten angewandt (vergl. Nr. 13b und weiter Nr. 68c).

Im Isobarendiagramm (Fig. 46) wird der kritische Punkt K bei ungeänderter Zusammensetzung (Nr. 9b, vergl. auch Fussn. 251) für die Temperatur der Fläche gegeben durch den Inflexionspunkt mit einer der v -Achse parallelen Tangente ⁷¹⁸⁾.

Man findet die Konnoden als zwei oder mehr zusammengehörende Punkte, in denen dieselbe Isobare, Substitutions- und Potentialkurve zusammenkommen ⁷¹⁹⁾. Die Spinodale wird gefunden als Ort der Berührungspunkte von Substitutions- und Potentialkurven (vergl. Nr. 13b).

e) Nach Gl. (113) geht eine ψ -Fläche in die für eine andere Temperatur über, indem man die (für jedes T von entsprechenden t_0 und t_1 begrenzte) den reduzierten Temperaturen t_x entsprechende Kurvenschaar

$$- \frac{1}{K_4 t_x} \int_{v_0}^v p_{t_x} dv \text{ über die Leitlinie } (1-x) \ln(1-x) + x \ln x + \ln \frac{p_{kx}}{T_{kx}}$$

herüberschiebt ⁷²⁰⁾. Die Vergleichung der auf einander folgenden ψ -Flächen für verschiedene Temperaturen führt zu Betrachtungen über das Entstehen und das Verschwinden von Falten, vergl. *Korteweg* [a, b] und diesen Art. Nr. 11, 12, 13.

67. *Van der Waals' Methode zur Ableitung der heterogenen Gleichgewichte zweikomponentiger Stoffe* ⁷²¹⁾. Die Querfalte in der ψ -Fläche. Einfluss einer kleinen Quantität Beimischung zu einem einkomponentigen Stoffe auf die Koexistenzbedingungen. a). Die Fig. 40, 41, 42 Tafel III zeigen die Entwicklung bei sinkender Temperatur

718) Die Lage von K bestimmt x_{KT} , analog die von P und R x_{PT} und x_{RT} , d. h. den Gehalt, für welchen bei bestimmter Temperatur das Gemisch die Eigenschaft des Punktes K , P oder R aufweist.

719) Vergl. Nr. 13b. Eine andre Konstruktion vergl. Fussn. 128 und Nr. 67c.

720) Vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 8 (1904), p. 10.

721) Angesichts des für diesen Artikel vorgesehenen Raumes müssen wir uns auf die Anführung der wichtigsten Begriffe der *van der Waals'schen* Theorie der binären Gemische beschränken. Die sehr einseitige Wahl von dem, was ausser diesem weiter