

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_0411

LOG Titel: 50. Die Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas

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

(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 α_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 sollte ⁵⁷⁰).

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

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

571) *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*. Leiden Comm. Nr. 104a (1908).

Punktes hervorzugehen, dass dieser Schluss von den Tatsachen bestätigt wird. Man hat dann zu unterscheiden zwischen der von den experimentellen Unzulänglichkeiten befreiten (vergl. Fussn. 84) *Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes* ⁵⁷²⁾ und der Zustandsgleichung, die z.B. nach Nr. 36 aus Isothermenbestimmungen, die den kritischen Punkt umfassen, aber sich nicht zu dicht demselben nähern, abgeleitet wird, und die von *Kamerlingh Onnes* und *Keesom* ⁵⁷¹⁾ die *spezielle ungestörte Zustandsgleichung* genannt wird. Der Unterschied zwischen diesen beiden ist dann die *Störungsfunktion in der Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes* ⁵⁷³⁾.

Dass eine solche Störungsfunktion vermutlich existiert, wurde abgeleitet aus:

a. dem Unterschied der aus der empirischen Zustandsgleichung (Nr. 36) berechneten kritischen Daten und den experimentellen ⁵⁷⁴⁾;

572) Es wird dabei vorausgesetzt, dass die einkomponentige Substanz in thermodynamischem Gleichgewicht ist und keinen andern äussern Kräften als dem äussern Druck unterliegt (vergl. Nr. 1a), sodass Einflüsse, wie die von Temperaturunterschieden, von kleinen Quantitäten Beimischung und besonders von nicht gleichgewichtsmässiger Verteilung derselben (vergl. Fussn. 239), von Gravitation [*Gouy*, Paris C. R. 115 (1892), p. 720, 116 (1893), p. 1289, *J. P. Kuenen*, Leiden Comm. Nr. 17 (1895), *W. H. Keesom* [a] p. 51, *G. H. Fabius*, Diss. Leiden 1908, p. 86, bei Anwesenheit einer geringen Quantität Beimischung Fussn. 728], von Kapillarität, von Adsorption der Gefässwände, eliminiert oder berücksichtigt sind (vergl. *van der Waals* [e] Juni 1903, p. 106).

573) Von experimenteller Seite treten noch Störungen, die verursacht sein können durch Beimischungen, die chemisch eine eigene Existenz führen können, welche zu entfernen es aber nicht möglich gewesen ist, und welche immer in bestimmten Quantitäten auftreten, in die Störungsfunktion ein, so lange die Natur und die Quantität dieser Beimischungen nicht bekannt sind (vergl. weiter Leiden Comm. Nr. 104a, p. 5).

574) *H. Kamerlingh Onnes* und *Frl. T. C. Jolles*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907), p. 5, berechneten aus der speziellen empirischen reduzierten Zustandsgleichung für CO₂ (Fussn. 368) nach Gl. (10) für den kritischen Punkt in dieser ungestörten Zustandsgleichung:

$$t_{k.ungest.} = 1,010595, \quad v_{k.ungest.} = 1,0379, \quad p_{k.ungest.} = 1,06566.$$

Die beträchtliche Verschiebung des kritischen Punktes, welche man hier findet, wird von einer relativ geringen Neigungsveränderung der Isothermen in diesem Gebiete hervorgerufen.

Eine derartige Abweichung im Isothermendiagramm zeigte sich schon *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 74 (1901), p. 15, vergl. auch *A. Batschinski*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 330 und für die *Keesom'schen* CO₂-Isothermen Leiden Comm. Nr. 104a (1908), p. 6. Es ist indessen die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass eine Störung, wie sie hier hervortritt, dadurch bedingt sein könnte, dass die empirische Zustands-

β . der Ungleichheit, welche die genauesten bis jetzt vorliegenden Messungen ergeben zwischen K_5 und K_6 (Nr. 41a), wenn K_5 aus Isothermbestimmungen oberhalb T_k , K_6 aus der Dampfspannungskurve abgeleitet wird ⁵⁷⁵); während

γ) in den Dampfspannungskurven, und vielleicht auch in dem Sättigungsvolumen, für CO_2 und CH_3Cl einige $\frac{1}{10}^\circ$ unter T_k Andeutungen einer Störung vorliegen ⁵⁷⁶).

Aus dem unter β gefundenen folgt, dass man mittels der *Planck*-schen Beziehung (Nr. 41a)

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v_k} \right]_{T_k} = \left[\frac{dp_{\text{koex}}}{dT} \right]_{T_k} \quad (90)$$

ein anderes v_k ableitet als mittels des Gesetzes der geraden Mittellinie aus den Volumina der gesättigten Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes gefunden wird. Wir werden das erstere ⁵⁷⁷) v_{ks} , das letztere v_{kd} nennen,

gleichung mit der beschränkten Zahl Virialkoeffizienten von Nr. 36 nicht im Stande sei, den von den experimentellen Unzulänglichkeiten befreiten Isothermen in der Nähe des kritischen Punktes zu folgen.

575) Aus den Messungen für CO_2 von *Amagat* folgt: $K_{5d} = 7,3$, $K_6 = 6,5$ [*W. H. Keesom*, Leiden Comm. Nr. 75 (1901), p. 9], aus denen von *Keesom* [a]: $K_{5d} = 7,12$, $K_6 = 6,71$ (Leiden Comm. Nr. 104a, p. 7). Einen gleichartigen Unterschied fanden *Brinkman*, Diss. Amsterdam 1904, für CO_2 und CH_3Cl , und *Mills*, J. phys. chem 8 (1904), p. 594, 635, vergl. 9 (1905), p. 402, für Äthyläther (Messungen von *Ramsay* und *Young*), Isopentan und normales Pentan (*Young*). Es liegt hier jedenfalls ein Verhalten vor, das auf eine Störung in der Zustandsgleichung, sie möge den in *a* erwähnten Dichteunterschieden zuzuschreiben sein oder nicht, hinweist. Vergl. auch Fussn. 577. Die Messungen an Argon, *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 118a (1910), p. 6, scheinen anzudeuten, dass für diesen Stoff der Unterschied zwischen K_{5d} und K_6 kleiner ist.

576) Siehe weiter Leiden Comm. Nr. 104a. Aus der Vergleichung der Messungen von *Keesom* mit denen von *Kamerlingh Onnes* und *Fabius* an CO_2 würde z. B. eine Krümmung des *Cailletet*- und *Mathias*'schen Durchmessers (Nr. 85) in der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes hervorgehen (vergl. die eben zitierte Arbeit, p. 10). Dieses findet eine weitere experimentelle Bestätigung durch die Beobachtungen an SO_2 von *E. Cardoso*, Paris C. R. 153 (1911), p. 257. Dagegen ist hervorzuheben, dass aus den sehr sorgfältigen Messungen von *Young* an Isopentan eine Störung, wie unter γ erwähnt (vergl. aber Fussn. 575), nicht hervorgeht.

577) Dieses wurde von *Keesom* [a] als kritisches Reduktionsvolumen (vergl. Nr. 38b) der Vergleichung von binären Gemischen mit einem einkomponentigen Stoff nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände zu Grunde gelegt, um dadurch den Einfluss der durch β angezeigten Störung, die bei Gemischen im Faltenpunkt, also in einem nur ausnahmsweise (Nr. 67b) mit dem kritischen Punkt des einkomponentigen Stoffes korrespondierenden Zustände zu erwarten ist, zu elimi-

und dementsprechend z. B. $K_{5s} = K_6$ und K_{5d} , K_{4s} und K_{4d} (vergl. Fussn. 453) unterscheiden.

Wie für K_{4d} und K_6 (Nr. 41a und b) für verschiedene Stoffe verschiedene Werte gefunden werden, so wird auch die Störungsfunktion für verschiedene Stoffe verschieden sein⁵⁷⁵⁾, und dürfte diese sowie auch die verschiedenen Werte von T_{0MEY} und v_{0MEY} (vergl. Nr. 38a und Fussn. 386) in Beziehung stehen zu den entsprechenden Werten von f_{wk} (Nr. 83, 84).

c) Eine in der Nähe des kritischen Punktes auftretende Erscheinung ist die zuerst von Avenarius⁵⁷⁸⁾ erwähnte *kritische Opaleszenz*. Von den vorliegenden Erklärungsversuchen für die dadurch angezeigten Dichteunterschiede von Konowalow⁵⁷⁹⁾ (Kondensation um Kerne, vergl. Fussn. 937), Donnan⁵⁸⁰⁾ (Bildung von kleinen Flüssigkeitstropfen, weil diese noch eine positive Oberflächenspannung haben sollten bei

niren. Dabei wurde angenommen, dass für den einkomponentigen Stoff die Störung in p_k und T_k in erster Annäherung zu vernachlässigen sei. Die weitere Untersuchung der Störungsfunktion soll hierüber näheres lehren.

578) M. Avenarius. Ann. Phys. Chem. 151 (1874), p. 306. Vergl. weiter für einkomponentige Stoffe: A. Nadeschdin, Exner's Repertorium 23 (1887), p. 633; M. Altschul, ZS. physik. Chem. 11 (1893), p. 579; K. v. Wesendonck, Naturw. Rundschau 9 (1894), p. 209, 22 (1907), p. 145, ZS. physik. Chem. 15 (1894), p. 262; W. Ramsay, ZS. physik. Chem. 14 (1894), p. 486; P. Villard, Ann. chim. phys. (7) 10 (1897), p. 408; W. H. Keesom [a] p. 51; M. W. Travers und F. L. Usher, London Proc. Roy. Soc. A 78 (1906), p. 247; S. Young, London Proc. Roy. Soc. A 78 (1906), p. 262; H. Kamerlingh Onnes und G. H. Fabius, Leiden Comm. Nr. 98 (1907); F. B. Young, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 793; E. Cardoso, J. chim. phys. 9 (1911), p. 769. Die von Bradley, Browne und Hale, Phys. Rev. 19 (1904), p. 258, 26 (1908), p. 470, studierte Erscheinung wird wohl Temperaturunterschieden zuzuschreiben sein, die durch Dichteschwingungen hervorgerufen werden.

579) D. Konowalow. Ann. d. Phys. (4) 10 (1903), p. 360. Diese Arbeit betrifft zwar die Opaleszenz in Flüssigkeitsgemischen nahe am kritischen Trennungspunkt (Nr. 68a), zu bemerken ist aber, dass das Verhalten hier, sowie beim Faltenpunkt der Gas-Liquid-Falte (Nr. 67) für binäre Gemische, dasselbe ist als bei einkomponentigen Stoffen beim kritischen Punkt Gas-Liquid. Vergl. hierüber, sowie auch über ternäre Gemische, weiter S. v. Wroblewski, Ann. Phys. Chem. 26 (1885), p. 144; J. P. Kuenen [a] p. 375, Diss. Leiden 1892, p. 21; W. H. Keesom [a] p. 57; F. Guthrie, Phil. Mag. (5) 18 (1884), p. 30, 497, 504; V. Rothmund, ZS. physik. Chem. 26 (1898), p. 433; 63 (1908), p. 54, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (Bredig's Handbuch der angewandten physikalischen Chemie Bd. 7) Leipzig 1907, p. 76; J. Friedländer, ZS. physik. Chem. 38 (1901), p. 385; W. Ostwald [c] p. 684; F. A. H. Schreinemakers, ZS. physik. Chem. 29 (1890), p. 585; J. Timmermans, ZS. physik. Chem. 58 (1907), p. 129, Amsterdam Akad. Versl. Okt. 1910; W. v. Lepkowski, ZS. physik. Chem. 75 (1910), p. 608.

580) F. G. Donnan. Chem. News 90 (1904), p. 139. Vergl. Fussn. 582.

Temperaturen, bei denen grössere Tropfen nicht mehr stabil sind), und von *Smoluchowski* ⁵⁸¹⁾ [durch die Wärmebewegung bedingte, von den *Boltzmann-Gibbs*'schen Prinzipien (Nr. 46) beherrschte Dichteunterschiede, vergl. a], wird der letzte durch die spektrophotometrischen Messungen von *Kamerlingh Onnes* und *Keesom* ⁵⁸²⁾ als wahrscheinlich richtig hervorgehoben ⁵⁸³⁾.

d) Es bleibt noch übrig, wenn möglich aus der Annahme der *Smoluchowski*'schen Dichteunterschiede (c), welche durch die grosse Zusammendrückbarkeit in der Nähe des kritischen Punktes (a) besonders in den Vordergrund treten, eine Störungsfunktion abzuleiten und zu untersuchen, ob die in *b* α, β, γ , erwähnten Abweichungen dieser Störungsfunktion unterzubringen und so mit der in *c* behandelten Opaleszenz in Zusammenhang zu bringen sind ⁵⁸⁴⁾.

581) *M. v. Smoluchowski*, Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 205. Einen ersten Versuch zur kinetischen Erklärung der kritischen Opaleszenz gab *Küster*, Lehrbuch der physik. Chemie, p. 1907 (zitirt nach *F. B. Young*, Fussn. 578).

582) *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Nr. 104b (1908). Die Intensität des zerstreuten Lichtes wird (mit Ausnahme eines unmittelbar an T_k heranliegenden Gebietes) mit $T - T_k$ annähernd umgekehrt proportional gefunden (vergl. auch die Messungen von *F. B. Young*, Fussn. 578); es folgt hieraus die mittlere Dichteabweichung annähernd umgekehrt proportional $(T - T_k)^{1/2}$, was mit der *Smoluchowski*'schen Annahme stimmt. Dieselbe Beziehung prüfte *Wo. Ostwald*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 848, für Flüssigkeitsgemische in der Nähe des kritischen Trennungspunktes. Ebenfalls fanden *Kamerlingh Onnes* und *Keesom* bei einer vorläufigen Messung des Absolutwertes der Intensität des zerstreuten Lichtes, wenigstens der Grössenordnung nach, Übereinstimmung. Dazu wurde die absolute Intensität des zerstreuten Lichtes auf Grund jener Annahme abgeleitet von *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Nr. 104b (1908), p. 27 Fussn. 1, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 591 [dabei wurde der in letzter Arbeit p. 598 Fussn. 2 erörterten neuen Berechnung die *Perrin*'sche Zahl $N = 7,05 \cdot 10^{23}$, Physik. ZS. 11 (1910), p. 461, zu Grunde gelegt, vergl. die neuere von *Perrin* gegebene Zahl Fussn. 173]. Eine andere Ableitung gab *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 1275. Es ist als wahrscheinlich zu betrachten, dass die *Donnan*'schen Tröpfchen sich auf denselben Grund wie die *Smoluchowski*'schen Dichteunterschiede zurückführen lassen, und dass daher die Ausarbeitung der *Donnan*'schen Hypothese zu denselben quantitativen Verhältnissen führen sollte [vergl. *V. Rothmund*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 54; *K. v. Wesendonck*, Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908), p. 483].

583) Es dürfte diese Erscheinung, deren weitere experimentelle und theoretische Untersuchung erwünscht ist, vergl. *W. H. Keesom*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 591, eine sehr anschauliche Befestigung der Ansichten über die molekulare Bewegung (vergl. Fussn. 173) darstellen.

584) Auf Grund dieser Dichteunterschiede reiht *Wo. Ostwald* ⁵⁸²⁾ die ein-komponentigen Stoffe in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas in der Klasse der *Isodispersoide* ein.

Nach *K. v. Wesendonck*, Fussn. 578 und 582, soll der Übergang vom heterogenen zum homogenen Gleichgewicht, wenn bei konstanter kritischer Dichte die