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_0410

LOG Titel: 49. Berücksichtigung der Bildung von Konglomeraten bei der Berechnung der Stoßfunktion. Modifikation von Rw

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

der statistischen Mechanik und kommt zu einem gleichen Resultat (vergl. Nr. 46c und 47c). Es wäre interessant zu wissen, in wie weit die Rechnungen von *Reinganum* über die Zustandsgleichung schwach komprimierter Gase (vergl. Nr. 44b) eine Stütze für die von ihm abgeleitete Temperaturfunktion geben. Vergl. weiter Nr. 47d.

Von *van der Waals*⁵⁵⁷⁾ wird (vergl. Nr. 45b) der Einfluss der Konglomeratenbildung, dem er auch durch eine Modifikation von R_w (vergl. Nr. 47b), also eine *Scheinassoziation*, Rechnung trägt (Nr. 49), in a_w berücksichtigt, indem

$$a_w = a_{w0} \{1 - (1 - k_a) x\}^2 \quad (87)$$

gesetzt wird, wo $k_a < 1$, wahrscheinlich unweit von 0,5, und x die relative Zahl der als einfach gezählten Moleküle, die zu komplexen Molekülen zusammengetreten sind (vergl. Nr. 49c), vorstellt. Dies entspricht der Annahme, dass a_w durch Aneinanderlagerung der Moleküle vermindert wird, indem die zu einander gekehrten Teile der Moleküle nicht oder nur abgeschwächt nach aussen zur Wirkung kommen, z. B. dadurch, dass dieselben dem Auftreten von Haftprozessen (vergl. Nr. 31b) mit anderen Molekülen nicht zugänglich sind.

49. Berücksichtigung der Bildung von Konglomeraten bei der Berechnung der Stossfunktion. Modifikation von R_w . a) Wir kommen jetzt zu den Fällen (vergl. Nr. 47a und b), in denen das *Boltzmannsche* Verteilungsgesetz (Nr. 46a), wenn man die Rechnung durchführen könnte, lehren würde, dass bei dem Zusammentreffen zwei Moleküle relativ häufig einige Zeit nahezu geschlossene Bahnen um einander beschreiben, bzw. eines in der Nähe eines anderen verbleibt, sodass sie als ein Doppelmolekül (vergl. Nr. 35), oder dass verschiedene Moleküle während kurzer Zeit einander äusserst nahe sind, sodass sie als mehrfache Moleküle aufgefasst werden können. Es ist besonders Grund vorhanden, vorübergehende Konglomeratenbildung ins Auge zu fassen, wenn in dem mittleren zur Wirkung kommenden Attraktionspotential rund um ein Molekül, das im Allgemeinen als aus verschiedenen Teilen bestehend aufgefasst werden kann (vergl. Nr. 31c), der

557) *J. D. van der Waals*, Fussn. 421. In [e] Okt. 1910 beweist derselbe, dass die Annahme eines Kohäsionsdruckes gleich $\frac{a}{v^\mu}$ mit konstanten a und μ nicht die richtige Form für a_{vR} (Nr. 45b) gibt.

den *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften zuzuschreibende Teil überwiegt. Man könnte diesen Fällen die *van der Waals'sche* Scheinassoziation zuordnen, während bei dem Überwiegen des zweiten Teiles des Anziehungspotentials, jenes der *Boltzmann'schen* Kräfte, von der zu den chemischen Wirkungen übergehenden (vergl. Nr. 47b) Assoziation⁵⁵⁸) zu sprechen wäre⁵⁵⁹).

b) Man kann diese Doppel- oder mehrfachen Moleküle (vergl. a) als einem in Dissoziation begriffenen Stoff angehörend betrachten und die nach der Berechnung auf dieser Grundlage augenblicklich anwesende Zahl derselben bei der Angabe von R_w für den jetzt als Gemisch (vergl. Abschn. IVb) aufgefassten Stoff berücksichtigen⁵⁶⁰). In dieser Weise kam *Natanson*⁵⁶¹) zu der Gleichung

$$pv = RT \left(1 - \frac{a_{\text{NAT}} T e^{\frac{m_{\text{NAT}}}{T}}}{v} + \frac{b_{\text{NAT}}}{T v^2} \right) \quad (88)$$

für nicht sehr grosse Dichten. Für grössere wäre dieselbe durch sehr komplizierte Glieder zu ergänzen. Sie stimmt aber auch bei niedrigen Drucken nicht recht gut.

Zu der Form $p = RT (v - b_{\text{BM}})^{-1} - A_{\text{BM}} (v - b_{\text{BM}})^{-2}$ gelangten bei kleinen Dichten *Boltzmann* und *Mache*⁵⁶²), und zwar setzen sie mit Vernachlässigung der Quasiverkleinerung (Nr. 30b) $b_{\text{BM}} = \text{konst.}$; die Gleichung gibt dann aber nicht nur keinen kritischen Punkt, sondern auch keine Flüssigkeit; um diese zu erhalten, muss dann die Bildung von Konglomeraten, welche auf höhere Potenzen von $(v - b_{\text{BM}})^{-1}$ führen, angenommen werden⁵⁶³).

558) Vergl. für diese Nr. 35c und Fussn. 351.

559) Weil aber jedenfalls die Quasiverkleinerung (Nr. 40) in Rechnung gezogen werden soll, so gehen *P. Bogdan*, ZS. physik. Chem. 57 (1907), p. 349, vergl. Fussn. 381, der jede Abweichung von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w auf Rechnung der Assoziation schreibt, und *H. v. Jüptner*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 579, besonders 64 (1908), p. 709, der dasselbe für die Abweichung, welche K_4 von $\frac{8}{3}$ zeigt (Nr. 41a), tut [vergl. *J. J. van Laar*, Arch. Teyler (2) 11 (1908), p. 267, 276], zu weit, wenn sie aus jenen Abweichungen den zwingenden Schluss ziehen wollen, dass jede Flüssigkeit als polymerisirt angesehen werden soll (vergl. Nr. 35b).

560) Vergl. *Drucker*, Nr. 51a.

561) *L. Natanson*. Diss. Dorpat 1887; Ann. Phys. Chem. 33 (1888), p. 683.

562) *Boltzmann* und *Mache*. Cambridge Trans. Phil. Soc. 18 (1899), p. 91 = *Boltzmann* Wiss. Abh. 3, p. 654.

563) Von *G. Jäger*, Wien. Sitz.-Ber. 101 (1892), p. 925, vergl. Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 31, wird angenommen, dass der Flüssigkeitszustand einfach durch

c) *Van der Waals*⁵⁶⁴) und *Swart*⁵⁶⁵) haben die als Dissoziationsproblem gefasste Bestimmung der Zahl von Komplexen von zwei Molekülen allgemeiner behandelt für den Fall, dass man die weiteren Kräfte zu einem Kohäsionsdruck zusammenfassen kann und die Moleküle harte (Nr. 30b) sind. Die gefundene Lösung ist für kleine Dichten wohl anwendbar.

In Ausführung der *van der Waals*'schen Anschauungen über die Scheinassoziatio (vergl. Nr. 48f und 23) behandelt *van Rij*⁵⁶⁶) dasselbe Problem weiter. Merkwürdig ist, dass in Übereinstimmung mit *van der Waals*⁵⁶⁷) aus vorliegenden Bestimmungen der Grenzlinie und aus den *Amagat*'schen Isothermen für CO₂ Bildung von Konglomeraten aus mehr als zwei Molekülen zugleich gefunden wird.

Bei der weiteren Entwicklung der Zustandsgleichung auf Grund dieser Anschauungen, bei der a_w nach Gl. (87) und

$$R_w = R_{w0} \left\{ 1 - \frac{n-1}{n} x \right\} \quad (89)$$

angesetzt werden, und nach Nr. 69c eine Beziehung zwischen x (vergl. Nr. 48f) und v und T abgeleitet wird, findet *van der Waals*⁵⁶⁸)

Zusammenballen der Moleküle mittels *Boltzmann*'scher Kräfte entsteht, sodass die Zahl der komplexen Moleküle jedesmal mit $pv_M = R_{JM} (1 + \alpha t)$ und die mittlere Geschwindigkeit u_J derselben mit $M_J u_J^2 = Mu^2$ aus M und u im *Avogadro*'schen Zustand gefunden werden. Diese Vorstellung von übereinander rollenden, tropfenartigen [*H. Mache*, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 110 (1901), p. 176; 111 (1902), p. 382] Kugelhäufen von Hunderten Molekülen ist wohl zuerst von *de Heen* [Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) 27 (1894), p. 885] ausgedacht. Anknüpfung an eine weiter ausgearbeitete Theorie besteht nicht. In *Winkelmann*'s Handbuch der Physik III 2te Aufl., Leipzig 1906, p. 711, kommt *Jäger* durch Betrachtung der Änderung von R_w infolge von Komplexbildung und Einführung von b_w zur *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung. Für eine besondere Zustandsgleichung für Flüssigkeiten vergl. Fussn 587.

564) *J. D. van der Waals* [b] p. 29.

565) *A. J. Swart*, ZS. physik. Chem. 7 (1891), p. 120. Diss. Amsterdam 1890.

566) *G. van Rij*, Diss. Amsterdam 1908, p. 85.

567) Siehe bei *G. van Rij*, Diss. Amsterdam 1908, p. 82.

568) *J. D. van der Waals* [e] Mai 1910 p. 78. Vergl. weiter [e] Okt. 1910, p. 549, März, April 1911, p. 1310, 1458. Dabei wird vorläufig der Einfluss der Konglomeratenbildung auf b_w nicht mit in Betracht gezogen. *J. J. van Laar*, Amsterdam Akad. Versl. Sept. 1911, p. 367, verlegt dagegen jenen Einfluss in R_w und b_w und lässt a_w ungeändert. Dabei nimmt er in der Umgegend des kritischen Punktes die Konglomerate als aus 2 bis 3 Molekülen bestehend an (vergl. Fussn. 569). Vergl. Fussn. 1043.

(vergl. auch Fussn. 463) sogar die Zahl der zu einem Konglomerat zusammentretenden Moleküle grösser als sieben (vergl. Nr. 86a)⁵⁶⁹⁾.

50. Die Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas. a) Da bei der Annäherung an den kritischen Punkt Liquid-Gas die von den *Boltzmann-Gibbs'schen* Prinzipien (Nr. 46) beherrschten Dichteunterschiede (Schwarmbildung Nr. 48f), der bis ∞ ansteigenden Zusammendrückbarkeit der Substanz wegen, besonders hervortreten, ist zu erwarten, dass bei der Entwicklung der Zustandsgleichung für die Umgebung des kritischen Punktes nach jenen Prinzipien Glieder auftreten werden, die mit der grossen Zusammendrückbarkeit in der Nähe des kritischen Punktes zusammenhängen. Diese Glieder werden wahrscheinlich durch die Art der Abweichung der Zusammendrückbarkeit in dem kritischen Gebiet (∞ im kritischen Punkt und von diesem aus, soweit sie das realisierbare homogene Gebiet betrifft, allseitig schnell abfallend) für dasselbe eine besondere Bedeutung erlangen, während sie für benachbarte Gebiete nicht mehr in Betracht kommen. Während eine allmähliche Verschiebung oder Verzerrung, die sich durch das ganze Diagramm durchzieht, wie z. B. eine kontinuierliche Änderung von a_w , b_w oder R_w , sich experimentell nicht besonders zeigen würde, werden die betreffenden Glieder in der Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes demgemäss zum Schluss führen können, dass die Eigenschaften in diesem Gebiet in beobachtbarer Weise abweichen von den Eigenschaften, die man durch Interpolation zwischen Zuständen, die um den kritischen herumliegen, aber weiter von ihm entfernt bleiben, erwarten sollte⁵⁷⁰⁾.

b) In der Tat scheint nach *Kamerlingh Onnes* und *Keesom*⁵⁷¹⁾ aus den vorliegenden genauesten Messungen in der Nähe des kritischen

569) Es könnten diese aus mehreren Molekülen bestehenden Konglomerate, die vielleicht sperrige Struktur haben, den Übergang in den festen Aggregatzustand vorbereiten und schliesslich (vergl. Nr. 47b) bewirken, während die an bestimmte empfindliche Stellen (*Boltzmann* [b] Abschn. VI) gebundene, im Gegensatz zu der oben behandelten als chemisch zu betrachtende Assoziation (Nr. 35) dagegen in Konglomeratenbildung aus nur wenigen (z. B. zwei) Molekülen bestehen könnte.

570) Dieser Fall würde z. B. eintreten, wenn die betreffenden Glieder eine Form hätten wie

$$p_{st} = - \left\{ m_{10} (v-v_k) + m_{01} (T-T_k) \dots \right\} e^{-n_{20} (v-v_k)^2 - n_{02} (T-T_k)^2}$$

571) *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*. Leiden Comm. Nr. 404a (1908).