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_0404

LOG Titel: 43. Berücksichtigung der Freiheitsgrade im Molekül mittels der Zustandsgleichung des Moleküls nach van der Waals. 2e 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

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 ⁴⁹²).

43. Berücksichtigung der Freiheitsgrade im Molekül mittels der Zustandsgleichung des Moleküls nach *van der Waals*. 2^o 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* ⁴⁹³) auch (vergl. Nr. 41a) auf die Zusammendrückbarkeit, m. a. W. die *reelle* Verkleinerung des Moleküls ⁴⁹⁴) 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 γ_{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

492) 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 ³⁵⁴) finden.

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

494) 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* ³²⁴), und *Dorsman* ³²⁴) 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).

liegt und u. A. von der Zahl der Atome und der Beweglichkeit derselben (Zahl der Freiheitsgrade), bei drei- und mehratomigen aber auch vom jeweiligen Zustand ⁴⁹⁵⁾ abhängt. Unter Einführung von b_{wA} (Nr. 30b) kommt

$$\frac{b_w - b_{wlim}}{v - b_w} = f_z \left\{ 1 - \left(\frac{b_w - b_{wlim}}{b_{wA} - b_{wlim}} \right)^2 \right\} = f_z (1 - z^2). \quad (55)$$

b_w und v gehen zugleich über in b_{wlim} , $\left(\frac{\partial b_w}{\partial v} \right)_T$ steigt von 0 bei $v = \infty$ bis $\frac{f_z}{1+f_z}$ bei $v = b_{wlim}$ ^{496) 497)}.

b) Die Gleichung (55) ist von *van der Waals* ^{493) 495)} allgemein diskutiert worden ⁴⁹⁸⁾. Um für normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur den richtigen Wert der K_4 und K_5 (Nr. 41a) zu erhalten, wäre α_w proportional T zu setzen ⁴⁹⁹⁾ (b_{wlim} unabhängig von T), was

495) *J. D. van der Waals. Bosscha* vol. jubilaire, Arch. Néerl. (2) 6 (1901), p. 47. Hier finden sich auch die komplizierten Gleichungen für dreiatomige Moleküle.

496) Über die Beziehungen von b_{wlim} zu den optischen Grössen vergl. Fussn. 426.

497) *H. Moulin*, J. de phys. (4) 6 (1907), p. 111, bringt die Zustandsgleichung des Moleküls dadurch in Rechnung, dass er dem kinetischen Druck noch ein Glied $CT(v - b_w)^{-3}$ zufügt: es ist dann aber b_w noch eine unbestimmte Funktion von v und T .

498) Zu einer ähnlichen Anschauung über das Volumen des Moleküls, wie sie in der *van der Waals'schen* Zustandsgleichung desselben ausgedrückt ist, gelangte schon früher *I. Traube* auf Grund von spekulativen chemischen Rechnungen, optischen und elektrischen Beziehungen. Auf p. 70 seiner Schrift „Ueber den Raum der Atome“, Stuttgart 1899, sagt derselbe: „Die Vermutung liegt nahe, dass das atomare Covolumen durch die Affinität (bei einatomigen Elementen durch die Kohäsion) nach demselben Gesetze beeinflusst wird, als das molekulare Covolumen der Gase, Flüssigkeiten und festen Stoffe durch die Kohäsion, dass das Gesetz von *Boyle* auch für die Anziehungen der Atome Giltigkeit hat“. Für eine Übersicht über *Traube's* zahlreiche Schriften sei verwiesen auf die *Boltzmann-Festschrift* 1904, p. 430 und Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik 3 (1907), p. 168, 184; vergl. auch Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 519, Physik. ZS. 10 (1909), p. 667. Es möge, da aus den Betrachtungen dieses Forschers keine Folgerungen in mathematischer Weise abgeleitet werden (wie z. B. die Beziehung zwischen f_z und α bei *van der Waals*), dieser Hinweis auf dieselben hier genügen. Vergl. auch Nr. 74g.

499) *Van der Waals* ⁴⁹⁵⁾ findet aus seiner Hauptzustandsgleichung mit a_w und R_w unabhängig von v und T , b_w unabhängig von T : $K_4 = \frac{8}{3} \frac{(1 - \alpha_k - \beta_k)^2}{1 - \alpha_k - 4\beta_k}$, $K_5 = 4 \frac{1 - \alpha_k - \beta_k}{1 - \alpha_k - 4\beta_k}$, wo $\alpha_k = \left(\frac{db_w}{dv} \right)_k$, $\beta_k = - \left[\frac{v - b_w}{2} \frac{d^2 b_w}{dv^2} \left(1 - \frac{db_w}{dv} \right)^{-1} \right]_k$.

Diese Gleichungen können auch dazu dienen, aus den experimentellen Werten von

einschliesst, dass die Moleküle, obgleich kompressibel, als nicht ausdehnbar durch die Wärme zu betrachten sind. Auch in anderer Hinsicht leistet die Gleichung dann Vieles. *Van der Waals*⁵⁰⁰⁾ zeigt, dass bei Berücksichtigung der Zustandsgleichung des Moleküls in der Dampfspannungsformel Gl. (12) für niedere t der richtige Wert von f_w (vergl. Nr. 83f) gefunden wird. Auch für den Ausdehnungskoeffizienten und die Kompressibilität der Flüssigkeit bei niedrigem t findet er alsdann richtige Werte (vergl. Nr. 86e und f). Indem *van der Waals* die Zustandsgleichung des Moleküls auch benutzt, um κ_A abzuleiten, bringt er eine vorher fehlende Verbindung zwischen den kalorischen und den thermischen Eigenschaften (vergl. Nr. 3a und 5a), sodass der Unterschied verschiedener Gruppen (Nr. 34), und verschiedener Individuen in den Gruppen (ibid.) nicht nur unmittelbar durch Verschiedenheiten in f_z gedeutet, sondern auch zu den Unterschieden in κ_A oder in der Änderung von κ_A mit der Temperatur (Nr. 55, 56, 57) in Beziehung gebracht werden kann⁵⁰¹⁾.

c) Es wird aber bei α_w proportional T wieder b_w eine reine Volumfunktion⁵⁰²⁾, und es bleiben die Isopyknen (entgegen Nr. 42) Geraden. Insbesondere ist dann auch die Erklärung für die Änderung der Kompressibilität und des Spannungskoeffizienten der Gase und Dämpfe bei geringen Dichten mit T (Nr. 44) ausgeschlossen.

Zu diesen Schwierigkeiten kommt erstens, dass die Quasiverkleinerung (Nr. 40) nicht in Rechnung gebracht ist. Weiter, dass wahrscheinlich noch andere Umstände als die bis jetzt berücksichtigten in Betracht zu

K_4 und K_5 unter den genannten Voraussetzungen $\left(\frac{db_w}{dv}\right)_k$ und $\left(\frac{d^2b_w}{dv^2}\right)_k$ abzuleiten (vergl. Fussn. 284). Aus p_k und T_k folgen dann weiter α_w und b_{wk} . Dabei zeigen sich die erste und dritte von Gl. (9) mit b_{wk} noch annähernd erfüllt (vergl. Nr. 41a), in der zweiten nähert sich der Koeffizient an 2 (vergl. Fussn. 459).

500) *J. D. van der Waals* [e] Juni 1903, p. 82.

501) Eine besonders grosse Zusammendrückbarkeit des Moleküls kann zu Erscheinungen, die der Assoziation analog sind, Anlass geben (vergl. Nr. 35a).

502) Einer der bei α_w proportional T angenommenen Freiheitsgrade (vergl. Fussn. 660) ist schwer zu erklären.

J. J. van Laar, Amsterdam Akad. Versl. März 1903, p. 713, der die Gleichungen (54) und (55) prüfte für H_2 (*Amagat*) bei 0° , 100° , 200° C, fand α_w unabhängig von der Temperatur aber $b_{w\lim}$ bei steigender Temperatur abnehmend. Er findet dann $b_w = b_{wA} - \gamma_L p$ mit $\gamma_{LN} = 10^{-7}$ unabhängig von T . Bei konstant gehaltenem α_w ergibt sich hier ein bedeutend kleinerer Wert für die Kompressibilität des Moleküls als mit der von *Goebel*⁵⁴⁷⁾ angesetzten Proportionalität von α_w mit $(1 - \beta v - 1) - 2$, die z. B. für N_2 $\gamma_{LN} = 13 \cdot 10^{-7}$ verlangt (vergl. Fussn. 494).

ziehen sind (Nr. 47a). Man darf also aus der unter b gefundenen Übereinstimmung nicht auf die Richtigkeit der Voraussetzungen schliessen.

d) Aus dem Gesichtspunkt der neueren Theorie der spezifischen Wärme von *Einstein* und *Nernst* (Nr. 74c und 57f) wird die Intensität der von *van der Waals* betrachteten zyklischen Bewegungen (Atombewegungen, die, weil derselbe, vergl. Nr. 57c, Rotationen ausschliesst, als Schwingungen von Vibratoren im Molekül aufzufassen sind) durch das Strahlungsgleichgewicht nach der *Planck'schen* Formel bestimmt (vergl. Nr. 57) und ist sie bei tiefer Temperatur = 0. Es wird die Anzahl der Freiheitsgrade mit der Temperatur in einer durch die Frequenz der Vibratoren bestimmten Weise zunehmen und die in letzteren aufgenommene Energie innerhalb eines gewissen Temperaturgebietes viel schneller wie die Temperatur ansteigen können. Dies wird in der Zustandsgleichung sowie in der spezifischen Wärme zum Vorschein treten, und zwar, wie sich nach dieser Anschauung erwarten lässt, für verschiedene Stoffe, den verschiedenen Frequenzen entsprechend, in verschiedener Weise.

44. Die Abweichung des zweiten Virialkoeffizienten von einer linearen Funktion der reziproken Temperatur. a) Es kommt hier besonders dasjenige Gebiet in Betracht, in welchem die Zustandsgleichung

$$pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \right) \quad 503) \quad (56)$$

und mit grosser Annäherung [besonders nach einer der mittleren empirischen Zustandsgleichung (37) entnommenen Korrektur $\Delta_{pv}^{(\mathfrak{C})} = ACv^{-2}$, sodass $[pv]_{\text{korr}\mathfrak{C}} = pv - \Delta_{pv}^{(\mathfrak{C})}$]

$$[pv]_{\text{korr}\mathfrak{C}} = A \left(1 + \frac{B}{v} \right), \quad 504) \quad (57)$$

503) Die von *Regnault*, *Mém. de l'Inst. de France* 21 (1847), p. 419, angewandte empirische Formel ist auf diese zurückzuführen. *M. Thiesen*, *Ann. Phys. Chem.* 24 (1885), p. 467, hat die Koeffizienten B und C aus den Bestimmungen *Regnault's* berechnet, sie stimmen ziemlich mit den aus der mittleren reduzierten Zustandsgleichung (37) abgeleiteten.

504) Dieselbe ist des genauen Anschlusses wegen einer Entwicklung nach p mit derselben Anzahl Glieder vorzuziehen. Für Rechnungen, bei denen v auf das theoretische Normalvolumen bezogen werden muss, ist, wenn dieses nicht gegeben ist, die Umrechnung auf eine Formel nach p [*H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, *Leiden Comm.* Nr. 92 (1904)] manchmal vorteilhaft (vergl. Nr. 78a). Schon von *Wroblewski*, *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 97 (1888), p. 1321, gebrauchte eine drei-