

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_0444

LOG Titel: 76. Berücksichtigung der festen Phasen in den Fundamentalflächen für 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 these 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

spezifischer Wärme auch ihre reduzierten vervollständigten *Gibbs'schen* Energieflächen (vergl. Nr. 63 und 72a) einander gleich sein⁸⁷⁸). Abweichungen dieser Flächen untereinander geben ebenso zusammen mit Unterschieden in den reduzierten Isothermen. Wenn man ohne Zweifel auch höhere Virialkoeffizienten als in Nr. 36 herbeiziehen muss, so wird man die verschiedenen Stoffe in allen drei Aggregatzuständen wahrscheinlich doch wohl durch dasselbe Isothermpolynom vorstellen können. Abweichungen des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände werden sich vielleicht dann auch zeigen in Unterschieden zwischen den reduzierten Virialkoeffizienten von niedriger Ordnung, und die Abweichungen der Stoffe im fluiden Zustand werden dann schon empirisch in Verbindung gebracht werden können mit den Eigentümlichkeiten des festen Zustandes (vergl. Nr. 47b und Fussn. 878). In der Theorie werden diese Abweichungen sich vielleicht auch als dadurch beherrscht herausstellen, dass an Stelle der für die Bestimmung der übereinstimmenden Zustände im fluiden Zustand maassgebenden Zeitgrösse Z die für den festen Zustand charakteristische Zeitgrösse Z' (vergl. oben und Fussn. 846) hervortritt.

75. Berücksichtigung der festen Phasen in den Fundamentalflächen für Gemische. α) Zur Ableitung der Koexistenzbedingungen binärer Gemische⁸⁷⁹) bei Temperaturen, bei denen feste Phasen auftreten können, ist wieder die *van der Waals'sche* \mathfrak{F}_{vTx} , x, v -Fläche am meisten geeignet⁸⁸⁰). Am leichtesten übersehbar ist der Fall, dass nur eine feste Phase auftritt; dabei trifft es sehr häufig zu, dass die mit andren koexistirende feste Phase insoweit nachweisbar aus nur einer Komponente besteht. Die \mathfrak{F}_{vTx} , v, x -Fläche für T hat dann an den Solidteil der \mathfrak{F}_{vT} -Isotherme dieser Komponente anschliessend eine Solidspitze, die, besonders in der x -Richtung äusserst schnell abfallend, dennoch Nr. 73 entsprechend als mit dem Liquidkamm kontinuierlich verbunden aufzufassen sein wird⁸⁸¹). Es tritt dabei die Möglichkeit einer vier-

berechnung des kritischen Punktes Gas-Liquid aus Eigenschaften des festen Zustandes Fussn. 322.

878) Siehe *H. Kamerlingh Onnes* und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903).

879) Wir werden uns auf diese beschränken. Wie für mehrkomponentige Stoffe zu verallgemeinern ist, ist durch Vergleichung mit Nr. 69 einleuchtend.

880) *J. D. van der Waals* [e] Okt., Nov. 1903, vergl. weiter die v, x -Diagramme: *H. W. Bakhuis Roozeboom* [b] p. 359 u. f., *A. Smits*, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1903, Juni 1904, *J. P. Kuenen* [b] p. 184.

881) Eine wenn auch äusserst geringe Löslichkeit auch in der festen Phase wird wohl immer angenommen werden müssen. Dennoch wird in vielen Fällen

punktigen Berührungsebene auf, entweder bei beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande (Nr. 68a) die Koexistenz von einer Gas-, zwei Flüssigkeits- und einer festen Phase darstellend, oder wenn zwei den beiden Komponenten entsprechende Solidspitzen auftreten, von einer Gas-, einer Flüssigkeits- und zwei festen Phasen.

Bakhuis Roozeboom, [b] Tafel I und II, hat die Koexistenzbedingungen binärer Gemische, auch für Temperaturen, bei denen feste Phasen auftreten, in einem p, T, x -Modell zur Darstellung gebracht⁸⁸²); dabei wurde angenommen, dass in den \mathfrak{F}_{vTx} -Flächen nur die zwei den Komponenten entsprechenden Solidspitzen auftreten, dass die Komponenten im flüssigen Zustande unbeschränkt mischbar sind, und dass bei den Faltenpunkttemperaturen Liquid-Gas feste Phasen nicht auftreten. Der vierfachen Berührungsebene entspricht in dieser Figur der *Quadrupelpunkt*. Das Zusammentreten von festen Phasen mit den kritischen Erscheinungen Liquid-Gas behandelte zuerst *Smits*⁸⁸³).

Es können die Verhältnisse sehr verwickelt werden, besonders wenn auch die verschiedenen allotropischen Zustände sowie das Auftreten von festen Lösungen, Mischkristallen oder Verbindungen zwischen den Komponenten (z. B. Kristallwasser u. s. w.) in Betracht gezogen werden. Auf diese Verhältnisse, an denen sich die neuere Metallographie anknüpft, weiter einzugehen verbietet der für diesen Art. vorgesehene Raum.

b) *Van Laar*⁸⁸⁴) leitete aus \mathfrak{F}_{pTx} unter Zugrundelegung der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung, Gl. (14), für binäre Gemische, die Gleichung der *Schmelzkurve* im T, x -Diagramm (für $p = \text{konst.}$) ab für den Fall, dass nur die eine Komponente als feste Phase auftritt.

davon abgesehen werden können und der Solidkamm der \mathfrak{F}_{vTx} , v, x -Fläche für T als eine isolirte Spitze (Fussn. 105) behandelt werden können.

882) Es sind diese Figuren zum Klassifiziren und Übersehen der Experimentalergebnisse, besonders bei sich ändernder Temperatur, sehr geeignet (vergl. Nr. 67b). Zur Ableitung der besondern Verhältnisse wird man aber immer zu den Fundamentalfächen zurückgreifen müssen (vergl. *van der Waals* Fussn. 880, vergl. auch Fussn. 731).

883) *A. Smits*. Amsterdam Akad. Versl. Sept., Dez. 1903, Juni 1904, Sept. 1909. *H. W. Bakhuis Roozeboom* und *E. H. Büchner*, Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1905. *F. E. C. Scheffer*, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1910.

884) *J. J. van Laar*, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1902, Jan. 1903, Jan. 1904, vergl. auch *H. W. Bakhuis Roozeboom* [b] p. 274.