

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_0437

LOG Titel: 69. Ternäre und quaternäre Gemische. Thermodynamische Flächen für assoziierte Stoffe

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

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 ⁷⁶³⁾ der mutmassliche Lauf der Faltenpunktskurve für Gemische von He und H₂ von *van der Waals* ⁷⁶⁵⁾ in Fig. 63 schematisch dargestellt.

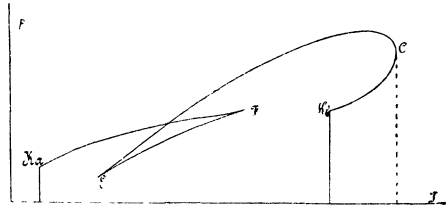


Fig. 63.

69. Ternäre und quaternäre Gemische. Thermodynamische Flächen für assoziierte Stoffe ⁷⁶⁶⁾. a) Für die dreikomponentigen Stoffe oder ternären Gemische ⁷⁶⁷⁾ kommt von den *Gibbs'schen* Tangentialflächen ⁹⁸⁾ hauptsächlich nur die *Gibbs'sche* \mathfrak{F}_{pTxy} , x, y -Fläche (abgekürzt die ζ -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* ⁷⁶⁸⁾ durch einen Punkt in einem gleichseitigen Dreieck angegeben (Fig. 64). Es gibt dann die ζ -Fläche ⁷⁶⁹⁾ durch ihre mehrfachen Berührungsebenen die bei bestimmten p und T koexistierenden Phasen, deren Zusammensetzung

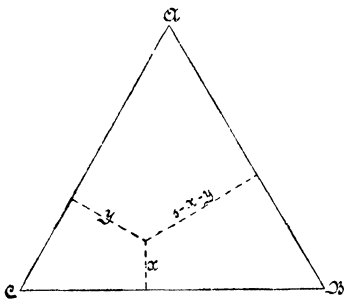


Fig. 64.

⁷⁶⁵⁾ *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.

⁷⁶⁶⁾ Vergl. Fussn. 241 und Nr. 35c.

⁷⁶⁷⁾ 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].

⁷⁶⁸⁾ *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.

⁷⁶⁹⁾ Es tritt in der ζ -Fläche für einen gewissen Temperaturbereich eine dreiblättrige Falte ¹¹⁹⁾ auf, die aber in der Nähe des Faltenpunktes dieselben Eigenschaften

zung in der x, y -Projektion durch die Projektion der Konnodalkurven mit den Nodengeraden angegeben werden kann ⁷⁷⁰).

Da die Zustandsgleichung eines ternären Gemisches in erster Annäherung ⁷⁷¹) nur vom paarweise gegenseitigen Verhalten der Moleküle ($awab, awbc, \dots, bwab, \dots$) abhängig ist, so ist die $\mathfrak{F}_{pTxy}, x, y$ -Fläche durch die \mathfrak{F}_{pT} darstellenden Kurven in den Ebenen $x = 0, y = 0, x + y = 1$, bestimmt ⁷⁷²).

b) Für quaternäre Gemische, für die der molekulare Gehalt an den Komponenten durch $x, y, z, 1 - x - y - z$ angegeben wird, kann man sich zur Ableitung der koexistierenden Phasen *Gibbs'scher* Tangentialflächen bedienen wie z. B. jedesmal bei gegebenen p, T und $\partial\mathfrak{F}/\partial z$ einer $\mathfrak{F}_{pTxy} \partial\mathfrak{F}/\partial z, x, y$ -Fläche (vergl. Fussn. 98) ⁷⁷³).

Sämtliche Koexistenzbedingungen bei p, T dagegen können abgeleitet werden mittels eines *Gibbs'schen* Tangentialraumes, der in der 4-dimensionalen Mannigfaltigkeit \mathfrak{F}_{pTxyz} als Funktion von x, y, z , welche analog Fig. 64 durch die Punkte innerhalb eines regelmässigen Tetraeders angegeben werden, darstellt. Die die koexistierenden Phasen anweisenden Konnoden ⁷⁷⁴) bilden in der 4-dimensionalen Mannigfaltigkeit eine *Konnodalfläche*, deren Projektion im x, y, z -Tetraeder die x, y, z -Projektion der *Konnodalfläche* gibt. Der Zusammenhang der

hat wie die Falte in der ψ -Fläche für binäre Gemische, und daher zu denselben kritischen Erscheinungen wie dort führt (*van der Waals* [e] Febr. 1902, p. 559, vergl. *J. P. Kuenen* [b] p. 216). Vergl. für die ζ -Fläche auch *W. Ostwald* [c] p. 1003.

770) Für die p, x, y -Flächen der koexistierenden Phasen bei konstantem T vergl. auch *W. Ostwald* [c] p. 988, *B. M. van Dalsen*, Diss. Amsterdam 1906.

771) Dieses gilt aber jedenfalls nur, solange Stösse zwischen mehr als zwei Molekülen und Anwesenheit von mehreren Molekülen in der Wirkungssphäre eines Moleküls nicht in Betracht kommen. Über den Einfluss dieser Umstände ist bis jetzt nichts bekannt.

772) Vergl. *J. D. van der Waals* [e] Sept. 1902, p. 285 über das Auftreten eines Minimums der kritischen Temperatur bei ungeänderter Zusammensetzung bei ternären Gemischen. Bei mehrkomponentigen: *B. M. van Dalsen*, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1904, p. 167.

773) Es ist dieses analog der Konstruktion der koexistierenden Phasen für binäre Gemische mittels Doppeltangenten an den *Gibbs'schen* Tangentialkurven (Nr. 14) $q = \text{konst.}$ (Substitutionskurven Nr. 66d) im $\psi - qx, v$ -Diagramm, vergl. weiter die Anwendung der *Maxwell'schen* Konstruktion auf die Substitutionskurven im p, v -Diagramm Nr. 67c.

774) Berührungspunkte eines den *Gibbs'schen* Tangentialraum zwei- (oder mehr-) fach berührenden ebenen Raumes.

verschiedene Phasen darstellenden Blätter derselben kann durch *kritische Kurven* ermittelt werden ⁷⁷⁵).

c) Assoziierte Stoffe, in denen zwei ⁷⁷⁶) Molekülarten (Nr. 1b) auftreten, sind als binäre Gemische aufzufassen, bei denen aber die Komponenten in einander übergehen bis \mathfrak{F}_{VT} bei gegebenen T und V minimal wird. Es kommt also von der \mathfrak{F}_{vT} , v , x -Fläche für T nur die Schattenkurve ¹²⁹) für der x -Achse paralleles Licht in Betracht ⁷⁷⁷). Das thermodynamische Verhalten des assoziierten Stoffes wird über das ganze Temperaturgebiet durch den Komplex dieser Schattenkurven gegeben ⁷⁷⁸).

Ordnet man die auf der \mathfrak{F}_{vT} , v -Ebene durch der x -Achse paralleles Licht gebildeten Schlagschattenkurven ¹³⁰) nach T , so bekommt man eine aus Gibbs'schen Tangentialkurven (Nr. 14) aufgebaute \mathfrak{F}_{vT} , v , T -Fläche für einen assoziierten Stoff, die sich bei niedrigen und hohen Werten von T den \mathfrak{F}_{vT} -Flächen der beiden Molekülarten anschliesst. Zu derselben kommt man auf andre Weise als Enveloppe der \mathfrak{F}_{vTx} , v , T -Flächen für konstant gehaltenes x . In ähnlicher Weise kann eine Gibbs'sche \mathfrak{F}_{sv} -Fläche ⁷⁷⁹), im Allgemeinen eine $\mathfrak{F}_{\alpha\beta}$ -Fläche ⁷⁸⁰) (Nr. 10a), für einen assoziierten Stoff gebildet werden.

V. Ergänzung der Energiefläche durch die Teile, welche den festen Zuständen entsprechen.

70. Der glasig-amorphe ⁷⁸¹) Zustand. a) Der in Nr. 3b angegebenen und in Nr. 47b entwickelten Auffassung entsprechend können die

775) Vergl. weiter *F. A. H. Schreinemakers*, Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1907, p. 580, April 1908, p. 843, ZS. physik. Chem. 59 (1907), p. 641. Die Verallgemeinerung dieser Darstellungen für mehrkomponentige Systeme ist einleuchtend.

776) Wir beschränken uns in dieser Darstellung auf die Annahme zweier Molekülarten. Die Verallgemeinerung für mehrere Molekülarten (vergl. Fussn. 340) ist im Allgemeinen nach b zu führen.

777) Es muss hier die lineare x -Funktion (Nr. 66b) in Rechnung gezogen werden, vergl. *van der Waals* [b] p. 28.

778) *J. D. van der Waals* [b] p. 28.

779) Vergl. weiter *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 66, p. 14, die Gibbs'sche Fläche für Wasser denselben und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), für mögliche barotropische (Nr. 68b) Erscheinungen für einen assoziierten Stoff *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 15 (1907), p. 8, *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 18b (1907).

780) *G. Mouret*, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 253. Die Zusammensetzung der Phasen muss bei diesen Flächen an den auf denselben gezogenen Isomignen abgelesen werden.

781) Vergl. *G. Tammann* [a] p. 4 und Nr. 78, auch *H. Kamerlingh Onnes*