

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_0401

LOG Titel: 40. Darstellung von bw als Volumfunktion durch Berechnungen über die Stoßfunktion harter Kugeln. 1e
Modifikation von bw

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

gleichung achtet ⁴²⁵), noch bei weiterer Analyse geeignet ist, zu entscheiden, sind weitere Versuche bei sehr hohen Drucken äusserst wichtig. Wir erachten es als wahrscheinlich, dass das Bild ungefähr richtig bleibt bis zu der Grenze, auf welche der auf ein Gas ausgeübte Druck steigen kann, bevor das mutmassliche Zusammenfliessen des druckausübenden Stoffes mit dem Gas zu einer einzigen Phase (vergl. Abschn. **IVb** und Nr. **75**) stattfindet. In wie weit über dieser Grenze das Bild noch richtig bleibt, lässt sich kaum schätzen, und ob bei Drucken, wie dieselben von der allgemeinen Gravitation innerhalb kosmisch ausgedehnter Massen hervorgerufen werden können, die Atome die *van der Waals'schen* Raumerfüllungen beibehalten ⁴²⁶) oder ob dieselben, wie bei den aus elektrischen Quanten aufgebauten (Nr. **32**) ⁴²⁷) denkbar wäre, einander durchdringen oder zu einem kleinen, vielleicht der gewöhnlichen Raumerfüllung gegenüber sogar sehr kleinen ⁴²⁸) Volumen zusammenfallen, bleibt unentschieden.

Innerhalb der Grenze unserer Experimente ist aber zunächst die Annahme eines Limitvolumens von der Art des Limitvolumens des festen Zustandes bei sehr tiefen Temperaturen auch für alle Temperaturen recht geeignet.

40. Darstellung von b_w als Volumfunktion durch Berechnungen über die Stossfunktion harter Kugeln. 1^o Modifikation von b_w . a) Mit der Besprechung derjenigen Klasse von Untersuchungen, welche in enger Anknüpfung an kinetische Vorstellungen bei Festhaltung an den *van der Waals'schen* Grundanschauungen ⁴²⁹) eine genauere Darstellung der Stossfunktion oder der Quasiverkleinerung der kugelför-

⁴²⁵) Für Durchquerung durch Elektronen vergl. Nr. **32a**. Bei der Durchquerung durch α -Strahl-partikel dringt ein Atom in das durchquerte ein (vergl. Fussn. 310).

⁴²⁶) Die wichtigen Beziehungen dieser Atomvolumina, sowie der aus diesen abgeleiteten Limitvolumina der Moleküle $b_{w\text{lim}}$ (vergl. Nr. **43**) zu den optischen (und dielektrischen) Konstanten (vergl. Fussn. 337) fallen ausserhalb des Rahmens dieses Artikels.

⁴²⁷) Besonders wenn man die Raumerfüllung (vergl. Nr. **32a**) der stabilen Bewegung von Teilchen zuschreibt, die in Bahnen von grossen Dimensionen in Vergleich zu den ihrigen kreisen (vergl. auch Fussn. 425).

⁴²⁸) Die nähere Erörterung gehört zu der Elektronentheorie (wegen der Frage nach dem Eigenvolumen der Elektronen vergl. Enc. V **14**, Art. *Lorentz*, Nr. **24**, vergl. auch Fussn. 315).

⁴²⁹) Im Jahre 1891 ist ausführlich die Form der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung angegriffen von *Tait*, *Nature* **44**, p. 546, 627; **45**, p. 199, und verteidigt von *Rayleigh*, *Nature* **44**, p. 498, 597; **45**, p. 80 und *Korteweg*, *Nature* **45**, p. 152, 277.

migen Moleküle bezweckt, machten wir Nr. 30 einen Anfang. Der Charakter des dort eingeführten Verhältnisses k_s (vergl. Nr. 30b) kann z. B. ausgedrückt werden, indem man ⁴³⁰⁾ in empirischer Weise $k_s = 1 - \theta_L e^{-\alpha_L \frac{v}{b_{WA}}}$ setzt ⁴³¹⁾, wodurch eine Zustandsgleichung entsteht, die geeignet ist, eine individuelle Isotherme darzustellen ⁴³²⁾. Die Berechnungen der k_s bestimmenden Stossfunktion Φ_s oder der *Stosskoeffizienten* Φ_{s1} , Φ_{s2} , Φ_{s3} in Gl. (25), und der Quasiverkleinerungskoeffizienten b_{w1} , b_{w2} in Gl. (29), sind für die Kugel wirklich ausgeführt ⁴³³⁾. Es ist dabei die Abweichung erster Ordnung (Φ_{s2} bzw. b_{w1}) vom meisten Interesse (vergl. Nr. 52), während Φ_{s1} , der Definition von b_{WA} entsprechend, immer = 1 ist. Zuerst hat *Jäger* ⁴³⁴⁾ die Möglichkeit des gleichzeitigen Zusammentreffens dreier Moleküle in Rechnung gebracht, derselbe fand $\Phi_{s2} = \frac{5}{8}$. Zu demselben Resultat kam *Boltzmann* ⁴³⁵⁾ bei strenger Anwendung der Virialgleichung auf harte Moleküle (Nr. 30b). *Van der Waals* ⁴³⁶⁾ berechnete den für

430) Diesen Ansatz machte *Kamerlingh Onnes*, siehe *J. J. van Laar* [b].

431) θ_L , α_L und b_{WA} sind hier als Funktionen der reduzierten Temperatur aufzufassen. Bemerkte sei, dass für CO_2 bei 40°C : $\theta_L = 0,9$, $\alpha_L = 1$, für H_2 bei 0°C : $\theta_L = 1,0$, $\alpha_L = 1,5$. Es war auszudrücken, dass ungefähr $b_{w \text{ lim}} = 1/3 b_{WA}$ (vergl. Nr. 39b).

432) Dieselbe wurde von *van Laar* [b] geprüft. Die Prüfung geschah bei CO_2 und H_2 je nur für eine Temperatur. Zu bemerken ist, dass bei den hier erwähnten nicht publizierten Berechnungen von *Kamerlingh Onnes*, um genauen Anschluss an die Beobachtungen zu bekommen, a_w in der *Clausius'schen* Weise (Nr. 48e) abgeändert und auch noch das *Clausius'sche* β_C (Nr. 48e) gleich einer Temperaturfunktion gesetzt wurde. Die Form der Gleichung wird dann so kompliziert und enthält so viele Konstanten, dass die in Nr. 36 aufgestellte derselben bei weitem vorzuziehen ist.

433) b_{WA} ist für harte Kugeln immer (vergl. Nr. 18a) das 4 fache des Volumens, welches die Moleküle ausfüllen. *O. E. Meyer*, *Kinetische Theorie der Gase*, Breslau 1877, p. 229, der $b_{WA} = 4 \sqrt{2}$ Vol. des Molek. ableitete [diese Beziehung wurde auch von *Heilborn*, *Ann. chim. phys.* (6) 27 (1892), p. 352 befürwortet], nahm dies nach der Widerlegung *van der Waals' Arch. Néerl.* 12 (1877), p. 200 zurück. Der Meinung von *Guye*, *Arch. d. sc. phys. et natur.* (3) 31 (1894), p. 179, und *Young*, *Trans. Chem. Soc.* 1897, p. 452; *Rep. Brit. Ass.* 1898, p. 833, dass Einführung dieses Wertes in die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w , einen den Beobachtungen mehr entsprechenden kritischen Virialquotienten (Nr. 41) ergeben würde, ist nicht beizupflichten.

434) *G. Jäger*. *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 105 (1896), p. 15, 97.

435) *L. Boltzmann*. *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 105 (1896), p. 695 = *Wiss. Abh.* 3, p. 547, und [b] p. 152. Vergl. auch *Enc. V 8*, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 29. Die weiter im Text erwähnte Abhängigkeit von T bei der Annahme zentraler abstoßender Kräfte $f(r)$ insbesondere in der zuerst zitierten Arbeit p. 698 und [b] p. 157. Letzteres Problem gehört eigentlich zur statistischen Mechanik, vergl. Nr. 46a.

436) *J. D. van der Waals* [e] Okt. 1896, p. 150; [a] p. 65.

ein hartes kugelförmiges Molekül bei seiner Bewegung zwischen eben solchen Molekülen verfügbaren Raum in zweiter Annäherung auf $v - 2 \left(b_{wA} - \frac{17}{32} \frac{b_{wA}^2}{v} \right)$. Boltzmann ⁴³⁷⁾ leitete hieraus das Jäger'sche Resultat ab. Auch van der Waals Jr. ⁴³⁸⁾ kam hierzu auf anderem Wege ⁴³⁹⁾.

Bei der Annahme zentraler abstossender Kräfte $f(r) = Kr^{-5}$ statt harter Kugeln wurde b_{wA} von Boltzmann abhängig von der Temperatur (vergl. Nr. 42) gefunden ⁴³⁵⁾.

b) Den ersten Ansatz, welcher zur Berechnung des zweiten Koeffizienten Φ_{s3} oder b_{w2} für harte Kugeln bei Beschränkung der Attraktionskräfte auf einen Kohäsionsdruck führte, hat van der Waals ⁴⁴⁰⁾ gegeben. Van Laar ⁴⁴¹⁾ berechnete dazu das Volumen, welches gleichzeitig den Abstandssphären (Enc. V 8, Art. Boltzmann und Nabl, Nr. 16) von drei Molekülen angehört, auf $2 \beta_L \frac{b_{wA}^3}{v^2}$, mit $\beta_L = 0,0958$. Boltzmann ⁴³⁷⁾ fand weiter :

$$\Phi_{s2} = \frac{5}{8} \Phi_{s3} = \frac{1283}{8960} + \frac{3 \beta_L}{2} = 0,2868, \quad (44)$$

$$b_{w1} = -\frac{3}{8}, \quad b_{w2} = -\frac{957}{8960} + \frac{3 \beta_L}{2} = 0,0369.$$

Der Wert von Φ_{s3} wurde von Happel ⁴⁴²⁾ nach anderer Methode geprüft.

Eine halb empirische Vorstellung, die sich in den ersten Gliedern der Entwicklung dem theoretischen Wert anschliesst, wurde in verschiedener Weise gegeben.

So gab van der Waals [a] p. 180 als Stossfunktion :

$$\Phi_s = \frac{1 + k_w \frac{b_{wA}}{v}}{1 - (1 - k_w) \frac{b_{wA}}{v}}, \quad (45)$$

437) L. Boltzmann. Amsterdam Akad. Versl. März 1899, p. 477 = Wiss. Abh. 3, p. 658. Vergl. auch J. D. van der Waals [e] Apr. 1899, p. 537.

438) J. D. van der Waals Jr. Amsterdam Akad. Versl. Febr. 1903, p. 640.

439) Für binäre Gemische vergl. Fussn. 244.

440) J. D. van der Waals [e] Okt. 1898, p. 160.

441) J. J. van Laar. Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1899, p. 350; in extenso [a]. J. Nabl, Wien Sitz.-Ber. [2a] 120 (1911), p. 851, hat eine unabhängige Nachprüfung dieser schwierigen Rechnung angefangen.

442) H. Happel. Habilitationsschrift Tübingen (Leipzig) 1906 = Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 342.

welche Formel $\phi_{s1} = 1$ und $v_{lim} = (1 - k_w) b_{wA}$ gibt. Brechen wir die Entwicklung von ϕ_s mit ϕ_{s2} ab, so entspricht $\phi_{s2} = \frac{5}{8}$ dem Wert $k_w = \frac{3}{8}$ und wäre mit dieser Annäherung für k_w : $v_{lim} = \frac{5}{8} b_{wA}$, während bei kubischer Anordnung $v_{lim} = 0,477 b_{wA}$, bei dichtstmöglicher Annäherung mit Aufhebung der Bewegung (Nr. 39b) $v_{lim} = 0,338 b_{wA}$.

Geht man von Kugelmolekülen auf solche verschiedener Form über, so darf angenommen werden, dass k_w verschieden ausfallen wird, sodass sich durch Differenzen der Molekülformen Abweichungen von der Korrespondenz (vergl. Nr. 38) schon auf Grund der Quasiverkleinerung bei Annahme eines Kohäsionsdruckes erklären lassen.

Um dem Werte von b_{w1} aus Gl. (44) zu genügen und den Wert $v_{lim} = \frac{1}{3} b_{wA}$ (nahezu gleich dem oben erörterten $0,338 b_{wA}$) zu bekommen, setzt *Boltzmann* [b] p. 153

$$\phi_s = \frac{1 + \frac{2}{3} \frac{b_{wA}}{v} + \frac{7}{24} \frac{b_{wA}^2}{v^2}}{1 - \frac{1}{3} \frac{b_{wA}}{v}}; \quad (46)$$

weiter, indem nicht an dem Wert von b_{w1} festgehalten wird, einfacher zusammen mit *Mache* ⁴⁴³) die vorher schon erwähnte Form von *van der Waals* Gl. (45) mit $k_w = \frac{2}{3}$. *Kohnstamm* ⁴⁴⁴) schreibt

$$\phi_s = 1 + \frac{b_{wA}}{v} \cdot \frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b_{wA}}{v} + \dots}{1 - 2 \frac{b_{wA}}{v} + \frac{17}{16} \frac{b_{wA}^2}{v^2} + \dots}, \quad (47)$$

indem er die Verminderung der Weglänge durch das Volumen der Moleküle und den Einfluss der gleichzeitigen Begegnung mehrerer Moleküle auf derselben nach *Clausius* ⁴⁴⁵) berechnet. Die Koeffizienten von Zähler und Nenner hält derselbe für mehr konvergent als die Stosskoeffizienten.

⁴⁴³) *Boltzmann* und *Mache*. Ann. Phys. Chem. 68 (1899), p. 350 = *Boltzmann* Wiss. Abh. 3, p. 651.

⁴⁴⁴) *Ph. Kohnstamm*. Amsterdam Akad. Versl. April 1904, p. 948. Die Gleichung führt auf ein Limitvolumen [ebenso wie Gl. (45), (46)], J. chim. phys. 3 (1905), p. 706, vergl. Nr. 39c.

⁴⁴⁵) *R. Clausius*. Die kinetische Theorie der Gase. 2te Aufl., Braunschweig 1889–91, p. 60.

c) Das Zutreffen der Gl. (26) in gewissen Fällen kann man in der Weise deuten, dass die Annahmen kraftloser harter Moleküle und eines *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes in dem Gebiet, wo diese Formel gilt, den Tatsachen im grossen und ganzen entsprechen. Es können aber auch die Folgen der zwei Abweichungen von der Wirklichkeit, welche in diesen Annahmen enthalten sind, einander in dem betrachteten Gebiet nahezu aufheben. Wir wollen einen Fall anführen, in dem das Zutreffen von Gl. (26) wohl in letztgenannter Weise zu erklären sein wird.

*Brinkman*⁴⁴⁶) konnte durch Anwendung der Gl. (26) mit (29) bis zu b_{w3} für Luft bei 15°,7 C, *van Rij*⁴⁴⁷) für O₂ und H₂ bei 0° bis 200° C, ziemlich gute Übereinstimmung mit den *Amagat'schen* Beobachtungen erlangen. Dabei wurde für b_{w1} gute Übereinstimmung mit (44) gefunden, nicht aber für b_{w2} und b_{w3} . Man könnte nun einerseits diese Abweichung der nichtkugelförmigen Gestalt der Moleküle (vergl. b) zuschreiben⁴⁴⁸), und, indem man weiter von der Abweichung von der Kugelform absieht, andererseits die Übereinstimmung von b_{w1} als Beweis für die obige Deutung ansehen wollen. Dieser verliert aber sein Gewicht, wenn man darauf achtet, dass, wie aus Nr. 41 und Nr. 42 hervorgeht, die Quasiverkleinerung, wenn auch in dem betrachteten Gebiet am wichtigsten, doch nicht allein in Betracht kommt⁴⁴⁹)⁴⁵⁰).

41. Der kritische Virialquotient, der kritische Spannungs- und der kritische Dampfspannungsquotient⁴⁵¹). a) Mit den in Nr. 40 angegebenen Abänderungen hat man besonders auch gehofft, den sehr auffallenden quantitativen Unterschied des aus der *van der Waals'schen* Haupt-

446) C. H. *Brinkman*. Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1904, p. 758.

447) G. *van Rij*. Diss. Amsterdam 1908.

448) Auch für diese Frage ist die experimentelle Untersuchung einatomiger Gase sehr wichtig, vergl. Fussn. 353. Vergl. weiter H. *Kamerlingh Onnes* und C. A. *Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 118b (1910), 120a und 121b (1911).

449) Vergl. J. D. *van der Waals* [e] Sept. 1905, p. 252.

450) Dasselbe wäre besonders nach Nr. 45a zu bemerken zu dem Ergebnis von *Happel*⁴⁴²), der wenigstens für $t > 0,8$ die Dampfspannungskurve des Argons von *Ramsay* und *Travers*, London Phil. Trans. A 197 (1900), p. 47, mit ϕ_{s2} und ϕ_{s3} nach Gl. (44) in Übereinstimmung fand. Vergl. C. A. *Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 115 (1910).

451) Das Verhältnis T_k/p_k , *Dewar* Phil. Mag. (5) 18 (1884), p. 210, wird von *Guye*³⁸⁷) *kritischer Koeffizient* genannt. Über dessen Beziehung zur Molekularrefraktion siehe Fussn. 337; dessen Beziehungen zu den Atomen zuzuschreibenden Parametern fallen ausserhalb des Rahmens dieses Artikels.