

## 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\_0396

**LOG Titel:** 36. Empirische reduzierte Zustandsgleichung für normale Stoffe

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

## 36. Empirische reduzierte Zustandsgleichung für normale Stoffe.

Aus Tafel I ist zu ersehen, dass die Beobachtungen sich bei den verschiedenen Stoffen mit Ausnahme von nur einigen jedesmal nur innerhalb enger (den gewöhnlichen Versuchsverhältnissen entsprechenden) Grenzen bewegen. Es sind das selbst in einem  $\log p v$ ,  $\log v$ -Diagramm die Felder, welche einerseits den wichtigsten und genauesten, andererseits den zur Ergänzung der empirischen Zustandsgleichung besonders geeigneten Beobachtungen entsprechen, angegeben <sup>354)</sup> <sup>355)</sup>.

Ungeachtet der geringen Ausdehnung des Feldes für jeden einzelnen Stoff würde man doch, wenn das Gesetz der korrespondierenden Zustände für alle normalen Stoffe streng gültig wäre,  $p = f(v, t)$ , die reduzierte Zustandsgleichung [Gl. (22)], m. a. W. den Typus des normalen Körpers, auf Grund der Beobachtungen wohl zur Darstellung bringen können. Man hätte dazu die teilweise übereinander fallenden Gebiete für Stoffe, die im gemeinschaftlichen Gebiet als normal erkannt sind, an einander zu reihen <sup>356)</sup>. Nun das Gesetz numerisch nicht exakt gilt und die systematischen Abweichungen der verschiedenen Stoffe von einander nicht bekannt sind, ist es nur möglich eine gewisse *mittlere Zustandsgleichung*

<sup>354)</sup> Das Diagramm ist mit  $v$  konstruiert, vergl. dazu Fussn. 362. Es sind dargestellt die Beobachtungen von *Regnault* ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) <sup>146)</sup>, *Andrews* ( $\text{CO}_2$ ) [a, b], *Amagat* ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) [a], *Ramsay und Young* ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ) <sup>365)</sup>, *Young* (Isopentan) [d] [für den Dampf bei niedrigen Drucken siehe *Young und Thomas*, London Proc. Phys. Soc. 13 (1895), p. 658], *Leduc* [a], *Chappuis* ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), Trav. et Mém. Bur. Intern. des Poids et Mes. t. 6 (1888), p. 1; t. 13 (1907), *Bestelmeyer und Valentiner* ( $\text{N}_2$ ), Ann. d. Phys. (4) 15 (1904), p. 61, *Rayleigh* ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ), Phil. Trans. A 204 (1905), p. 351, *Keesom* ( $\text{CO}_2$ ) [a], *Schalkwijk* ( $\text{H}_2$ ), Leiden Comm. Nr. 70 (1901), *Kamerlingh Onnes und Hyndman* ( $\text{O}_2$ ), Leiden Comm. Nr. 78 (1902), *Witkowski* ( $\text{H}_2$ ), Krakau Anz. 1905, p. 305, *Kamerlingh Onnes und Braak* ( $\text{H}_2$ ), Leiden Comm. Nr. 97a (1906), 100a (1907), *Kamerlingh Onnes* (He), [e] Nr. 102a und c (1907/08), Nr. 119, 124b (1911), *Kamerlingh Onnes und Crommelin* (A), Leiden Comm. Nr. 118b (1910), *Crommelin* (A), Leiden Comm. Nr. 115 und 118a (1910). Augenfällig ist z. B. das Bedürfnis an Beobachtungen bei hohen Drucken (vergl. Nr. 39b).

In diesem Diagramm treten einige Abweichungen vom Gesetz korrespondierender Zustände unmittelbar zum Vorschein, die erst in Nr. 38 weiter behandelt werden (vergl. Fussn. 355).

<sup>355)</sup> Es können durch andere Annahmen über die kritischen Größen (vergl. auch Nr. 38) der dargestellten Stoffe kleine Verschiebungen der Beobachtungsgebiete bedingt werden. Die Grenzlinie nach Isopentan ist gezogen, die nach He durch ——— dargestellt.

<sup>356)</sup> Vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904), p. 15.

durch Berücksichtigung möglichst vieler sorgfältiger Beobachtungen über normale Stoffe abzuleiten und in dieser Weise einen *fingirten Stoff* als mittleren Typus der normalen Stoffe aufzustellen.

In dieser Weise hat *Kamerlingh Onnes*<sup>357)</sup> das Aufstellen einer Zustandsgleichung behufs systematischer Zusammenfassung (vergl. Nr. 4) und Diskussion des Beobachtungsmaterials<sup>358)</sup> und der Abweichungen von dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände angefasst.

Ausgehend von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung (Nr. 18a und Nr. 30b) denkt derselbe sich  $p$  nach Potenzen von  $\frac{1}{v}$  und  $\frac{1}{T}$  entwickelt. Die Glieder der unendlichen Reihe werden zusammengezogen zu einem nur innerhalb des Gebietes der Beobachtungen giltigen Polynom<sup>359)</sup>:

$$pv = A \left\{ 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^4} + \frac{F}{v^5} \right\}, \quad (31)$$

welches so gewählt ist, dass die Koeffizienten sich über den grössten Teil des von den Beobachtungen umfassten Temperaturgebietes mit genügender Sicherheit bestimmen lassen<sup>360)</sup>. Die Koeffizienten  $A, B, \dots$  werden *Virialkoeffizienten* (vergl. Nr. 18a) genannt und als Polynome nach  $T$  dargestellt<sup>361)</sup>; dabei ist (vergl. Nr. 18a), wenn durch geeignete

357) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 71, 74 (1901).

358) Auch die theoretischen Zustandsgleichungen können behufs Vergleichung mit den Beobachtungen in diese Form gebracht werden. Vergl. die ersten Koeffizienten der Entwicklung der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten Koeffizienten Nr. 44a.

359) Wird  $v$  zu  $v_{\odot}$  spezialisirt (Einh. b), so werden dementsprechend die von den Einheiten abhängigen Grössen (vergl. Fussn. 175)  $A$  zu  $A_{\odot}$ ,  $B$  zu  $B_{\odot}$ , u.s.w.

Wegen des Abbrechens der Reihe in Gl. (31) werden die Virialkoeffizienten  $B, C, \dots$  sich unterscheiden von den entsprechenden Koeffizienten in der unendlichen Reihe (vergl. Fussn. 358 und 360).

360) Die Koeffizienten können (auch mit kleinsten Quadraten berechnet) nur eine angenäherte Darstellung für ganz bestimmte Beobachtungen geben. Die getroffene Wahl entspricht einigermaßen der Genauigkeit und dem Umfang des vorliegenden Beobachtungsmaterials.

Die Bezeichnungen sind hier etwas andere als in den unter Fussn. 357 angeführten Abhandlungen; dies ist besonders zu berücksichtigen bei den Zahlenwerten in Gl. (37). Es entsprechen diese den in den Leiden Comm. mit VII, 1 angedeuteten Koeffizienten.

361) Es sollen also in die Koeffizienten dieser Polynome die Koeffizienten aller empirischen Formeln für Ausdehnungskoeffizienten, Dampfspannungen, Dichten von gesättigtem Dampf und Flüssigkeit, Unterschiede der verschiedenen spezifischen Wärmen, latente Wärmen u. s. w. enthalten sein.

Experimente festgestellt worden ist, dass die *Avogadro*skaala (Nr. 82a) mit der *Kelvin*skaala zusammenfällt, was wir (vergl. Nr. 82a) voraussetzen werden,

$$A = RT \quad (32)$$

zu setzen.

Mit

$$K_4 = \frac{RT_k}{p_k v_k}, \quad (33)$$

vergl. Nr. 41, wird die reduzierte Zustandsgleichung:

$$p \frac{v}{K_4} = t \left\{ 1 + \mathfrak{B} \frac{K_4}{v} + \mathfrak{C} \frac{K_4^2}{v^2} + \mathfrak{D} \frac{K_4^4}{v^4} + \mathfrak{E} \frac{K_4^6}{v^6} + \mathfrak{F} \frac{K_4^8}{v^8} \right\}, \quad (34)$$

wo  $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \dots$ , die *reduzierten Virialkoeffizienten* <sup>362)</sup>, nach dem Muster

$$\mathfrak{B} = b_1 + \frac{b_2}{t} + \frac{b_3}{t^2} + \frac{b_4}{t^4} + \frac{b_5}{t^6} \quad (35)$$

und

$$\mathfrak{B} = \frac{p_k}{R T_k} B, \quad \mathfrak{C} = \frac{p_k^2}{R^2 T_k^2} C, \quad \text{u. s. w.} \quad (36)$$

gebildet sind <sup>363)</sup>. Eine Darstellungsform <sup>364)</sup>, welche sich bei den Beobachtungen von *Amagat* [a] über  $H_2, O_2, N_2, C_4 H_{10} O$ , von *Ramsay* und *Young* <sup>365)</sup> über  $C_4 H_{10} O$  und von *Young* [d] über Isopentan möglichst anschliesst <sup>366)</sup>, hat die Koeffizienten <sup>367)</sup>

362) Diese sind nicht von den Einheiten abhängig (vergl. Fussn. 359). Die Einführung von  $K_4$  in Gl. (34) hat den Zweck, die Beziehungen (36) unabhängig von der experimentell gegenüber  $p_k$  und  $T_k$  weniger verlässlichen Bestimmung von  $v_k$  zu machen. Für die Vergleichung von zwei Stoffen empfiehlt sich also auch das  $\log p K_4^{-1} v$ ,  $\log K_4^{-1} v$ -Diagramm (vergl. Fussn. 354). Für  $K_4$  wird in dieser Gl. die mit  $v_{kd}$  berechnete  $K_{4d}$  (vergl. Nr. 50b und Fussn. 453) benutzt.

363) Anwendungen dieser Gl.: Einh. c, Nr. 83b, d, 42d, Fussn. 574, 635 und 646, Nr. 66c, 76, 77, 78, 79, 81, 82, 90c.

364) Zur Ableitung dieser Polynome aus den Isothermenbestimmungen werden zunächst für jede Isotherme an sich *individuelle Virialkoeffizienten* berechnet, diese sodann reduziert, für die verschiedenen in Betracht gezogenen Stoffe aneinandergereiht und zuletzt zu Temperaturpolynomen ausgeglichen.

365) *W. Ramsay* und *S. Young*. London Phil. Trans. A 178 (1887), p. 57.

366) Der Wert der Koeffizienten hängt ab von der Wahl der Stoffe und der Verteilung der Beobachtungen (vergl. weiter im Text).

367) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 19 (1908), p. 18. Individuelle Virialkoeffizienten (vergl. Fussn. 364 und 360) für  $H_2$ ; *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 100a und b (1907), für He: *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102a (1907), für A: *H. Kamerlingh Onnes* und *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 118b (1910).

	1	2	3	4	5	
$10^3$ b	117,796	— 228,038	— 172,891	— 72,765	— 3,1718	(37)
$10^4$ c	135,580	— 135,788	295,908	160,949	51,1090	
$10^5$ d	66,0235	— 19,9678	— 137,1572	55,8508	— 27,1218	
$10^7$ e	— 179,9908	648,5830	— 490,6830	97,9402	4,58195	
$10^9$ f	142,3482	— 547,2487	508,5362	— 127,7356	12,21046	

Es ist wahrscheinlich, dass die Temperaturpolynome systematisch durch die Reihenfolge der gewählten Substanzen beeinflusst werden (ähulich wie wenn man eine Kurve an Stelle einer Folge verschieden geneigter Geraden stellen würde). Doch sind dieselben vorläufig als die beste Darstellung der *mittleren empirischen reduzierten Zustandsgleichung* zu betrachten.

Bildet man derartige Formeln, welche nicht einen möglichst guten mittleren Anschluss an verschiedene Stoffe haben, sondern möglichst gut für das Beobachtungsgebiet eines einzelnen Stoffes sich diesem Stoff selbst und im weiteren Gebiet möglichst sich der mittleren Zustandsgleichung anschliessen, so findet man *spezielle empirische reduzierte Zustandsgleichungen*<sup>368</sup>), deren Differenz für normale Stoffe die Abweichungen von der Korrespondenz systematisch, wenn auch empirisch, darstellen.

Einen Übergang von den mittleren zu den speziellen bilden die *mittleren empirischen Zustandsgleichungen für spezielle Klassen*, z. B. die mittlere empirische reduzierte Zustandsgleichung für die einatomigen Stoffe<sup>369</sup>).

Insofern die Stoffe sich für die Bestimmung der aufeinanderfolgenden Koeffizienten nach den kritischen Temperaturen ordnen, nach welchen wieder systematische Unterschiede der Stoffe vorzukommen scheinen (Nr. 34c), wird der Einfluss des Umstandes, dass verschiedene Stoffe sich am Aufbau der mittleren reduzierten Zustandsgleichung (sei es der allgemeinen oder der einer Klasse) beteiligen, deutlich hervortreten und

368) H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 74 (1901) für  $\text{CO}_2$  (neuerdings angewendet von Worthing, Fussn. 637, Nr. 89a und d, Fussn. 1123). Für  $\text{H}_2$ : H. Kamerlingh Onnes, siehe J. P. Dalton, Leiden Comm. Nr. 109a (1909), p. 9. Die speziellen empirischen Zustandsgleichungen sind angewiesen für die thermodynamische Umrechnung (Nr. 54a). Für die Vergleichung verschiedener Beobachtungsreihen mit einander genügt öfters schon die mittlere empirische Zustandsgleichung. Vergl. Fussn. 363.

369) H. Kamerlingh Onnes und C. A. Crommelin. Leiden Comm. Nr. 120a (1911). Es wird da auch gezeigt, wie man die Stoffe durch Vergleichung der Abweichungen der experimentellen Isothermen von Gl. (37) mit einander vergleichen kann. Vergl. auch Fussn. 920.

berührt (es ist hier selbstverständlich nur von angenäherter Berührung die Rede) jede spezielle Zustandsgleichung die mittlere nur in einem bestimmten Gebiet. Es ist die mittlere Zustandsgleichung dann gewissermassen die Umhüllende der reduzierten speziellen Zustandsgleichungen <sup>370</sup>).

37. Kriterien für die Ähnlichkeit und für die Assoziation. a) So lange man sich auf den Standpunkt stellen konnte <sup>371</sup>), dass die grösseren Abweichungen der Stoffe von dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände auf Rechnung der Assoziation (Nr. 35), die kleineren auf Rechnung restirender Ungleichheiten der Moleküle (vergl. Nr. 34d) zu setzen sind <sup>372</sup>), konnte man die Kriterien für die Abweichung von der Ähnlichkeit zugleich als solche für die Assoziation betrachten. Die neben der Assoziation in Nr. 34d angeführten Umstände können aber, wie besonders für Stoffe mit tiefer kritischer Temperatur der Fall zu sein scheint, Abweichungen von derselben Grösse als die Assoziation zu Folge haben. Es müsste also, bevor ein Kriterium für die Assoziation angewandt wird, ausgemacht werden, ob dasselbe eindeutig auf diesen Prozess hinweist. Vor der Hand scheint es nicht möglich, dieses von irgend einem der Kriterien, welche als solche aufgestellt sind, auszusagen (vergl. weiter d).

Die Kriterien für die Ähnlichkeit sind der Vergleichen der Zustandsgleichungen nach Gl. (22) oder den Beziehungen (20) und (21) in Nr. 26, sowie (23) und (24) in Nr. 29 zu entnehmen.

b) Urteilt man nach der Grösse der Abweichungen, so ist die innere Reibung wohl das schärfste Kriterium, um über die Ähnlichkeit verschiedener Stoffe zu urteilen <sup>373</sup>). Man darf erwarten, dass es auch über einen der Gründe der Abweichung Aufklärung geben kann, denn Formunterschiede der Moleküle werden sich für die innere Reibung in gewissen Zustandsgebieten stark bemerkbar machen.

---

370) Hier leuchtet ein, wie erwünscht die Untersuchung der Zustandsgleichung desselben Stoffes über ein so grosses Gebiet der reduzierten Temperaturen und Drucke ist, wie das durch die Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums (Nr. 20c, d) möglich geworden ist [vergl. Nr. 21f und weiter *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904)].

371) Vergl. *J. D. van der Waals*, Deutsche Revue, März 1904, Wetenschappelijke Bladen 1904, 2, p. 161.

372) Vergl. auch Fussn. 255.

373) Siehe über die verschiedenen Weisen, in der dieses geschehen ist, Fussn. 278. Dieses Kriterium zeigt aber Abweichung, wo sonst gute Übereinstimmung besteht, sodass die Bildung der Mittelwerte für *L* und *Z* bei den Vorgängen der inneren Reibung in ganz anderer Weise als bei den thermischen Vorgängen zu Stande kommt. Vergl. *M. v. Smoluchowski*, Kosmos 35 (1910), p. 549.