

## 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\_0403

**LOG Titel:** 42. Das p, T-Diagramm der Isopyknen. Abweichung der p, V, T-Fläche von einer Regelfläche

**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)

*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 <sup>464</sup>), 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  $K_{4s} = 3,283$  <sup>465</sup> <sup>453</sup>) und  $K_6 = 5,712$  <sup>466</sup>) 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 Begelfläche. 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* <sup>467</sup>), *Isopleren* <sup>468</sup>), *Isopyknen* <sup>469</sup>) oder *Isochoren* <sup>470</sup>) nennt, Geraden. Durch Diskussion der *Regnault*'schen <sup>146</sup>) 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  $\phi_{s2}$  und  $\phi_{s3}$  mit Weglassung der höheren Glieder übereinzubringen (vergl. a und Fussn. 466).

466) *C. A. Crommelin*. Leiden Comm. Nr. 115 (1910). *Happel* <sup>465</sup>) berechnet aus den *Boltzmann*'schen  $\phi_{s2}$  und  $\phi_{s3}$  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. <sup>82</sup>) bevorzugt.

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

Spannungskoeffizienten <sup>915</sup>) schloss *van der Waals* [a] p. 74 auf eine Bestätigung (vergl. aber Nr. 81c). Dies spricht im Vorteil der Modifikation von  $b_w$  nach Nr. 40, bei welcher die Isopyknen Geraden bleiben.

Die Frage ob im Allgemeinen <sup>471)</sup> <sup>472)</sup>

$$p = \frac{R T}{v} \Phi_s(v) + \Phi_e(v), \text{ kürzer } p = P_s T + P_e, \quad (51)$$

$$\text{also } \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = f(v), \text{ oder } \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0 \quad (52)$$

ist, hängt aufs engste zusammen mit der Frage, ob im Allgemeinen  $\left( \frac{\partial \gamma_v}{\partial v} \right)_T = 0$  ist <sup>473)</sup>. Wir behandeln letztere Frage, welche sonst in Abschnitt III zu erörtern wäre, deshalb auch gleich in dieser Nummer.

b) Sehen wir jetzt, was die Experimente über die Frage, ob die Isopyknen geradlinig sind, also Gl. (51) und (52) gelten oder nicht, gelehrt haben. Wiewohl schon die *Andrews'schen* Versuche <sup>474)</sup> ergaben, dass für  $v > v_k$ ,  $\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v < 0$ , ist jene Frage lange Zeit unentschieden geblieben. *Amagat* <sup>475)</sup> stellte Gl. (51) innerhalb gewisser Grenzen des

471) Von diesem Typus sind auch z. B. die von *Rose Innes*, *Phil. Mag.* (5) 44 (1897), p. 76, für Isopentan und von *Rose Innes* und *Young*, *Phil. Mag.* (5) 47 (1899), p. 353; 48 (1899), p. 213, für Pentan aufgestellten Gleichungen mit  $\phi_s = 1 + \frac{e}{v + k - g v^{-2}}$

und  $\phi_e = -\frac{1}{v(v+k)}$  (vergl. Nr. 47 und 48).

472) Die Indizes in  $\phi_s$  (Nr. 30 b) und  $\phi_e$ , bzw.  $P_s, P_e$ , deuten auf Stoss- und Energiefunktion.

473) Siehe den Streit zwischen *Lévy* und *H. F. Weber*, *Boltzmann, de Saint Venant, Clausius, Massieu* in *Paris C. R.* 87 (1878). *Dupré*, *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris 1869 [siehe auch *Massieu*, *Paris C. R.* 87 (1878), p. 731], hatte schon früher darauf hingewiesen, dass wegen  $\left( \frac{\partial \gamma_v}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$ , *Enc. V3*, Art. *Bryan*, Gl. (92),

$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = f(v)$  für alle Stoffe, bei denen  $\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = f(v)$ , oder  $\left( \frac{\partial \gamma_v}{\partial v} \right)_T = 0$ . *Lévy*, *Paris C. R.* 87 (1878), p. 449 und 488, und später *Fitzgerald*, *London Proc. Roy. Soc.* 42 (1887), p. 50, fügten noch bei, dass dann Entropie und Energie als  $f_1(T) + f_2(v)$  ausgedrückt werden können. Vergl. auch *M. Thiesen*, *Ann. Phys. Chem.* 63 (1897), p. 329. Weiter *A. Wassmuth*, *Ann. d. Phys.* (4) 30 (1909), p. 381.

474) *Th. Andrews* [b] p. 437.

475) Der Typus Gl. (51) ist wohl zuerst von *Amagat* *Paris C. R.* 94 (1882), p. 847 gebraucht. Vergl. auch *E. H. Amagat*, *Paris C. R.* 153 (1911), p. 852.

Dampf- und Gasgebietes als angenähert richtig hin. Ebenso *Ramsay* und *Young* <sup>476)</sup>, indem sie jene Gleichung in ausgedehnter Weise prüften. Die Abweichungen, welche sie bei Essigsäure und Stickstoffperoxyd fanden, schreiben sie der Assoziation zu <sup>477)</sup> <sup>478)</sup>.

Bei Flüssigkeiten unter hohen Drucken widersprechen die Resultate verschiedener Beobachter einander. *Barus* <sup>479)</sup> fand bei Drucken von 1000 bis 1500 Atm sehr bestimmte Krümmung, im Allgemeinen  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < 0$  (bei Alkohol aber umgekehrt, vergl. unten). *Mack* <sup>480)</sup> schreibt die bei seinen Versuchen an Äthyläther vorkommenden Krümmungen Beobachtungsfehlern zu; zu bemerken ist aber, dass dieselben (in Gegensatz zu den *Barus*'schen Beobachtungen) der allgemeinen Regel folgen, die wohl zuerst von *Sydney Young* [d] auf Grund seiner genauen Bestimmungen an Isopentan klar ausgesprochen ist, dass nämlich

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < \text{ungefähr } v_k > 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v > \text{ungefähr } v_k < 0. \quad (53)$$

Dieselbe Regel leitete *Keesom* <sup>481)</sup> unabhängig aus seinen Beobachtungen für  $\text{CO}_2$  ab. Auch *Amagat's* [a] Beobachtungen für  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2$  stimmen mit derselben. Dasselbe ist der Fall mit *Amagat's* Beobachtungen bei hohen Drucken im Flüssigkeitsgebiet bei Alkohol (vergl. aber Fussn. 343). Dagegen würde sich Äthyläther auch nach *Amagat* (vergl. oben bei *Barus* und dagegen *Mack*) umgekehrt verhalten <sup>482)</sup>. Während genügend feststeht, dass das Verhalten im Gaszustand durch die *Young'sche* Regel wiedergegeben wird, ist also das Verhalten im Flüssigkeitszustand noch nicht sicher festgestellt.

476) *W. Ramsay* und *S. Young*. *Phil. Mag.* (5) 23 (1887), p. 435.

477) Ebenso Wasser, wohl mit Recht entgegen *Battelli*, *Ann. chim. phys.* (7) 3 (1894), p. 408, der nur wenige Punkte bestimmte.

478) Dementsprechend verteilt *P. T. Main*, *B. A. Report* 1888, p. 514, die Stoffe in zwei Klassen, je nachdem sie Gl. (51) befolgen oder nicht. Dennoch erachtete derselbe schon es nicht als unwahrscheinlich, dass weitere Untersuchungen lehren würden, dass die beiden Klassen Gl. (51) nicht genau, sondern nur in verschiedener Annäherung befolgen.

479) *C. Barus*. *Phil. Mag.* (5) 30 (1890), p. 338.

480) *E. Mack*. *Paris C. R.* 132 (1901), p. 1035.

481) *W. H. Keesom* [a] p. 54.

482) Vergl. auch die Berechnungen von  $\gamma_v$  für Äther von *J. P. Dalton*, *Phil. Mag.* (6) 13 (1907), p. 525, aus denen in diesem Gebiet  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v > 0$  folgt.

Bei sehr hohen Drucken (oberhalb einer mit der Temperatur veränderlichen Grenze von etwas mehr als 1000 Atm) leitet *Tammann*<sup>420)</sup> aus den *Amagat*'schen Beobachtungen an Flüssigkeiten (reduzierte Temperatur  $< 0,8$ ) ab, dass dafür  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$ .

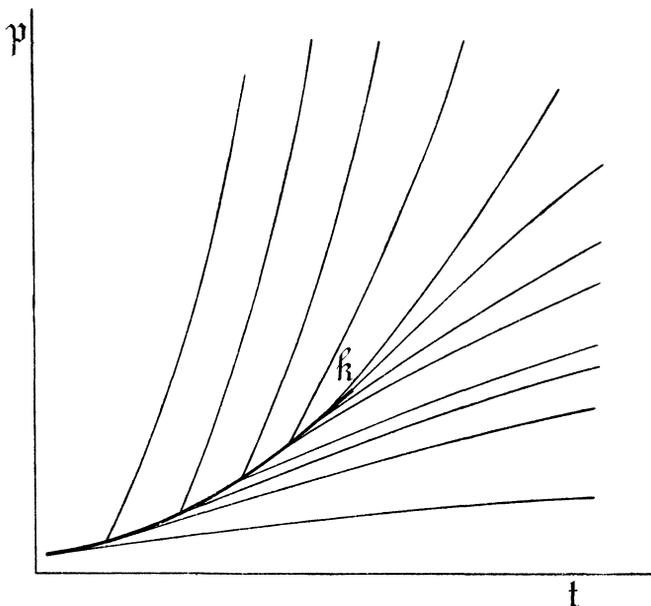


Fig. 17.

Fig. 17 stellt das nach den thermischen Beobachtungen der *Young*'schen Regel entsprechend konstruierte empirische  $p, T$ -Diagramm der Isopyknen schematisch dar<sup>483)</sup>.

c) Ziehen wir jetzt die  $\gamma_v$  in Betracht. *Joly*<sup>484)</sup> fand bei Luft und  $\text{CO}_2$   $\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} < 0$  ( $273 < T < 373$  und  $v > v_k$ ), bei  $\text{H}_2$   $\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} > 0$ , und stellte

483) Nach einer freundlichen Mitteilung kam *van der Waals* auf Grund des Studiums der Konglomeratenbildung (vergl. Nr. 49) zu der Ansicht, dass man in allen Isopyknen Teile positiver und negativer Krümmung in derselben Folge finden würde, wenn man dieselben in das nicht beobachtbare Gebiet verfolgen könnte.

484) *J. Joly*. London Phil. Trans. A 182 (1891), p. 73. Schon *Krajewitsch*, J. d. russ. phys.-chem. Ges. (1) 19 (1887), p. 1; zitiert nach Beibl. 11 (1887), p. 572, bemerkte, dass das Experiment  $\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial v}\right)_T \geq 0$  gibt, und daher  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \geq 0$ .

bei späterer Wiederholung<sup>485)</sup> die Form der Funktion  $\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} = f\left(\frac{1}{v}\right)$  bei einigen Temperaturen fest. *Dieterici*<sup>486)</sup> untersuchte den Verlauf von  $\gamma_v$  bei  $\text{CO}_2$  und Isopentan auch für  $v < v_k$  und fand ein deutliches Maximum bei ungefähr  $v_k$ <sup>487)</sup>. Die hier erörterten Resultate für  $\text{CO}_2$  und Isopentan sind mit der in *b* behandelten *Young*'schen Regel in Übereinstimmung.

d) Die gestrichene Linie (-----) im  $p, v$ -Diagramm Fig. 18 zeigt, wie die Grenze zwischen  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v > 0$  und  $< 0$  zu erwarten wäre nach der mittleren empirischen Zustandsgleichung von Nr. 36<sup>488)</sup>. Nach höheren Temperaturen und kleinen Dichten geht dieser zufolge der Wert von  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$  nach 0.

In Fig. 18 ist weiter die Verteilung des Zeichens von  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$  auf Grund der angeführten Beobachtungen in verschiedenen Gebieten angegeben<sup>489)</sup>; die gezogenen Linien deuten die in Betracht kommenden

485) *J. Joly*. London Phil. Trans. A 185 (1894), p. 943. Die Koeffizienten in der Entwicklung  $\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial v}\right)_T = f\left(\frac{1}{v}\right)$  würden durch Vergleichung mit einer entsprechenden Entwicklung von  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$  die Beziehung zwischen der *Kelvinskala* und der *Avogradoskala* (vergl. Nr. 82a) abzuleiten (was besonders für tiefe Temperaturen erwünscht wäre) erlauben. Wir setzen diese als zusammenfallend an (Nr. 82a).

486) *C. Dieterici*. Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 154. Vergl. *E. Mathias*, J. de phys. (4) 3 (1904), p. 939, (4) 4 (1905), p. 76 und *C. Dieterici*, J. de phys. (4) 4 (1905), p. 562. Die Messungen von *W. A. D. Rudge*, Cambridge Proc. Phil. Soc. 14 (1907), p. 85, an  $\text{CO}_2$  sind wohl sehr unsicher.

487) Die Übereinstimmung dieses Resultates mit den Isothermenbestimmungen von *Young* an Isopentan wurde bestätigt von *M. Reinganum* [f] (vergl. Fussn. 608).

488) Dieselbe verläuft bei  $v < v_k$ , während dagegen *Reinganum* [f] in Übereinstimmung mit *Young* [d] bei etwa  $t = 1$  Umkehr des Zeichens von  $(\partial^2 p / \partial T^2)_v$  bei  $v > v_k$  findet. Vergl. auch *G. Vogel*, Fussn. 513.

489) *M. Reinganum* [a] p. 43 ist der Meinung, dass für sehr kleine Volumen wieder  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < 0$  auch für Temperaturen, die von der kritischen nicht viel verschieden sind. In der Fussn. 487 zitierten Arbeit findet er für Isopentan (*Young*) bei kleinem  $v$  zwar ein Maximum für  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$  und bei kleinerem  $v$  schnelles Abnehmen, damit ist aber noch nicht sichergestellt, dass  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < 0$  wird [vergl. hierzu *G. Vogel*, ZS. physik. Chem. 73 (1910), p. 465].

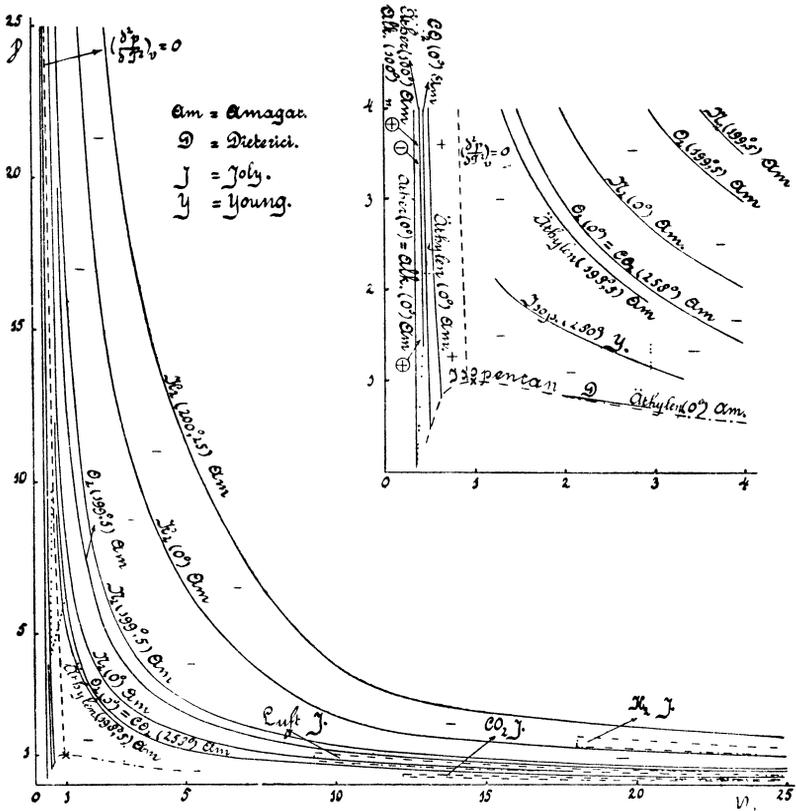


Fig. 18.

(durch punktirte Linien abgegrenzten) Isothermenbestimmungen [vergl.  $b$  490)], die durch zwei benachbarte (bzw. zu einer zusammengefallene) Strich-Punkt-Linien (- · - · - ·) abgegrenzten Bezirke die Bestimmungen von  $\gamma_v$  an.

Da bei höheren reduzierten Temperaturen nach Amagat  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < 0$ , nach Joly  $> 0$  wäre, so ist für Gl. (31) angenommen 491)

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{v, T=\infty} = 0.$$

e) Dass  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$ , was der Fall sein würde, wenn die van der Waals'sche Hauptzustandsgleichung nur die in Nr. 40 behandelte

490) Nicht alle sind aufgenommen.

491) Es hätten sonst in Gl. (35) Glieder mit positiven Potenzen von  $t$  vorkommen sollen.

Modifikation von  $b_w$  bedürfte, wäre wohl am ersten bei den einatomigen Stoffen, wie Quecksilber, Argon u. s. w. zu erwarten, deren Moleküle der *van der Waals'schen* Voraussetzung am nächsten kommen dürften <sup>492</sup>).

**43. Berücksichtigung der Freiheitsgrade im Molekül mittels der Zustandsgleichung des Moleküls nach van der Waals. 2<sup>o</sup> Modifikation von  $b_w$ .** a) Den grösseren Wert des kritischen Spannungsquotienten und teilweise auch den des kritischen Virialquotienten, verglichen mit den aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  folgenden, hat *van der Waals* <sup>493</sup>) auch (vergl. Nr. 41a) auf die Zusammendrückbarkeit, m. a. W. die *reelle* Verkleinerung des Moleküls <sup>494</sup>) unter dem Einfluss des kinetischen Druckes  $p + \frac{a_w}{v^2}$ , zurückzuführen versucht. *Van der Waals* legt seinen Betrachtungen dabei die Beweglichkeit der Atome im Molekül zu Grunde, und zieht für die Bestimmung derselben den Wert von  $\gamma_{vM}$  im *Avogadro'schen* Zustand für verschiedene Stoffe heran (Nr. 57c).

Mit Hülfe der Theorie der zyklischen Bewegungen und indem die Wirkung der Atomanziehung  $\alpha_w (b_w - b_{wlim})$  gesetzt wird (für  $b_{wlim}$  vergl. Nr. 39b), findet *van der Waals* (l. c.) für die Zustandsgleichung des Moleküls :

$$\left\{ p + \frac{a_w}{v^2} + \alpha_w (b_w - b_{wlim}) \right\} (b_w - b_{wlim}) = f_z R_w T, \quad (54)$$

wo  $f_z$  eine Grösse ist, die zwischen 1 (für zweiatomige Stoffe) und 2

<sup>492</sup>) Es käme dabei ja die Nr. 43 zu behandelnde Kompressibilität nicht in Betracht. Nach Nr. 47c wird aber auch bei diesem einfachsten Molekülbau  $(\partial^2 p / \partial T^2)_v = 0$  nicht genau erfüllt sein, wie denn auch *Kamerlingh Onnes* und *Crommelin* aus noch nicht publizierten Rechnungen an den Isothermen von Argon <sup>354</sup>) finden.

<sup>493</sup>) *J. D. van der Waals* [e] Febr., März und April 1901, p. 586, 614, 701.

<sup>494</sup>) Von *J. B. Goebel*, ZS. physik. Chem. 47 (1904), p. 471, wird, um mit dem Ansatz Fussn. 502 eine den Beobachtungen entsprechende Darstellung für  $N_2$  und  $O_2$  zu bekommen,  $b_w = b_{wA} - \gamma_{LP}$  gesetzt (vergl. Fussn. 502, siehe weiter Fussn. 547).

*N. Quint*, Diss. Amsterdam 1900, *Schamhardt* <sup>324</sup>), und *Dorsman* <sup>324</sup>) berechnen  $a_w$  für  $T_k$  aus Gl. (9) und finden dann für diese und benachbarte Temperaturen  $b_w$  zunehmend bei höherem  $p$ . Es ist dies wohl als ein Hinweis aufzufassen, dass  $a_w$  nicht richtig gewählt ist (vergl. Fussn. 499, und *van der Waals* [e] März 1901, p. 621) oder dass  $a_w$  als Volumfunktion angesehen werden muss (vergl. Fussn. 543).