

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_0380

LOG Titel: 22. Die p , F , T -Fläche für die qualitative Diskussion der Eigenschaften des Fluidgebietes. Nahezu invariante Funktionen

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

des festen Zustandes bei Temperaturen nahe an dem absoluten Nullpunkt die Möglichkeit eröffnet. Denn für viele Stoffe dürfte in dem ziemlich leicht ²⁰⁹⁾ zu benutzenden Schmelzpunkt des Wasserstoffs schon der absolute Nullpunkt praktisch erreicht sein ²²²⁾.

f) Auf eine Eigentümlichkeit der Untersuchungen betreffs der Zustandsgleichung bei Stoffen mit tiefer kritischer Temperatur möge hier noch hingewiesen sein. Das zum Experimentieren geeignete Gebiet von reduzierter Temperatur (Nr. 26) oberhalb 1 ist bei diesen Stoffen viel grösser als bei anderen. Und dann ist der kritische Druck dieser Stoffe gewöhnlich auch klein. Es kann also bei denselben ein viel grösseres Gebiet ²²³⁾ der reduzierten Zustandsgleichung untersucht werden als bei anderen, was für das Urteil über verschiedene Eigenschaften (vergl. Nr. 44, 36 und Fussn. 370) von grösstem Wert ist ²²⁴⁾ ²²⁵⁾.

Dies alles lässt die nach Nr. 20 mit Hilfe der Zustandsgleichung erschlossenen tiefen Temperaturen nun wieder als ein mächtiges Hilfsmittel für das Studium der Zustandsgleichung erscheinen.

22. Die p, V, T -Fläche ²²⁶⁾ für die qualitative Diskussion der

222) Bei optischen Erscheinungen zeigt sich diese Ruhe des Gerüsts der Moleküle bei der Absorption der seltenen Erden mit und ohne Magnetfeld, vergl. *J. Becquerel* und *H. Kamerlingh Onnes*, Leiden Comm. Nr. 103 (1908), und bei der Phosphoreszenz der Uranylverbindungen, *H. und J. Becquerel* und *H. Kamerlingh Onnes*, Leiden Comm. Nr. 110 (1909), sowie der Erdalkaliphosphore, *P. Lenard*, *H. Kamerlingh Onnes* und *W. E. Pauli*, Leiden Comm. Nr. 111 (1909).

223) Für He $p_k = 2,26$ Atm ²¹⁷⁾, 3000 Atm entspricht also 97000 Atm bei CO₂; für H₂ $T_k = 32^\circ$ K, 200° C entspricht also 4000° C bei CO₂ (vergl. Fussn. 424).

224) Eine ähnliche Bedeutung wie für das Erreichen hoher Werte der reduzierten Temperatur haben die tiefen Temperaturen für das Studium des Paramagnetismus, wo nach der Theorie von *Langevin*, Ann. chim. phys. (8) 5 (1905), p. 70, die Erscheinungen bestimmt werden durch $a_L = \frac{H}{T}$, wo H die magnetische Kraft ist, *H. Kamerlingh Onnes*, Bericht II. Internat. Kältekongress Wien 1910, Bd. 2, p. 1 = [e] Suppl. Nr. 21b.

225) Von der Untersuchung des Wasserstoffs und des Neons ist, weil dieselbe bei tiefen reduzierten Temperaturen ebenfalls im festen Zustand fortgesetzt werden kann, viel zu erwarten, besonders weil eine ausgedehnte Vergleichung mit denen für die „halbpermanenten“ Gase (A, O₂, N₂ u.s.w.) möglich sein wird.

Weiteres über die wissenschaftliche Bedeutung der Untersuchungen bei tiefen Temperaturen und über die bei diesen zu unternehmenden Untersuchungen *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904), sowie spätere Communications und Rapp. 1er Congr. internat. du froid (1908) t. 2, p. 121 = [e] Suppl. Nr. 21a, p. 26.

226) *J. Thomson* [a], vergl. *Andrews*, Nature 4 (1871), p. 186, *A. Ritter's Temperaturfläche*, Ann. Phys. Chem. 2 (1877), p. 273; 4 (1878), p. 550, *Volumenfläche*

Eigenschaften des Fluidgebietes. Nahezu invariante Funktionen.

a) In Nr. 19 haben wir hervorgehoben, dass die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w für die qualitative Diskussion des fluiden Zustandes recht geeignet ist. Dies gibt der mit Hilfe jener Gleichung konstruirten p, V, T -Fläche einen besonderen Wert.

Die p, V, T -Fläche für das Fluidgebiet hat zwei Blätter, die sich in der Grenzlinie schneiden. Das heterogene Blatt ist allgemein eine Regelfläche (Nr. 8d). Wenn man die p, V, T -Fläche nach Gl. (6) mit konstanten a_w, b_w und R_w konstruiert, so ist augenfällig auch das homogene Blatt eine Regelfläche. In dieser Hinsicht kommt die Vorstellung der Wirklichkeit besonders nahe. Denn obgleich, wie wir in Nr. 42 zeigen werden, die empirische Zustandsfläche diesen Charakter nicht hat, treten die Abweichungen erst hervor, wenn man die Linien gleichen Volumens über ein grosses Temperaturgebiet verfolgt oder von der Krümmung derselben stark beeinflusste Eigenschaften ins Auge fasst. Hierin liegt gewiss einer der Gründe, weshalb die mit konstanten a_w, b_w und R_w konstruierte Fläche unbeschadet ihrer äusserst einfachen Form den Charakter des fluiden Zustandes für die Beantwortung der Mehrheit der Fragen genügend richtig darstellt.

b) Diese qualitative Geeignetheit beruht weiter auf Folgendem. Durch Konstruktion der Grenzlinie nach dem *Maxwell'schen* Kriterium (Nr. 17b) ergibt sich aus Gl. (6) mit a_w, b_w, R_w konstant auf graphischem Wege²²⁷⁾, teilweise auch durch Rechnung²²⁸⁾:

$$D_p = \frac{1}{2} (\rho_{\text{liq}} + \rho_{\text{vap}}) \text{ angenähert} = a_d + b_d T, \quad (11)$$

wo a_d und b_d zwei Konstanten für jeden Stoff,

$$\log p_{\text{koex}} \text{ angenähert} = f_w \frac{T - T_k}{T} + \log p_k, \quad (12)$$

wo f_w eine Konstante für jeden Stoff (welche für verschiedene Stoffe angenähert gleich ist, Nr. 26a und 84),

$$\lambda_i = a_w (\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}). \quad (13)$$

Die erste Gleichung ist das Gesetz der *geraden Mittellinie* von *Cailletet*

von *G. Tammann* [a] p. 116 (siehe die auch den festen Zustand umfassende Darstellung der Fläche daselbst).

227) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 66 (1900).

228) *J. D. van der Waals* [e] Juli 1903, p. 82.

und *Mathias* ²²⁹), die 'zweite' ist die *van der Waals'sche Dampfspannungsformel* ²³⁰), die dritte gibt die Differenz des *van der Waals'schen* Ausdrucks für die potentielle Energie des Dampf- und des Flüssigkeitszustandes ²³¹), von welcher *Bakker* die Übereinstimmung der Form der Gleichung nach (wegen der Konstante vergl. aber Nr. 87*d* und *e*) mit Beobachtungen von *Cailletet* und *Mathias* angab ²³²). Alle diese Gleichungen gelten qualitativ auch für die empirische Zustandsgleichung mit grosser Annäherung.

c) Im Lichte der in Nr. 19, 20, 21 geschilderten Erfolge, die mit Hülfe der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung erreicht sind, sowie des über letztere in der vorliegenden Nr. unter *a* und *b* angeführten, bleiben Diskussionen dieser Gleichung mit konstanten a_w , b_w und R_w für die Einsicht in die Erscheinungen von grossem Wert. Solche Diskussionen finden sich in den angeführten Schriften von *van der Waals* [a] und *Boltzmann* [b], sowie Nr. 63 ²³³). Wir behandeln besondere Linien auf der p, V, T -Fläche Nr. 48*e* und Nr. 64*c* und besondere Punkte in Nr. 76*b* und Fussn. 706.

d) Die Grössen a_w , b_w , R_w , welche bei dem tieferen Studium der Zustandsgleichung (vergl. Abschn. II*b* und II*d*) als Funktionen von v und T aufgefasst werden, kann man dabei in zweierlei Weise behandeln. Man kann entweder von der denselben in Nr. 18*c* gegebenen Bedeutung ausgehen. Man kann dieselben aber auch als *nahezu invariante Funktionen* von thermodynamischen Grössen betrachten, die, falls die Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w strenge richtig wäre, auch strenge konstant sein würden. So z. B. a_w als $v^2 \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\} = - \left(\frac{\partial u}{\partial \rho} \right)_T$ (Nr. 45*a*), b_w als $v - R / \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T$ (vergl. Fussn. 174).

Ebenso kann man die in dieser Nr. *b* eingeführten Grössen b_d , f_w als durch Gl. (11) bzw. (12) bestimmte *nahezu invariante Funktionen* behandeln ²³⁴).

229) *L. Cailletet* und *E. Mathias*. *J. de phys.* (2) 5 (1886), p. 549. Vergl. Nr. 85.

230) *J. D. van der Waals* [a] p. 158. Vergl. Nr. 83.

231) *J. D. van der Waals* [a] p. 32, siehe auch *H. Kamerlingh Onnes* [b] p. 11, wo λ gegeben wird.

232) *G. Bakker*. Diss. Amsterdam (Schiedam) 1888. Vergl. Nr. 87.

233) Auch Fussn. 160. Die der p, V, T -Fläche mit konstanten a_w , b_w , R_w entsprechenden *Gibbs'schen* Flächen haben für Diskussionen eine ähnliche Bedeutung (Nr. 63).

234) Vergl. *J. D. van der Waals* [e] Mai 1910, p. 78.