

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_0406

LOG Titel: 45. Experimentelles über die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen

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

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*⁵⁰³⁾ im grossen und ganzen stimmt, stellt die Tatsache wohl ausser Zweifel, dass B nicht⁵⁰⁸⁾ eine lineare, sondern Gl. (37) entsprechend eine ziemlich komplizierte Funktion der reziproken Temperatur ist (vergl. Abschn. VI A b)⁵⁰⁹⁾.

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. α_w nicht proportional der Temperatur annimmt oder $b_{w\lim}$ 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 verminderde) 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*⁴¹⁰⁾, weiter quantitativ festgestellt werden (vergl. Nr. 89a).

Die Grösse $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ ist nun von *Amagat* 510), der dieselbe den inneren Druck 511) heisst, untersucht. Er fand dieselbe bei CO_2 und C_2H_4 bis zu 1000 Atm und zwischen 0° und 200°C nur wenig veränderlich mit T (vergl. Nr. 42b); bei O_2 und N_2 nimmt dieselbe mit abnehmendem v bis zu einem Maximum zu, um darauf wieder abzunehmen 512); bei H_2 wird $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ sogar beträchtlich negativ (vergl. Fussn. 311). Letzteres Resultat ist mit den der Ableitung der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w gleichwie der Modifikation von Nr. 40 zu Grunde liegenden Voraussetzungen einer scharfen Trennung der Anziehungs- und der nur beim Stoss auftretenden repulsiven Kräfte bei Unveränderlichkeit des Moleküls nicht zu vereinen; dasselbe gilt für die Ersatzung des harten Moleküls durch gegen einander bewegliche einander anziehende harte Atome in Nr. 43.

Die Messungen *Amagat's* über den Flüssigkeitszustand bei sehr hohen Drucken ergeben für die untersuchte Grösse eine reine Temperaturfunktion (vergl. die Zustandsgleichung von *Tumlitz* Nr. 86f).

Reinganum 513) untersuchte in ähnlicher Weise die (nach Nr. 22 als nahezu invariant zu betrachtende) Funktion

510) *E. H. Amagat*. J. de phys. (3) 3 (1894), p. 307.

511) Die Funktion $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ ist aus den Isothermen im u, v -Diagramm (Nr. 68c) unmittelbar abzuleiten, vergl. das experimentelle Diagramm für Wasser von *Dieterici*, Fussn. 699. Was den Begriff des inneren Druckes betrifft vergl. Fussn. 170 und 178. In Paris C. R. 142 (1906), p. 371, nennt *Amagat* den Druck $RT/v - p$, der dem äusseren Druck p zugefügt werden muss, um ein ideales Gas bis zu v zusammenzudrücken, auch inneren Druck, später, Paris C. R. 153 (1911), p. 851, zur Unterscheidung *totalen inneren Druck*. *Amagat* (vergl. Fussn. 512) findet letzteren für grosse Volumina umgekehrt proportional v^2 , was mit Gl. (31) in Übereinstimmung ist. Für Binnendruck vergl. Fussn. 178.

512) Vergl. weiter *E. H. Amagat*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1135, 1359; 153 (1911), p. 851; *A. Leduc*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1391. Dass *Amagat* $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ bei grossen Volumina v^2 umgekehrt proportional findet, ist in Übereinstimmung mit Gl. (31). Für die Abhängigkeit von der Temperatur vergl. auch noch *A. Leduc*, Paris C. R. 153 (1911), p. 179. In letzterer Arbeit wird für einige Gase, deren Moleküle ähnlich konstituiert sind (folglich eine gleiche Anzahl Atome im Molekül haben), $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ in korrespondierenden Temperaturen bei gleichem mittleren Molekularabstande dem Quadrate des Molekulargewichts proportional gefunden.

513) *M. Reinganum* [a], [f]. Eine empirische Darstellung von α_R für Isopentan mit Heranziehung von Beobachtungen von Verdampfungswärme und spezifischer Wärme gibt *G. Vogel*, ZS. physik. Chem. 73 (1910), p. 429, vergl. *M. Reinganum*,

45. Experiment. über die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen. 767

$$\alpha_R = v^2 \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\}, \quad (62)$$

die mit der Energie durch $\alpha_R = - \left(\frac{\partial u}{\partial \rho} \right)_T$ zusammenhängt und deren Änderung mit der Temperatur durch $\left(\frac{\partial \alpha_R}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial \rho} \right)_T = v^2 T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$

aus Nr. 42 hervorgeht. Bei T unweit von T_k (z. B. $t = 1,03$) nimmt α_R bei kleiner werdendem v bis zu einem Minimum ab, und nimmt dann wieder zu. Es ist $\alpha_{R\min} = 0,5 \alpha_{RA}$ (α_R im Avogadro'schen Zustand, Nr. 39a) bei $v = 0,75 v_k$. Bei höheren t (permanenten Gasen) ist α_R bei $v > v_k$ ziemlich konstant (vergl. Fussn. 512) und nimmt dann bei den Drucken, bis zu denen Amagat seine Beobachtungen anstellte, erst langsam und dann rascher ab. Beim H_2 wird α_R bei diesen höheren Drucken, wie aus dem oben bei der Betrachtung von $(\partial u / \partial v)_T$ angeführten unmittelbar folgt, negativ. Dieses Verhalten verdient besondere Aufmerksamkeit weil Konglomeratenbildung (Nr. 49) bei hohen Werten von t wohl nicht in Betracht kommt.

b) Für die Grenzlinie gilt

$$\int_{v_{liq}}^{v_{vap}} \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\} dv = \left(T \frac{dp_{koex}}{dT} - p_{koex} \right) (v_{vap} - v_{liq}) = u_{vap} - u_{liq}. \quad (63)$$

Nach der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w wäre dieses gleich $a_w \left(\frac{1}{v_{liq}} - \frac{1}{v_{vap}} \right)$, also

$$\left(T \frac{dp_{koex}}{dT} - p_{koex} \right) v_{liq} v_{vap} = a_w = \text{konst.}, \quad (64)$$

oder

$$\left(t \frac{dp_{koex}}{dt} - p_{koex} \right) v_{liq} v_{vap} = \text{konst.} = K_6 - 1. \quad (65a)$$

Die Beobachtungen ergeben dieses aber nicht. Van der Waals⁵⁴⁴⁾ findet für $C_6 H_5 F$ u. s. w. nach den Messungen von Young, und ebenso van Rij⁵⁴⁷⁾ für CO_2 nach den Messungen von Cailletet und Mathias, Amagat, Keesom bis etwa $t = 0,93$:

Physik. ZS. 11 (1910), p. 735 (vergl. Fussn. 554). Die von Hall⁵⁴⁸⁾ für Alkohol und Äther nach den Beobachtungen Amagat's [vergl. auch A. W. Smith, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc. 42 (1907), p. 421] studirte Funktion $\alpha_H = v^2 (\alpha_p eT - p)$ ist dieselbe wie α_R (vergl. weiter Fussn. 343 und Fussn. 186).

544) J. D. van der Waals, siehe van Rij, I. c. Fussn. 447, p. 62.

$$\left(t \frac{dp_{\text{koex}}}{dt} - p_{\text{koex}} \right) v_{\text{liq}} v_{\text{vap}} = \alpha_{vR} = (K_6 - 1) \left(1 + \sqrt{1-t} \right), \quad (65b)$$

van der Waals⁵¹⁵⁾ wiederum für Äther nach Ramsay und Young bis $t = 0,68$ hinunter

$$\alpha_{vR} = (K_6 - 1) \left\{ 1 + \sqrt{1-t} - \frac{1}{2}(1-t) \right\}. \quad (65c)$$

Er⁵¹⁵⁾ schliesst, dass eine Abhängigkeit von a_w oder b_w von der Temperatur allein diese Änderung nicht geben kann.

c) Die empirische Zustandsgleichung Gl. (31) gibt

$$a_R = -R \left(\frac{dB}{dT^{-1}} + \frac{1}{v} \frac{dC}{dT^{-1}} + \dots \right). \quad (66)$$

Das Studium von a_R ist also sehr geeignet als eine zweite Methode (vergl. Nr. 44), die Temperaturabhängigkeit der ersten Virialkoeffizienten aus den Isothermenbestimmungen abzuleiten. Versuche bei kleinen Dichten (vergl. Nr. 44) geben durch $\alpha_{RA} = -R \frac{dB}{dT^{-1}}$ gleich die Temperaturabhängigkeit von B , Versuche bei etwas grösseren Dichten (z.B. etwa 4 bis 20 Atm für CO₂ bei gewöhnlicher Temperatur) sind geeignet, die zweite Annäherung (vergl. Nr. 52) und also dC/dT^{-1} zu liefern. Es kann dazu

$$\alpha_{vR} = K_4^2 \left(\frac{d\mathfrak{B}}{dt^{-1}} + K_4 \frac{d\mathfrak{C}}{dt^{-1}} \frac{v_{\text{vap}}^{-1} + v_{\text{liq}}^{-1}}{2} + \dots \right) \quad (67)$$

auch in Betracht gezogen werden.

Umgekehrt kann aus den Werten, welche die empirische Zustandsgleichung (37) für \mathfrak{B} und \mathfrak{C} ergeben, wie in Nr. 44c geschlossen werden, dass das Kraftfeld, in welchem die Moleküle im Innern des Stoffes sich bewegen, nicht von homogener, sondern von körniger Struktur ist. Wir werden sehen, dass auch die in dieser Nummer angeführten Tatsachen sich dadurch jedenfalls teilweise erklären lassen.

46. Die Ableitung der Zustandsgleichung aus der statistischen Mechanik. a) Nr. 42, 44 und 45 zufolge werden wir in den folgenden Nummern von unseren Voraussetzungen die in Nr. 40 und 43 noch beibehaltene fallen lassen, dass die anziehenden Kräfte sich im Innern des Stoffes heben. Wir fassen dabei erst den Fall ins Auge, dass die anziehenden Kräfte der Moleküle als Boltzmann-van der Waals'sche Kräfte

515) Siehe van der Waals bei van Rij, Fussn. 447, p. 74—84, und Fussn. 421. Er schreibt diese Temperaturabhängigkeit von α_{vR} der in Nr. 48 und 49 zu behandelnden Scheinassoziation zu.