

## 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\_0405

**LOG Titel:** 44. Die Abweichung des zweiten Virialkoeffizienten von einer linearen Funktion der reziproken Temperatur

**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 there 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)

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-

$$\text{reduziert also } p v = K_4 t \left( 1 + K_4 \frac{\mathfrak{B}}{v} + K_4^2 \frac{\mathfrak{C}}{v^2} \right) \quad (58)$$

$$\text{oder } [p v]_{\text{korrekt}} = K_4 t \left( 1 + K_4 \frac{\mathfrak{B}}{v} \right) \quad (59)$$

geschrieben werden darf. Nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ , wäre

$$\mathfrak{B} = \frac{1}{8} - \frac{27}{64} t^{-1}, \quad \mathfrak{C} = \frac{1}{64} \quad (60)$$

zu setzen. Die Geradlinigkeit der Isopkynen, welche jene Gleichung (nach Nr. 42) mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  (und auch noch mit  $b_w$  von Nr. 40 und 43b) ergibt, offenbart sich in dem jetzt betrachteten Gebiet also darin, dass  $\mathfrak{B}$  eine lineare Funktion der reziproken Temperatur wird.

b) Die Frage, ob dies der Fall ist, lässt sich nur entscheiden durch Abweichungen, welche  $p v$  gegenüber unbedeutend sind, und deren Unsicherheiten in  $B$  stark vergrößert auftreten. Glücklicherweise sind aber diese Abweichungen sehr genau zu bestimmen. Da nun dieselben mit der Art, in der die Moleküle bei ihrer gegenseitigen Annäherung, bei der *planetarischen Wechselwirkung*<sup>505)</sup> von zweien, ausserhalb der Wirkungssphäre (vergl. Nr. 30d) der andern, sich verhalten, aufs engste zusammenhängen müssen, so sind sehr genaue Untersuchungen über  $B$  (oder  $\mathfrak{B}$ ) für die Ansichten über die Moleküle und deren Kräfte von höchster Wichtigkeit<sup>506)</sup>.

Was die Versuche bis jetzt über  $\mathfrak{B}$  lehren, ist in erster Annäherung niedergelegt in der mittleren reduzierten Zustandsgleichung (37). Dass dieselbe, obgleich hauptsächlich auf *Amagat'sche* (vergl. Nr. 36) Beobachtungen (also meistens nur bis  $p = 50$  Atm herunter gehende Drucke) fussend, mit der von *Leduc*<sup>507)</sup> aus den von ihm und *Sacerdote*

gliedrige Entwicklung von  $p v$  nach  $p$ . Weiter *O. Knoblauch*, *R. Linde* und *H. Klebe*, Mitt. ü. Forschungsarb. Heft 21 (1905), Sonderabdr. p. 20. Auf zwei Glieder beschränkten sich *O. Tumlirz*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 108 (1899), p. 1058, *M. Thiesen*, Ann. d. Phys. (4) 9 (1902), p. 80, *A. Bestelmeyer* und *S. Valentiner*<sup>504)</sup>, 505) *M. Reinganum* [d], [c].

506) Die Bedeutung, welche die Bestimmung von  $B$  in dieser Richtung hat, übertrifft vielleicht noch die von *Rayleigh*, London Proc. Roy. Soc. 73 (1904), p. 153, betonte Bedeutung für die Bestimmung des Molekulargewichts (vergl. Nr. 78).

507) *A. Leduc* [a] p. 81 (vergl. Nr. 54b), vergl. auch die Fussn. 889 zitierte Arbeit. Auch die Entwicklung von  $B$  nach  $T$  durch *Rose Innes*, Phil. Mag. (6) 2 (1901), p. 130, stimmt befriedigend mit der mittleren reduzierten Zustandsgleichung.

#### 45. Experiment. über die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen. 765

gemachten Kompressibilitätsbestimmungen (vergl. Fussn. 902) abgeleiteten Formel nach  $t$ , so wie der vereinfachten von *D. Berthelot* <sup>903</sup>) im grossen und ganzen stimmt, stellt die Tatsache wohl ausser Zweifel, dass  $\mathfrak{B}$  nicht <sup>508</sup>) eine lineare, sondern Gl. (37) entsprechend eine ziemlich komplizierte Funktion der reziproken Temperatur ist (vergl. Abschn. **VI A b**) <sup>509</sup>).

c) Man kann natürlich versuchen, die *van der Waals*'sche Gleichung (54) mit diesem Resultat zu versöhnen, indem man in den Betrachtungen der vorigen Nr.  $\alpha_w$  nicht proportional der Temperatur annimmt oder  $b_w$  <sub>lim</sub> mit derselben veränderlich setzt. Mit diesen Annahmen, die nur für diesen Zweck zu machen wären (auch die von Nr. **43b** haben keinen theoretischen Hintergrund), gibt man aber (Nr. **43b**) die (freilich durch Nr. **43c** in Bedeutung verminderte) Ableitung der richtigen Werte von  $K_4$  und  $K_5$  preis. Jedenfalls ist es (vergl. Nr. **47**) angezeigt, auch die Auflösung des Kohäsionsdrucks in *Boltzmann-van der Waals*'sche Kräfte (Nr. **30d**) zu Hülfe zu ziehen.

45. Experimentelles über die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen. a) Dass die *van der Waals*'schen Voraussetzungen bezüglich der zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte (Nr. **18a**) für verschiedene Gebiete abzuändern sind, geht am direktesten hervor aus der Betrachtung der Änderung der inneren Energie mit dem Volumen für Fälle, in denen die Kompressibilität der Moleküle (Nr. **43**) nicht besonders in den Vordergrund tritt. Nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  wäre

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{a_w}{v^2}. \quad (61)$$

Wenn nur auf die Quasiverkleinerung der Moleküle (Nr. **40**) zu achten ist, bleibt dies der Fall; ebenfalls wenn die Kompressibilität der Moleküle nach Nr. **43b** zu nehmen ist.

---

508) Dies zeigt auch die aus ganz anderen Erscheinungen hergeleitete Zustandsgleichung in Fussn. 543.

509) Der Einfluss der *Adsorption* an den Gefässwänden dürfte bei niedrigen  $t$  von Einfluss werden auf den experimentellen Wert von  $B$ ; in welchem Maasse muss noch durch genaue systematische Kompressibilitätsbestimmungen bei stark geändertem Verhältnis von Oberfläche und Volumen, bei denen auch auf die Beschaffenheit der Oberflächenschicht geachtet werden soll wie bei den Versuchen von *Scheel* und *Heuse* <sup>410</sup>), weiter quantitativ festgestellt werden (vergl. Nr. **39a**).