

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_0387

LOG Titel: 28. Die affine Verwandtschaft der Fluidgebiete der p, V, T-Flächen.

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

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.

teilen hat, um die p, V, T -Flächen verschiedener Stoffe auf denselben Maassstab zu reduzieren und so zum Zusammenfallen zu bringen, sind dann der kritische Druck, das kritische Volumen und die kritische Temperatur ²⁶⁸), und korrespondirende Zustände solche mit gleichen reduzierten Zustandsgrössen ²⁶⁹). Die reduzierte Zustandsgleichung (Nr. 26b) ist also, wie das Korrespondenzgesetz aussagt, für alle den Bedingungen der Ähnlichkeit genügende Stoffe dieselbe.

Die weitgehende Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes scheint darin zu wurzeln, dass die bei dieser Ableitung zu Grunde gelegte Ähnlichkeit nach Maassgabe einer einzelnen Strecke und einer einzelnen Zeit über ein grosses Gebiet für die hier in Betracht kommenden Fragen der Wirklichkeit genügend entspricht. Jener Gültigkeit wäre dann dadurch eine Grenze gesteckt, dass neben der einen Längen- oder Zeiteinheit auch eine andere für das Problem von Bedeutung wird.

b) Die Bemerkung, dass die affine Verwandtschaft der p, V, T -Flächen mit dem Gesetz der korrespondirenden Zustände äquivalent ist, wurde später noch in verschiedener Form wieder ausgesprochen.

So zeigt *L. Natanson* ²⁷⁰), dass die Zustandsgleichungen aller dem Gesetz der korrespondirenden Zustände gehorchender Stoffe „das Spezifische verlieren werden, wenn man die Zustandsgrössen in den entsprechenden irgend zweier korrespondirender Punkte ausdrückt.“ Zu demselben Resultat kamen später *P. Curie* ²⁷¹), *Meslin* ²⁷²) und *Amagat* ²⁷³).

Meslin beweist weiter, in's Geometrische übersetzt, dass für die affine Verwandtschaft der Zustandsgleichungen genügt, dass dieselben, so lange p, v, T in nicht näher spezifizierten Einheiten ausgedrückt

268) Bei einer erweiterten Auffassung des Korrespondenzgesetzes (Nr. 38) werden statt für das ganze Gebiet gültige Ähnlichkeitskoeffizienten Ähnlichkeitsfunktionen eingeführt. Für die kritischen Reduktionsgrössen, als diesen Ähnlichkeitsfunktionen entsprechende Funktionen von v und T aufgefasst, vergl. Nr. 38b.

269) *D. Berthelot*, *J. de phys.* (4) 2 (1903), p. 186, empfiehlt für Fragen, die Energie betreffend, der Einfachheit der Formeln wegen den Punkt im $p v, p$ -Diagramm, wo die Kurve $p v = R T$ eine der $p v$ -Achse parallele Tangente hat; *Kirstine Meijer* ³³⁵) nimmt (um die Unsicherheit in der Bestimmung des kritischen Zustandes zu umgehen) den Dampf- oder den Flüssigkeitszustand, bei welchem $v_{\text{vap}} = 100 v_{\text{liq}}$.

270) *L. Natanson*. *Paris C. R.* 109 (1889), p. 890; *ZS. physik. Chem.* 9 (1892), p. 26. Das Spezifische ist in die Maasse übergegangen (vergl. Fussn. 255).

271) *P. Curie*. *Arch. d. sc. phys. et natur.* (3) 26 (1891), p. 13.

272) *G. Meslin*. *Paris C. R.* 116 (1893), p. 135.

273) *E. H. Amagat*. *Paris C. R.* 124 (1897), p. 547; *Rapp. Congr. intern. de phys.* Paris 1900, t. 1, p. 551.

sind und sich auf eine nicht näher bestimmte Gewichtsmenge beziehen, nicht mehr als *drei* individuelle Konstanten enthalten. Dass hierbei von drei Konstanten die Rede ist, sagt nicht etwas Allgemeineres aus als die unter *a* gegebene kinetische Ableitung, welche nur *zwei* individuelle Konstanten für die affine Transformation der dort betrachteten Flächen zulässt. Denn die drei individuellen Konstanten, die für willkürliche der *Meslin*'schen Bedingung genügende Flächen existieren können, sind nicht unabhängig, wenn die Flächen wirklich Zustandsgleichungen darstellen sollen, und also in dem *Avogadro*'schen Zustand (Nr. 39a) das *Avogadro*'sche Gesetz zu erfüllen haben. Durch die Beziehung $\frac{p_1 v_{M1}}{T_1} = \frac{p_2 v_{M2}}{T_2}$ bleiben bei gegebenen Stoffen nur zwei

Verhältnisse zur Verfügung, wenn man die Zustandsfläche für die molekulare Menge des einen Stoffes in die entsprechende des andern affin transformieren will. Dem entspricht das oben unter *a* angeführte Resultat, dass bei ähnlichen Systemen neben der gemeinschaftlichen reduzierten Zustandsgleichung zwei für jeden Stoff individuelle Konstanten, wie a_w und b_w von *van der Waals*, das Verhalten der verschiedenen Stoffe von gegebenem, für den *Avogadro*'schen Zustand (Nr. 39a) geltenden Molekulargewicht nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände festlegen.

29. Weitere Folgerungen aus der mechanischen Ähnlichkeit²⁷⁴⁾.

a) Die freie Oberflächenenergie ψ_σ (entsprechend der Schreibweise $\mathfrak{F}_{VT} = \psi$, vergl. Fussn. 95 und Enc. V 3, Art. *Bryan*, p. 74, abgekürzt für freie Energie der Flächeneinheit, $\mathfrak{F}_{VT\sigma}$) der Grenzschicht zwischen der Flüssigkeit und der gesättigten Dampfphase, in die sich das System der Moleküle von Nr. 27 bei seiner stationären Bewegung behufs Erreichung der meist stabilen Bewegungsart unter gewissen Bedingungen teilt, ist durch die Daten dieses mechanischen Systems bedingt. Es gehört also die freie Oberflächenenergie (= Oberflächenspannung) zu den reduzierbaren Funktionen, welche unter das Gesetz der korrespondierenden Zustände fallen. In übereinstimmenden Zuständen besteht demnach das Verhältnis^{275) 276)}:

²⁷⁴⁾ Folgerungen, welche Prozesse bei sich ändernder Temperatur oder Erscheinungen bei Gemischen betreffen, Nr. 62 und Abschn. IVb.

²⁷⁵⁾ Diese Beziehung wurde gleichzeitig von *van der Waals* [a] p. 176 und von