

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_0386

LOG Titel: 27. Ableitung des Gesetzes der korrespondierenden Zustände aus dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit

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

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 assoziirten (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 Ähnlichkeit²⁶²⁾. *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. *Stäckel*, 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; *Jouquet*, J. école polytechn. sér. 2, 10ième cah. (1905), p. 79, Paris C. R. 145 (1908), p. 475, 500. Bemerkt 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.

Bei Betrachtungen über die mechanische Ähnlichkeit sind korrespondirende Massen bei zwei Stoffen proportional den Molekulargewichten, korrespondirende Längen proportional homologen Abständen in den Molekülen, korrespondirende Zeiten proportional denjenigen zu setzen, in welchen je zwei Moleküle bei diesen beiden Stoffen in homologe Stellung gebracht über eine homologe Strecke einander entgegen fallen würden. Auf diesen, jedem Stoff eigenen, seinen *spezifischen, Einheiten* kann man ein absolutes Maasssystem aufbauen. Korrespondirende Werte von irgend einer Grösse für zwei Stoffe sind die, welche, jede in dem dem Stoff eigenen, dem spezifischen Maasssystem gemessen, durch denselben Zahlenwert angegeben werden. *Mechanisch korrespondirende Zustände von stationär sich bewegenden Molekülschaaren* sind solche, bei welchen gleichzahlige Schaaren geometrisch ähnlicher Moleküle in korrespondirende Räume (dem Volumen der Moleküle proportional) gebracht werden, also *geometrisch stationär ähnlich* nach Maassgabe einer einzelnen Strecke geworden sind, die Moleküle korrespondirende Kräfte ausüben, und bei denen weiter, dadurch dass die mittleren Geschwindigkeiten auf korrespondirende Werte gebracht worden sind, auch die *mechanisch stationäre Ähnlichkeit* nach Maassgabe einer einzelnen Strecke und einer einzelnen Zeilänge erreicht ist. Denken wir uns eine Schaar von n Molekülen mit dem Molekulargewicht 1, mit einer gewissen den Molekülen eigenen Fundamentallänge 1, und mit einer solchen Fundamentalzeit als Einheit gemessen, dass die Kräfte zwischen zwei Molekülen denselben die Beschleunigung 1 erteilen, wenn man sie auf einen gewissen l Mal grösseren Abstand als die Fundamentallänge gebracht hat, denken wir uns weiter diese Schaar in stationäre Bewegung von einer gegebenen mittleren lebendigen Kraft $T_{(1)}$ gebracht in einem gegebenen Raum $V_{(1)}$. Die Lösung des kinetischen Problems: den Druck zu berechnen, den diese Schaar auf die Wände ausübt, ist noch nicht gefunden, und ist gewiss nur schwer zu erhalten. Aber wäre sie als $p_{(1)} = f(V_{(1)}, T_{(1)})$ gegeben, so finden wir aus dieser unmittelbar die Lösung desselben Problems für eine Schaar mit denselben Zahlen n und l , aber bestehend aus Molekülen mit den Massen M , der Fundamentallänge L und der Fundamentalzeit Z . Wird diese Schaar in $V_{(1)}$ Raumeinheiten [L^3] bei $T_{(1)}$ Temperatureinheiten [$L^2 M Z^{-2}$] gebracht, so ist der Druck $p_{(1)}$ Druckeinheiten [$L^{-1} M Z^{-2}$] ²⁶⁴.

264) Wir deuten die auf die Grundeinheiten L, M, Z aufgebauten absoluten Einheiten mit ihren Dimensionsformeln an.

Für zwei natürliche Systeme von derselben Molekülzahl ergeben sich dementsprechend identische Zustandsgleichungen, wenn man die Volumina durch die korrespondirenden Einheiten $[L^3]$, die Temperaturen durch die korrespondirenden Einheiten $[L^2 M Z^{-2}]$, die Drucke durch die korrespondirenden Einheiten $[L^{-1} M Z^{-2}]$ misst²⁶⁵⁾.

28. Die affine Verwandtschaft der Fluidgebiete der p, V, T -Flächen für die verschiedenen Stoffe ergibt sich unmittelbar, wenn man die mechanische Ähnlichkeit der Molekülsysteme annimmt.

a) Die auf die molekulare Gewichtsmenge sich beziehenden Flächen für zwei verschiedene, durch mechanisch ähnliche Molekülsysteme darstellbare Stoffe können durch lineare Vergrösserung in der Richtung der Koordinatenachsen in einander übergeführt werden. Von diesen Veränderungen sind der Ableitung nach nur zwei unabhängig. Denn die Masseneinheiten M sind durch die Molekulargewichte, d. h. die chemische Natur der Stoffe, festgelegt, wir können zur Abänderung der Flächen also nur über L und Z (Nr. 27) verfügen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, über $[L^3]$ und $[L^2 M Z^{-2}]$, sodass, wenn eine diesen entsprechende passende Veränderung nach V und T vorgenommen ist, diejenige nach p , welche die Flächen zum Zusammenfallen bringt, gegeben ist. Entsprechende Punkte auf den p, V, T -Flächen verschiedener Stoffe, welche den Bedingungen der Ähnlichkeit unterliegen, stellen übereinstimmende oder korrespondirende Zustände dieser Stoffe dar. Umgekehrt sind aus den Koordinaten irgend zweier korrespondirender Punkte, p_1, V_1, T_1 und p_2, V_2, T_2 , welche an einer Eigenschaft, die bei der affinen Transformation ungeändert bleibt, zu erkennen sind, die Verhältniszahlen der Vergrösserung, die *Ähnlichkeitskoeffizienten*, abzuleiten, welche die Flächen zum Zusammenfallen bringen²⁶⁶⁾.

Das einfachste Beispiel²⁶⁷⁾ eines derartigen Punktes ist der kritische [auf Grund von Gl. (10)], die Ähnlichkeitskoeffizienten sind dann die Verhältnisse der kritischen Drucke, Volumina und Temperaturen, und die Zahlen, durch welche man Druck, Volumen und Temperatur zu

265) Dasselbe gilt natürlich, wenn man statt zweier korrespondirender Einheiten gleiche Vielfache derselben nimmt.

266) Nimmt man einen willkürlichen Punkt p_i, V_{Mi}, T_i der Fläche, so hat nach dieser Ableitung in den mit diesem übereinstimmenden Punkten bei allen Stoffen $\frac{p_i V_{Mi}}{T_i}$ denselben Wert.

267) *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 17, [d] p. 109.