

## 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\_0436

**LOG Titel:** 68. Die Längsfalte usw. der ...-Fläche für den fluiden Zustand

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

reinen Flüssigkeit entspricht, unter der Voraussetzung, dass  $x_{\text{vap}} = 0$ . Dann folgen aus Gl. (116) und (117) die *van 't Hoff'schen* Dampfspannungserniedrigungs- und Siedepunkterhöhungsgesetze, auf welche auch die Einführung des osmotischen Drucks führt<sup>757)</sup> 758). Für die Erforschung der Zustandsgleichung haben die hier erwähnten Erscheinungen, in welchen alles spezifische der Stoffe bis auf die molekulare Menge wegfällt, auch nur insofern Bedeutung, als dieselben benutzt sind, um auf das Molekulargewicht der Komponente, dessen Konzentration in der Dampfphase Null ist, also auf dessen  $R_w$  bei sehr niedriger reduzierter Temperatur (im festen Zustand) zu schliessen.

68. Die Längsfalte u.s.w. der  $\psi$ -Fläche für den fluiden Zustand<sup>759)</sup>.

a) Schon bei der ersten Aufstellung seiner Theorie zog *van der Waals* ein komplizierteres Verhalten der Falten in der  $\psi$ -Fläche in

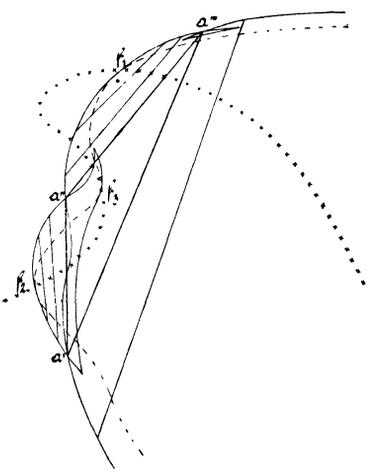


Fig. 57.

Betracht, indem er, vergl. das schematische Modell *van der Waals* [b] p. 23, ausser der Querfalte (Nr. 67) eine in der Hauptsache der  $v$ -Achse parallel nach der Seite der kleinen Werte von  $v$  verlaufende *Längsfalte* annahm. Es bedingt diese die Koexistenz zweier Flüssigkeitsphasen bei *beschränkter Mischbarkeit* der Komponenten im flüssigen Zustande und kann mit der Querfalte zum dreiphasischen Gleichgewicht führen (vergl. Nr. 13a). Angesichts des für diesen Artikel vorgesehenen Raumes<sup>721)</sup> verweisen wir für dieselbe auf die Arbeiten

von *van der Waals*, *Kuenen*, *van Laar*<sup>760)</sup>. Nur stellen wir in Fig. 57

757) *J. H. van 't Hoff*. ZS. physik. Chem. 1 (1887), p. 481.

758) Das Sinken des Druckes durch die Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes ergibt sich unmittelbar aus dem Steigen des Potentialabschnittes, wenn man die Berührungsebene für diesen Fall von der Seite  $x = 0$  auf die  $\int v T x$ -Fläche übergehen lässt.

759) Die Berücksichtigung der festen Phasen vergl. Nr. 75.

760) *J. D. van der Waals* [b], vergl. auch Fussn. 122, *J. P. Kuenen* [b], *J. J. van Laar* [c], auch Amsterdam Akad. Versl. 1905 Jan. p. 573, März p. 660, 685, Mai p. 14, Dez. p. 582, 1906 Sept. p. 227, Arch. Teyler (2) 9 (1905), p. 369, (2) 10

(schematisch) das Heraustreten einer *Seitenfalte* mit Faltenpunkt  $f_2$  aus der Querfalte als *Hauptfalte* dar. Es ist  $\times \times \times \times$  die Faltenpunktskurve im  $x, v$ -Diagramm (vergl. Nr. 67b), - - - - die Spinodale und  $a'a''a'''$  das isophasische Dreieck (Nr. 8d) für die Temperatur  $T$ ,  $f_3$  ist ein *verborgener* (nicht realisirbarer) *Faltenpunkt*<sup>115</sup>).

Die Gestalt der Faltenpunktskurve und das Auftreten der Dreiphasengleichgewichte werden, wie *van der Waals* bei seinen allgemeinen

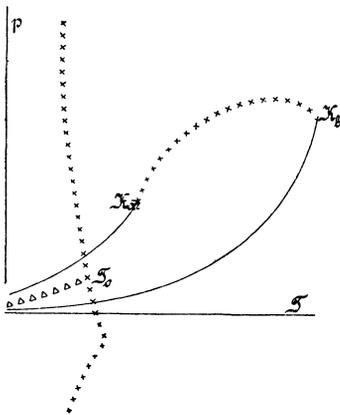


Fig. 58.

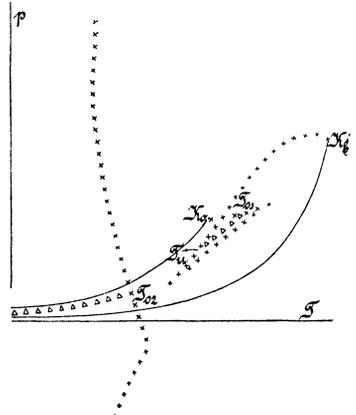


Fig. 59.

Untersuchungen gezeigt hat (vergl. c), stark beeinflusst durch den Wert der Grösse  $l_w = a_{wab}^2 - a_{waa} a_{wbb}$ . Je nach dessen Wert zeigt sich eine grosse Verschiedenheit von Fällen, die nach c zu behandeln sind. Um ein Beispiel für den Einfluss der Verhältnisse  $T_{ka}/T_{kb}$  und  $p_{ka}/p_{kb}$  zu geben, wollen wir uns Fälle denken, in denen  $l_w = 0$ <sup>245</sup>. Fig. 58, 59 und 60 (schematisch) stellen nach *van Laar*<sup>760</sup> einige Typen

(1905), p. 19, (1906), p. 109, (2) 11 (1907), p. 51. Auch *J. Timmermans*, Diss. Bruxelles 1911.

Die Fig. 12, vergl. auch *Kuener* [b] p. 147, kann annähernd zur Erläuterung des dreiphasischen Gleichgewichts von Gemischen von Äther und Wasser dienen.  $b''e'''c''$  wäre die Projektion auf der  $x, v$ -Ebene des Dampfzweiges der Konnodale der  $\psi$ -Fläche, deren  $x$ -Achse parallel den Zeilen und deren  $v$ -Achse senkrecht zu den Zeilen des Textes laufen.  $b''b'$  stellen die Koexistenz von Dampf mit der einen Flüssigkeit (z. B. feuchtem Äther),  $c''c'$  die Koexistenz von Dampf mit der andern Flüssigkeit (z. B. ätherhaltendem Wasser),  $a'a''$  die Koexistenz zwischen zwei Flüssigkeitsphasen dar.  $e'e''e'''$  ist das Dreiphasendreieck. Der Faltenpunkt  $f$  liegt im metastabilen Gebiet. Ist die Konnodale  $a'e'fe''a''$  auch an der anderen, den kleinen  $v$  entsprechenden Seite geschlossen, so ergibt sich die Möglichkeit der *Mischung von Flüssigkeiten durch Druck*, was *van der Waals* bei genügend hohem Druck immer möglich meint.

von Faltenpunktskurven <sup>761)</sup> für diesen speziellen Fall dar, wenn auch  $2b_{wab} - b_{waa} - b_{wbb} = 0$  angenommen wird <sup>245)</sup>.

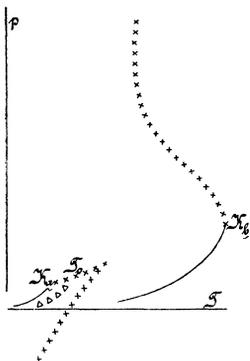


Fig. 60.

$\times \times \times \times$  ist die Faltenpunktskurve (Nr. 67b),  $\Delta \Delta \Delta \Delta$  die Dreiphasenkurve. Die Punkte  $T$  stellen kritische Trennungspunkte <sup>762)</sup> dar, und zwar  $T_o$  ein oberer,  $T_u$  ein unterer kritischer Trennungspunkt. In diesen Punkten geht das dreiphasische Gleichgewicht in ein zweiphasisches über, indem zwei der Phasen (in Fig. 58 und 60, sowie in  $T_{o2}$  von Fig. 59 zwei Flüssigkeitsphasen) in einer kritischen identisch werden (vergl. Fussn. 579).

b) Bei grossem Unterschied der kritischen Temperaturen und schwacher gegenseitiger Anziehung ( $a_{wab}$ ) der Moleküle der Komponenten wird in gewissen Fällen eine von der Seite  $x = 0$  nach der Seite  $v = b_{wx}$  schief überlaufende Falte auftreten. Auf dieser kann, wenn  $b_{w\Gamma b} < b_{w\Gamma a}$ , eine barotropische Berührungsschne ( $b$  in der schematischen Fig. 61) die Koexistenz zwischen einer Gas- und einer Flüssigkeitsphase gleicher Dichte anzeigen, sodass bei Überschreiten des betreffenden Druckes die beiden Phasen unter dem Einfluss der Schwere und bei Aufhebung von hemmenden kapillaren u. s. w. Wirkungen ihren Platz gegenseitig wechseln <sup>763)</sup>.

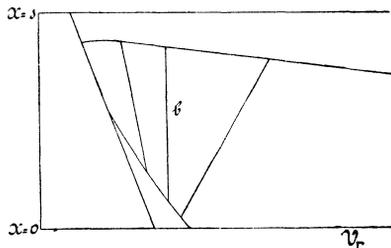


Fig. 61.

761) Durch  $T_o$ , bzw.  $T_o$  und  $T_u$ , abgegrenzte Teile dieser Faltenpunktskurven gehören dem nicht absolut stabilen Gebiet an.

762) Vergl. J. P. Kuenen [b] p. 153. In einem solchen Punkt trennen sich zwei Zweige von Konnodalen auf der  $\psi$ -Fläche bei wachsender oder abnehmender Temperatur von einander in der durch Fig. 10—12 erläuterten Weise. Orme Masson, ZS. physik. Chem. 7 (1891), p. 500, nannte denselben einen kritischen Lösungspunkt. E. H. Büchner, Diss. Amsterdam 1905, führte den Namen kritischer Endpunkt an.

763) Das Sinken der Gasphase in der Flüssigkeitsphase wurde von H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 96a (1906) beobachtet an einem Gemisch von He und  $H_2$ . Wir verweisen weiter auf H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 96b (1906), Suppl. Nr. 15, 16 (1907), W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 96c (1906/07), Suppl. Nr. 18b (1907), J. J. van Laar, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1905, April

c) Van der Waals<sup>126)</sup> hat in einer Reihe von Abhandlungen die Eigenschaften der Isobaren [Fig. 62 gibt nach van der Waals<sup>764)</sup> ein allgemeines Isobarendiagramm, aus welchem ( $\frac{\partial^2 a_{wx}}{\partial x^2}$  ist  $> 0$  vorausgesetzt) für ein gegebenes Stoffpaar bei gegebenem  $T$  das  $v, x$ -Diagramm der Isobaren durch Ausschneiden eines entsprechenden horizontalen Streifens zu erhalten ist], Substitutions- und Potentialkurven eingehend untersucht, und gezeigt, wie man aus denselben und besonders aus der relativen Lage und bzw. Durchschneidung der Kurven

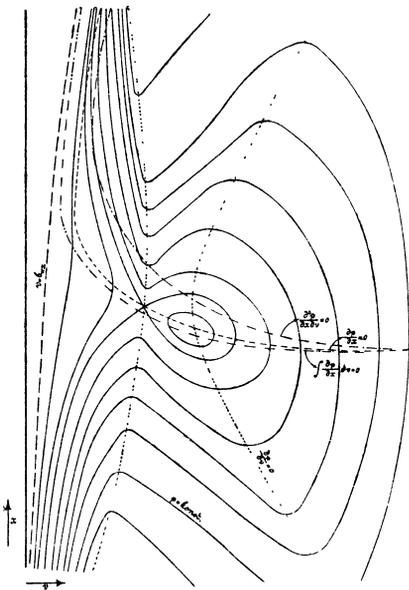


Fig 62.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0, \quad \int_v^{\infty} \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{vT} dv = 0 \text{ u.s.w.}$$

ganz allgemeine Schlüsse über den Verlauf der Spinodal-, Konnodal- und Faltenpunktkurven, über das Auftreten homogener und heterogener Doppelfaltenpunkte (Nr. 12b), realisirbarer und verborgener (a) Faltenpunkte u.s.w. ableiten, und z. B. mit dem Verhalten von  $a_{wx}$  und  $b_{wx}$  als Funktionen von  $x$ , oder, wenn wir speziell Gl. (15) und (16)

annehmen, von  $a_{wab}$ ,  $b_{wab}$  zu  $a_{waa}$  u.s.w. in Verbindung bringen kann (vergl. auch Nr. 13b). Es wäre so möglich, umgekehrt aus Experi-

1907, vergl. auch J. D. van der Waals [e] Dez. 1906. Schwimmen eines festen Körpers ( $H_2$ ) in einem Gasmisch (He und  $H_2$ ): H. Kamerlingh Onnes bei dem in Fussn. 243 erwähnten Versuch. Es liegt Grund vor, beim Auftreten dieser schief überlaufenden Falte unter gewissen Bedingungen beschränkte Mischbarkeit im Gaszustande zu erwarten, vergl. Fussn. 158.

764) J. D. van der Waals [e] Febr. 1907; vergl. H. Kamerlingh Onnes und Frl. T. C. Jolles, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907) Pl. II und III, Fig. 3. Vergl. dazu auch Ph. Kohnstamm, Amsterdam Akad. Versl. Jan., Febr., April 1909.

Van der Waals wurde bei dieser Untersuchung auf die Möglichkeit doppelter retrograder Kondensation geführt [e] März 1909, p. 856. Vergl. dazu Ph. Kohnstamm und J. Chr. Reeders, Amsterdam Akad. Versl. April 1909, p. 4036, Sept. 1911, p. 359.

menten über Mischbarkeit im flüssigen Zustande und über die Änderung jener Mischbarkeit mit Druck und Temperatur Schlüsse über  $a_{wab}$  und  $b_{wab}$  zu ziehen.

Nach dieser Theorie wurde an der Hand der vorliegenden Experimente <sup>763)</sup> der mutmassliche Lauf der Faltenpunktskurve für Gemische von He und H<sub>2</sub> von *van der Waals* <sup>765)</sup> in Fig. 63 schematisch dargestellt.

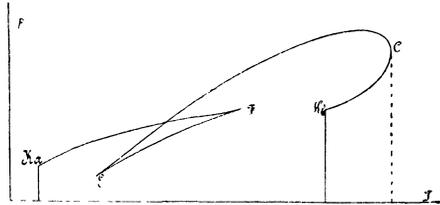


Fig. 63.

69. Ternäre und quaternäre Gemische. Thermodynamische Flächen für assoziierte Stoffe <sup>766)</sup>. a) Für die dreikomponentigen Stoffe oder ternären Gemische <sup>767)</sup> kommt von den *Gibbs'schen* Tangentialflächen <sup>98)</sup> hauptsächlich nur die *Gibbs'sche*  $\mathfrak{F}_{pTxy}$ ,  $x, y$ -Fläche (abgekürzt die  $\zeta$ -Fläche) in Anwendung. Die Zusammensetzung einer

Phase, gegeben durch die molekularen Gehalte  $x, y, 1-x-y$  an den Komponenten  $A, B, C$ , wird nach *Gibbs* <sup>768)</sup> durch einen Punkt in einem gleichseitigen Dreieck angegeben (Fig. 64). Es gibt dann die  $\zeta$ -Fläche <sup>769)</sup> durch ihre mehrfachen Berührungsebenen die bei bestimmten  $p$  und  $T$  koexistierenden Phasen, deren Zusammensetzung

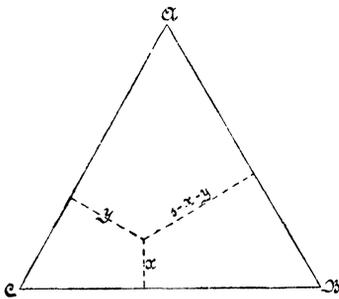


Fig. 64.

<sup>765)</sup> *J. D. van der Waals* [e] Sept. 1907, Fig. 28.  $E$  und  $F$  sind heterogene Doppelfaltenpunkte,  $C$  ist ein homogener Doppelfaltenpunkt der ersten Art (Nr. 12b). Vergl. mit dieser Fig. *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 16 (1907) Fig. 5, in der die Maximumfaltenpunktstemperatur ( $C$  in Fig. 63) nicht auftritt.

<sup>766)</sup> Vergl. Fussn. 241 und Nr. 35c.

<sup>767)</sup> Es sind diese besonders eingehend sowohl nach theoretischer wie nach experimenteller Seite untersucht von *F. A. H. Schreinemakers*. Wir verweisen hierfür auf die Originalarbeiten *ZS. physik. Chem.* 22 (1897) u. s. w. und *H. W. Bakhuis Roozeboom* [c].

<sup>768)</sup> *J. W. Gibbs* [c] p. 176. *Bakhuis Roozeboom*, *ZS. physik. Chem.* 12 (1893), p. 359, und *van der Waals* [e] Febr. 1902, p. 556 verwenden ein gleichschenkliges rechtwinkliges Dreieck. Eine andere Darstellung: *van Rijn van Alkemade*, *ZS. physik. Chem.* 11 (1893), p. 306.

<sup>769)</sup> Es tritt in der  $\zeta$ -Fläche für einen gewissen Temperaturbereich eine dreiblättrige Falte <sup>119)</sup> auf, die aber in der Nähe des Faltenpunktes dieselben Eigenschaften