

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_0385

LOG Titel: 26. Die reduzierte thermische Zustandsgleichung

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

Komponente durch eigene Moleküle ersetzt wären), relativ beträchtlich kleinere Abweichungen von dem wirklichen Verhalten wie das *Dalton'sche* Gesetz aufweisen ²⁵⁰).

b) Der von Gl. (10) bestimmte Punkt T_{kx} , p_{kx} , v_{kx} im Isothermen-diagramm für Gemische, der kritische Punkt bei ungeänderter Zusammensetzung ²⁵¹) [Nr. 9b, für die Hauptzustandsgleichung mit von v und T unabhängigen a_{wx} , b_{wx} und R_{wx} werden T_{kx} , p_{kx} , v_{kx} durch Gl. (9) bestimmt mit a_{wx} , b_{wx} , R_{wx} ²⁴⁶) statt a_w , b_w , R_w], fällt im Allgemeinen in das instabile Gebiet und hat daher seine direkte experimentelle Bedeutung verloren ²⁵²). Für dessen Bedeutung für das Gesetz korrespondirender Zustände vergl. Nr. 26c.

b) Van der Waals' Gesetz der korrespondirenden Zustände.

26. Die reduzierte thermische Zustandsgleichung. a) Indem *van der Waals* ²⁵³) in Gl. (6) für einen einkomponentigen Stoff mit den kritischen Grössen p_k , T_k , v_k die durch

$$p = \frac{p}{p_k}, \quad t = \frac{T}{T_k}, \quad v = \frac{v}{v_k} \quad (17)$$

definirten ²⁵⁴), von den gewählten p , v , T -Einheiten unabhängigen Grössen: *reduzierten Druck*, *reduzierte Temperatur* und *reduziertes Volumen* einführte, erhielt er mit Gl. (9):

$$\left(p + \frac{3}{v^2} \right) (3v - 1) = 8t. \quad (18)$$

Es ergab sich seine *reduzierte Zustandsgleichung* also als unabhängig von der Natur des betreffenden Stoffes. Wenn man den Druck in Teilen des kritischen Druckes, das Volumen in Teilen des kritischen Volumens und die absolute Temperatur in Teilen der kritischen absoluten Temperatur ausdrückt, so wird nach dieser Ableitung die Zustands-

²⁵⁰) Für die weitere Diskussion vergl. *van der Waals* Fussn. 247. Vergl. auch *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 13 (1906).

²⁵¹) Kürzer: *isomignischer kritischer Punkt*. Auch wohl *kritischer Punkt für das homogene Gemisch*, von *J. P. Kuenen* [b] p. 75 *einheitlicher kritischer Punkt* genannt.

²⁵²) Eine Ausnahme vergl. *van der Waals* [a] p. 116/117. Vergl. Nr. 67b.

²⁵³) *J. D. van der Waals*. Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen der normale verzadigden-damp- en vloeistofflijnen u.s.w. Over de coefficienten van uitzetting en van samendrukking u.s.w. Amsterdam Akad. Verh. 1880. Weiter [a] p. 137.

²⁵⁴) V entspricht in reduzierten Grössen $\mathfrak{V} = V/v_k$ (vergl. Nr. 64).

Van der Waals wird zu dieser folgenreichen Substitution wohl dadurch gekommen sein, dass er die Zustände suchte, für welche die Abweichungen der verschiedenen Stoffe von seiner Zustandsgleichung Gl. (6) zu vergleichen wären, um Gesetzmässigkeiten zu zeigen (vergl. Fussn. 258).

gleichung für alle Körper dieselbe. Das den Stoffen Eigentümliche, das „Spezifische“ ist aus der reduzierten Gleichung weggefallen ²⁵⁵).

In ähnlicher Weise wie die reduzierten Werte der Zustandsgrößen p , v , T kann man auch *den reduzierten Wert* irgend einer homogen dimensionierten, einer *reduzierbaren*, Funktion derselben (oder der Differentiale und Integrale einer solchen Funktion derselben) bestimmen, indem man diese Funktion entweder aus p , v , t bildet, oder die aus p , v , T gebildete Funktion durch eine gleich dimensionierte Form von p_k , v_k , T_k teilt. Für gleiche Werte von p , v , t sind auch die reduzierten Werte von reduzierbaren Funktionen dieselben.

Zustände, für welche zwei den Zustand bestimmende reduzierte Größen (z. B. t und v , oder t und p wenn die Mehrdeutigkeit bei letzteren durch eine nähere Bestimmung gehoben ist) denselben Wert haben, nennt *van der Waals übereinstimmende* oder *korrespondierende* Zustände. Das *van der Waals'sche* Gesetz der korrespondierenden Zustände sagt aus, dass in *korrespondierenden Zuständen verschiedener Stoffe die Werte derselben reduzierten Funktionen der Zustandsgrößen gleich sind*. So z. B. bei gleichem t und v : p , $\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t}$ [*reduzierter Spannungskoeffizient*⁹⁴⁵],

$\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial t}$ [*reduzierter Ausdehnungskoeffizient*⁹⁴⁵], vergl. Nr. 86d),

— $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$ (*reduzierte Kompressibilität*, vergl. Nr. 86f).

So ergibt sich aus dem *Maxwell'schen* Kriterium in reduzierten Größen,

$$\int_{v_{\text{liq}}}^{v_{\text{vap}}} p \, dv + p_{\text{koex}} (v_{\text{liq}} - v_{\text{vap}}) = 0, \quad (19)$$

auf Gl. (18) angewendet, dass die *reduzierte Dichte des gesättigten Dampfes* (vergl. Nr. 86b), die *reduzierte Flüssigkeitsdichte* (vergl. Nr. 86b) und die *reduzierte Dampfspannung* (vergl. Nr. 84), und weiter [nach Gl. (138) Enc.

V 3, Art. *Bryan*] die *reduzierte Verdampfungswärme* $l = \frac{\lambda_{\Gamma}}{p_k v_{k\Gamma}}$ ²⁵⁶)

²⁵⁵) Vergl. Fussn. 270, und *J. D. van der Waals* [a] p. 137. Vergl. auch das von *van der Waals*, Deutsche Revue März 1904, Wetenschappelijke Bladen 1904, 2, p. 161, entworfenene Bild der verschiedenen Stoffe als verschiedener Individuen eines selben Geschlechts. Ein anderes Bild *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904).

²⁵⁶) Von *van der Waals* [a] p. 147 gegeben in der Form: $\frac{\lambda_M}{T_k} = f_5(t)$.

Hiermit gleichbedeutend die von *Darzens* ⁶⁹⁰) abgeleitete Beziehung: $\frac{\lambda_M}{T} = f_6(t)$.

für alle Stoffe dieselbe Funktion der reduzierten Temperatur sind, also

$$p_{\text{koex}} = f_1(t), \quad v_{\text{vap}} = f_2(t), \quad v_{\text{liq}} = f_3(t), \quad l = f_4(t) \quad (20)$$

$$\text{und auch } \mathfrak{M}_p = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{v_{\text{vap}}} + \frac{1}{v_{\text{liq}}} \right) \text{ angenähert} = a_d + b_d t, \quad (21)$$

sodass auch die *reduzierten Konstanten der Mittellinie* gleich sind, vergl. Gl. (11) und Nr. 85.

b) Obgleich die Zustandsgleichung (6) mit konstanten a_w , b_w und R_w , wie *van der Waals* schon betonte (vergl. Nr. 30b), der Ableitung nach nicht mehr für $v < 2b_w$ oder $v < \frac{2}{3} v_k$ gültig sein kann, und dementsprechend auch bei der Vergleichung mit der Beobachtung (vergl. Nr. 19 und Abschn. II d) ziemlich grosse Abweichungen aufgefunden wurden, fand *van der Waals* das aus derselben abgeleitete Gesetz der korrespondierenden Zustände weit ausserhalb des für die Anwendung von Gl. (6) mit konstanten a_w , b_w und R_w geeigneten Gebietes mit auffallender Annäherung bestätigt²⁵⁷⁾ (vergl. Nr. 5b). Schreiben wir für irgend einen Stoff die genauere reduzierte Zustandsgleichung, nach welcher viele Forscher gesucht haben (vergl. Abschn. II d), an Stelle von Gl. (18):

$$p = f(v, t), \quad (22)$$

so ist nach dem Korrespondenzgesetz diese Gleichung für alle²⁵⁸⁾ Stoffe mit grosser Annäherung dieselbe. Sämtliche thermischen und aus der thermischen Zustandsgleichung ableitbaren kalorischen Eigenschaften^{56) 259)} der Stoffe sind in dieser Gleichung enthalten²⁶⁰⁾. Man hat, um für irgend einen Stoff die individuellen Eigenschaften zu finden, nur mit den ihm eigenen Werten²⁶¹⁾ von T_k , p_k [oder aus diesen berechneten, wie v_k oder auch a_w und b_w nach Gl. (9)] von den nach Gl. (22) bestimmten reduzierten auf die nicht reduzierten Werte zurück zu gehen.

Wir haben gesehen (Nr. 19 und Nr. 22), dass die empirische Zu-

257) *J. D. van der Waals* [a] Kap. XII und XIII. Über die Bedeutung des Gesetzes auch *E. Mathias*, Travaux récents sur la continuité des états gazeux et liquide et sur la notion généralisée d'états correspondants, Tours (Impr. Deslis Frères) und *J. Dewar*, B. A. Report 1902, p. 29.

258) Die Abweichung von Gl. (18) ist also für alle Stoffe annähernd dieselbe (vergl. Fussn. 254). Für die Ausnahmen siehe Nr. 85.

259) Diese hängen nicht wie γ_{vA} (vergl. Nr. 54 und 57) von Änderungen in der inneren Energie der Moleküle im *Avogadro'schen* Zustand (Nr. 89a) ab.

260) „Es ist nicht ganz leicht, sich einen Begriff von, man möchte fast sagen, der Kühnheit dieser Gleichung zu machen“ (*Nernst* [c] p. 225).

261) Wie diese Grössen auf Grund von Nr. 28b aus Teilen der Zustandsfläche gefunden werden siehe Nr. 83.

standsgleichung der im fluiden Zustand vorkommenden Stoffe von der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w qualitativ oder, wie man sagen kann, in erster Annäherung gegeben wird. Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände gestattet in zweiter Annäherung für alle nicht assoziierten (Nr. 35) Stoffe die thermischen Eigenschaften vorherzusagen oder m. a. W. ihre empirische Zustandsgleichung zu geben, wenn man die empirische Zustandsgleichung für einen kennt. Die Genauigkeit, mit welcher dies geschieht, ist für viele Stoffe überraschend gross. Dies hat gemacht, dass das Korrespondenzgesetz weiterhin die Grundlage für das vergleichende Studium der verschiedenen Stoffe geworden ist.

c) Später (vergl. Nr. 33b) hat sich noch herausgestellt, dass auch die binären Gemische in vielen Fällen unter das Korrespondenzgesetz gebracht werden können, entsprechend der Tatsache, dass die Anwendung derselben Transformation, welche von Gl. (6) zu Gl. (18) führt, auf Gl. (14) mit p_{kx}, T_{kx}, v_{kx} ebenfalls Gl. (18) ergibt.

27. **Ableitung des Gesetzes der korrespondirenden Zustände aus dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit** ²⁶²). *Kamerlingh Onnes* ²⁶³) zeigte, dass die Gleichheit der reduzierten Zustandsgleichung verschiedener Stoffe mit Umgehung der Aufstellung der Zustandsgleichung selber abgeleitet werden kann auf Grund folgender Voraussetzungen:

1. die Moleküle der verschiedenen Stoffe sind gleichförmige, vollkommen harte, elastische Körper; 2. die Fernkräfte, welche sie ausüben, gehen von homologen Punkten aus und sind proportional derselben Funktion homologer Abstände von diesen; 3. die absolute Temperatur ist der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle proportional.

262) Vergl. Enc. IV 6, Art. *Stächel*, Nr. 8. Für Anwendungen dieses Prinzips auf Hydrodynamik und Aerodynamik, bei denen aber nur die Ähnlichkeit molarer, nicht molekularer Ausbreitungen in Betracht gezogen ist, siehe z. B. *Smoluchowski*, Phil. Mag. (6) 7 (1904), p. 667; *Jouguet*, J. école polytechn. sér. 2, 10ième cah. (1905), p. 79, Paris C. R. 145 (1908), p. 475, 500. Bemerket sei noch, dass es Andeutungen gibt, dass das Ähnlichkeitsprinzip auch auf den Magnetismus, sowie auf Systeme stationär sich bewegender Elektronen [*P. Weiss*, J. de phys. (4) 6 (1907), p. 661, Physik. ZS. 9 (1908), p. 358, *H. Kamerlingh Onnes* und *Alb. Perrier*, Leiden Comm. Nr. 124a (1911), *J. Becquerel* und *H. Kamerlingh Onnes*, Leiden Comm. Nr. 103 (1908), § 7, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904), p. 26 u. f.], und demgemäss auf die Zustandsgleichung der Elektronen, auszudehnen ist.

263) *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 22, [d] p. 112.