

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_0402

LOG Titel: 41. Der kritische Virialquotient, der kritische Spannungs- und der kritische Dampfspannungsquotient

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

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.

zustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w für den *kritischen Virialquotienten* (vergl. Nr. 36)

$$K_4 = \frac{R_{wA} T_k}{p_k v_k}$$

folgenden Wertes $\frac{8}{3}$ oder 2,67 mit dem aus den Beobachtungen folgenden, nicht für alle Stoffe gleichen⁴⁵²), aber doch immer höheren Wert, für CO₂ z. B. 3,61⁴⁵³), zu berichtigen⁴⁵⁴). Die durch Rechnung (von Jäger, Boltzmann, Nr. 40) gefundenen Glieder in Φ_s können aber, bei der Annahme, dass auch die weiteren Stosskoeffizienten in der Entwicklung Gl. (25) alle positiv sind, unter Beibehaltung von $\frac{a_w}{v^2}$, wie Dieterici⁴⁵⁵) gezeigt hat, den kritischen Virialquotienten höchstens auf 3 bringen⁴⁵⁶). Van der Waals⁴⁵⁷) zeigte zwar, dass $k_w < 1$ in Gl. (45) auf kleinere Werte von v_k führt als $k_w = 1$ und später⁴⁵⁸), indem er von Gl. (29) ausging, dass der Boltzmann'sche Wert für b_{w1} bei Weglassung der höheren Glieder für normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur (vergl. Fussn. 404) die richtige Zahl für K_4 liefert (vergl. Fussn. 559). Ebenso dass damit in roher Annäherung Übereinstimmung erhalten wird für K_1 , K_2 und K_3 ²⁸⁴), wenn der Fundamentalzustand²⁸⁴) im Avogadro'schen Zustand genommen wird⁴⁵⁹). Es ergibt sich dann aber ein zu

452) P. Walden, ZS. physik. Chem. 66 (1909), p. 385, findet für nicht assoziierte Stoffe $p_k v_{kdM}/T_k = 53,5/\log T_k + 0,004 T_k$ (wegen v_{kd} vergl. Nr. 50b), was der Nr. 34c behandelten Aneinanderreihung der Stoffe nach den kritischen Temperaturen unterzuordnen ist.

453) Nach den Versuchen von Amagat [a]. v_k ist hier mittels des Gesetzes des geradlinigen Diameters (Nr. 85) berechnet (vergl. Nr. 50 und Fussn. 576). W. H. Keesom [a] findet aus seinen Messungen über die experimentelle Zustandsgleichung des CO₂ mit v_k mittels des geradlinigen Diameters: $K_{4d} = 3,65$, wenn aber v_k durch die Beziehung $K_3 = K_6$ bei $T = T_k$ bestimmt wird (vergl. weiter im Text und Nr. 50b): $K_{4s} = 3,45$ ([a] p. 56), die mittlere reduzierte Zustandsgleichung (37) liefert $K_4 = 3,34$.

454) Vergl. J. J. van Laar [b].

455) C. Dieterici. Ann. Phys. Chem. 69 (1899), p. 685. H. Happel, Ann. d. Phys. (4) 13 (1904), p. 340.

456) Es ist dies in Übereinstimmung mit D. Berthelot [a] p. 442, der fand, dass Gl. (26) mit (44) die kritische Isotherme für $p < p_k$ nicht besser, für $p > p_k$ sogar schlechter darstellt als die Gleichung mit $\Phi_{s2} = \Phi_{s3} = 0$.

457) J. D. van der Waals [a] p. 181.

458) J. D. van der Waals, Boltzmann-Festschrift, 1904, p. 305.

459) Dabei ist merkwürdig, dass K_2 und K_3 , in dieser Weise berechnet, annähernd gleich den in Gl. (9) angegebenen Werten bleiben, vergl. J. D. van der Waals [e] Mai 1910, wo dagegen für K_1 der Wert 2,17 abgeleitet wird (vergl. Fussn. 499). Vergl. auch J. D. van der Waals [e] März 1911.

hoher Wert für den *kritischen Spannungsquotienten* ⁴⁶⁰⁾

$$K_5 = \left[\frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]_k. \quad (48)$$

Planck ⁴⁶¹⁾ zeigte, dass dieser Wert auf thermodynamischen Gründen = dem *kritischen Dampfspannungsquotienten*

$$K_6 = \left(\frac{T}{p} \frac{d p_{\text{koeex}}}{dT} \right)_k \quad (49)$$

sein muss. Letzterer wird ziemlich scharf von den Beobachtungen (vergl. Nr. 83) für verschiedene normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur ⁴⁶²⁾ (vergl. *b*) gegeben zu 6,7, während der oben erwähnte *Boltzmann'sche* Wert für b_{w1} bei Nullsetzung der weiteren Quasiverkleinerungskoeffizienten auf 8 führt ⁴⁵⁸⁾. Die Berücksichtigung des *Boltzmann'schen* Wertes für b_{w2} hebt die Schwierigkeit nicht ⁴⁵⁸⁾. Andererseits gibt die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w für K_5 und K_6 den viel zu niedrigen Wert 4.

Aus dem Studium des Wertes, welchen man $\left(\frac{\partial^2 b_w}{\partial v^2} \right)_k$ zuzuschreiben hat, wenn man mit unveränderlichen a_w und R_w die experimentellen Werte von K_6 und K_4 erhalten will, vergl. Fussn. 499, zog *van der Waals* neuerdings ⁴⁶³⁾ den Schluss dass bei T_k von dem

⁴⁶⁰⁾ Nach *C. Dieterici*, Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 144, ergeben die Beobachtungen die Beziehung $K_{5d} = 2 K_{4d}$; *J. E. Mills*, J. phys. chem. 9 (1905), p. 406, findet dieselbe in Übereinstimmung mit einer *Crompton'schen* Beziehung für die Verdampfungswärme (Fussn. 1050). Vergl. Fussn. 464 und 1062.

Die Versuche, welche in erster Reihe die Aufhebung der Abweichung des aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w folgenden Wertes für K_5 und K_6 von dem experimentellen beabsichtigen, gehen nicht wie die in dieser Nr. behandelten auf K_4 gerichteten Versuche von den Vorstellungen des *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes und harter Moleküle aus (vergl. Nr. 48e und 43).

⁴⁶¹⁾ *M. Planck*. Ann. Phys. Chem. 15 (1882), p. 457. *Van der Waals*, siehe Leiden Comm. Nr. 75 (1901), p. 8, leitete dies ab aus den Eigenschaften der p , V , T -Fläche. Als Kriterium für die Bestimmung des kritischen Zustandes im Diagramm der Isopyknen (Nr. 42) zuerst benutzt von *Ramsay* und *Young*, Phil. mag. (5) 23 (1887), p. 457, später von *Cailletet* und *Colardeau*, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 337. Den in der experimentellen Zustandsgleichung beobachteten Unterschied zwischen K_5 und K_6 behandeln wir in Nr. 50.

⁴⁶²⁾ *W. H. Keesom* [a] fand für CO_2 $K_6 = 6,712$.

⁴⁶³⁾ *J. D. van der Waals* [e] März 1911. Die Scheinassoziatio (Nr. 49c) hat auf die kritischen Grössen nur einen geringen Einfluss.

Für die Behandlung der Zustände in der Nähe des kritischen, besonders auch für die Ableitung der homogenen Gleichgewichte, wurde von *van der Waals* [c]

Avogadro'schen Zustände bis zu $v = v_k$ Gl. (29) durch

$$b_w = b_{wA} \left\{ 1 - \alpha \left(\frac{b_{wA}}{v} \right)^n \right\} \quad (50)$$

mit n etwa = 4,34 zu ersetzen wäre ⁴⁶⁴), was nicht mit Gl. (44) übereinstimmt.

Man kann aus alledem schliessen, dass, wenigstens für die normalen Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur, in dem Dampf- und Flüssigkeitsgebiet jedenfalls auch andere Umstände als die Quasiverkleinerung harter Moleküle in Rechnung zu ziehen sind (vergl. Nr. 43).

b) Dasselbe gilt, wie für Argon aus den Werten $K_{4s} = 3,283$ ⁴⁶⁵ ⁴⁵³) und $K_6 = 5,712$ ⁴⁶⁶) zu schliessen ist, auch für die einatomigen Gase, bei denen man am ersten erwarten würde, mit Nr. 40 auszukommen.

42. Das p, T -Diagramm der Isopyknen. Abweichung der p, v, T -Fläche von einer Regelfläche. a) Der Wert des Spannungskoeffizienten wird dargestellt durch die Neigung der Linien gleichen Volumens auf der p, v, T -Fläche. Nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w wären (Nr. 22a) diese Linien, welche man *isometrische Linien* ⁴⁶⁷), *Isopleren* ⁴⁶⁸), *Isopyknen* ⁴⁶⁹) oder *Isochoren* ⁴⁷⁰) nennt, Geraden. Durch Diskussion der *Regnault*'schen ⁴⁴⁶) Bestimmungen von

p. 691 u. f., [d] p. 263, eine Reihenentwicklung der Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes nach den Unterschieden von p, v, T mit p_k, v_k, T_k eingeführt, die auch von *van Laar*, z. B. ZS. physik. Chem. 11 (1893), p. 721 (vergl. auch Fussn. 1013) benutzt ist. Vergl. die Entwicklung von *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Nr. 81 (1901/02), Suppl. Nr. 6 (1903). Vergl. auch Nr. 50.

464) Weiter fand *van der Waals* [e] März 1911 die Beziehungen: $\frac{K_{4d}^2}{K_6 - 1} = \frac{K_3^2}{K_2} = \frac{64}{27}$ (wie bei a_w, b_w und R_w konst.), $K_{4d} K_1$ nur wenig kleiner als 8, $(K_6 - 1) K_1^2$ nur wenig kleiner als 27 (welche beiden letzten Werte für a_w, b_w und R_w konst. gelten würden).

465) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 120a (1911). Dabei war v_k aus $K_5 = K_6$ bestimmt (vergl. Nr. 50 und Fussn. 453). Entgegen der Meinung *Happel*'s, Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 366, sind die Isothermen des Argons also nicht mit den *Boltzmann*'schen ϕ_{s2} und ϕ_{s3} mit Weglassung der höheren Glieder übereinzubringen (vergl. a und Fussn. 466).

466) *C. A. Crommelin*. Leiden Comm. Nr. 115 (1910). *Happel* ⁴⁶⁵) berechnet aus den *Boltzmann*'schen ϕ_{s2} und ϕ_{s3} mit Weglassung der höheren Glieder $K_6 = 5,17$.

467) *J. W. Gibbs* [a] p. 311.

468) *A. Ritter*. Ann. Phys. Chem. 3 (1878), p. 449.

469) *S. v. Wroblewski*. Wien. Sitz.-Ber. [2a] 94 (1886), p. 257. Dieser Name wurde vom wissenschaftlichen Ausschuss der D. Physik. Ges. ⁸²) bevorzugt.

470) *W. Ramsay* und *S. Young*. Phil. Mag. (5) 23 (1887), p. 437.