

## 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\_0413

**LOG Titel:** 52. Weitere Probleme der Kinetik der Gase mit Rücksicht auf die Zustandsgleichung

**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)

ganze Gebiet der Beobachtungen, verlangt wird, möchten die andren Gleichungen, welche vorgeschlagen sind, alle zurückstehen hinter den mittleren empirischen Gleichungen von Nr. 36, die auch den *van der Waals'schen* Grundgedanken der Identität des flüssigen und gasförmigen Zustandes (Nr. 23) und das Gesetz der korrespondirenden Zustände zum Ausdruck bringen, und deren quantitative Richtigkeit so weit reicht wie letzteres Gesetz selbst<sup>589)</sup> 590). Die erwähnten Gleichungen von Nr. 36 sind aber andererseits, wo es auf Verständnis der Zustandsgleichung ankommt, jeder Gleichung unterlegen, welche, sie möge denn quantitativ unrichtig sein, aus bestimmten, wenn auch (Nr. 5a) mit weitgehender Vereinfachung der Wirklichkeit gewählten Voraussetzungen streng abgeleitet ist<sup>591)</sup>.

52. Weitere Probleme der Kinetik der Gase mit Rücksicht auf die Zustandsgleichung. Die öfters grossen Abweichungen, welche zwischen streng abgeleiteten Gleichungen (vergl. Nr. 51b Schluss) und den die Beobachtungen zusammenfassenden empirischen Gleichungen bestehen bleiben, werden unablässig dazu auffordern, neue scharf formulirte Voraussetzungen auszudenken, welche geeignet sind, zu theoretischen Gleichungen zu führen, die in besserer Übereinstimmung mit den empirischen sind als die jetzigen. Man wird bei der Behandlung derselben, das Beispiel von *van*

---

589) Eine Formel [*Amagat*, J. de phys. (3) 8 (1899), p. 353], welche die Eigenschaften der Kohlensäure innerhalb des Gebietes der Versuche von *Amagat* darstellt, enthält 10 Konstanten, ist aber der Form nach für Rechnungen weniger leicht zu handhaben als die von Nr. 36.

590) Erwähnt seien noch die Gleichungen von *Dieterici*, Ann. Phys. Chem. 69 (1899), p. 703, Ann. d. Phys. (4) 5 (1901), p. 51, welche letztere als nicht genügend von *Keesom*, Leiden Comm. Nr. 75 (1901), p. 10, erwiesen ist [vergl. *C. Dieterici*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 222 u. f.]. Vergl. auch *Thorkell Thorkelsson*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 633. Weiter *Berthelot* Paris C. R. 130 (1900), p. 118 mit  $b_w = b_{wk} [1 + 0,3 (t - 1)]$  und p. 565 mit  $b_w = b_{wk} \cdot e^{0,475 (t-1) + 0,300 (t-1)^2}$  für das Flüssigkeitsgebiet bis  $p = 20 \text{ pk}$ .

Vergl. *J. E. Verschaefelt*, Leiden Comm. Nr. 55 (1900), und später allgemeiner, Arch. Néerl. (2) 6 (1901), p. 650, für die Nähe des kritischen Punktes.

Siehe auch *Walter*, die Durchdringlichkeit zweier Moleküle, Ann. Phys. Chem. 16 (1882), p. 500. *Ch. Antoine*, Paris C. R. 110 (1890), p. 632, 112 (1891), p. 284. *Brillouin*, J. de phys. (3) 2 (1893), p. 113. *A. Batschinski*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 310. Für das assoziierte Wasser noch *Starkweather*, Sill. J. (4) 7 (1899), p. 129.

Für *Weinstein* sei auf dessen Lehrbuch, Thermodynamik und Kinetik der Körper, Braunschweig 1901—1908, verwiesen.

591) Vergl. *Boltzmann's* Bemerkungen über die Notwendigkeit, die Rechnungen auf Grund bestimmter Vorstellungen exakt durchzuführen, *Boltzmann* [b] p. 4.

*der Waals* befolgend, der einmal die Quasiverkleinerung, ein anderes Mal die Scheinassoziation, ein anderes Mal die Kompressibilität des Moleküls für sich behandelt, jedesmal wohl nur einen Umstand in Rechnung ziehen. Verschiedene derartige Probleme gehen aus der Darstellung der vorigen Nummern naturgemäss hervor und wurden teilweise schon ausdrücklich angedeutet.

Als eine Aufgabe, die in dieser Hinsicht zunächst in Betracht kommen dürfte, wäre die theoretische Behandlung der zweiten Annäherung in der Zustandsgleichung mittels der *Boltzmann-Gibbs'schen* Prinzipien (Nr. 46) für harte kugelförmige Moleküle und *Boltzmann-van der Waals'sche* Kräfte, welche Behandlung zur Kenntnis des dritten Virialkoeffizienten nach diesen Voraussetzungen führen würde (vergl. Nr. 47d, besonders Fussn. 535, Nr. 48f), hervorzuheben. Es können dann die Messungen bei nicht zu kleiner Dichte (für  $\text{CO}_2$  z. B. bei etwa 4—20 Atm und gewöhnlicher Temperatur, vergl. Nr. 45c und Nr. 44b) zur Prüfung der Voraussetzungen herangezogen werden<sup>592</sup>).

Auf demselben Gebiet wäre noch bei der ersten Annäherung die Beziehung zur inneren Reibung auf derselben Grundlage durchzumustern, weiter der Einfluss einer ellipsoidischen Form der Moleküle, sowie der eines verschiedenen Verhaltens der Potentialhalbwertsstrecken (Nr. 34d) mit der Temperatur nachzuspüren.

Andererseits wäre es erwünscht, die Theorie der *van der Waals'schen* Grössen  $a_w$  (Nr. 48c) und  $b_w$  (Fussn. 337, Nr. 43) sowie  $R_w$  (Nr. 49) auf Grund der elektrischen Theorie (Nr. 32) mit Berücksichtigung der Konglomeratenbildung weiter auszuführen und mit dem Experiment zu vergleichen<sup>593</sup>).

Schliesslich dürfte der Einfluss der Temperatur auf die Energie von Vibratorbewegungen, welche die Kompressibilität der Moleküle entsprechend den verschiedenen inneren Freiheitsgraden derselben zur Folge haben, in Betracht gezogen und durch Deviationsfunktionen in Anschluss an die Theorie der spezifischen Wärme (Nr. 57) zum Ausdruck gebracht werden.

592) Es bekommen dadurch Experimente in diesem Gebiet, die nach Nr. 36 Tafel I nur spärlich vorliegen, eine erhöhte Bedeutung.

593) Die Berechnung des besondern Einflusses der Schwarmbildung, die vielleicht zu der Störungsfunktion in der Nähe des kritischen Punktes führen könnte (Nr. 50d), erscheint schon als ein nach den *Boltzmann-Gibbs'schen* Prinzipien (Nr. 46) zu behandelndes Korrekptionsproblem der ungestörten Zustandsgleichung.

Natürlich wird man hierbei wünschen, von der Zustandsgleichung der einatomigen Stoffe als einfachstem Fall ausgehend (für Helium könnte aber nach Fussn. 517 bei ganz tiefen Temperaturen der Einfluss der Stossdauer Komplikationen bedingen), die komplizirteren Zustandsgleichungen aufzubauen.

Erst wenn derartiges vorliegt, scheint es, dass man an eine rationelle Anordnung der Stoffe bezüglich ihres Verhaltens zum Korrespondenzgesetz (vergl. Nr. 34d und Nr. 38) in Verbindung mit den Eigenschaften hinsichtlich Bau und Wirkung der Moleküle (vergl. Nr. 31) denken könnte.

### III. Kalorische Grundgleichungen für den fluiden Zustand.

#### a) Formelles.

53. Bestimmung sämtlicher kalorischen Grössen durch die thermische Zustandsgleichung und eine kalorische Grundgleichung. a) Um die Werte von  $S$ ,  $U$ ,  $\mathfrak{F}_{VT}$ ,  $\mathfrak{F}_{Sp}$ ,  $\mathfrak{F}_{pT}$  und irgend einer weiteren kalorischen Grösse mit Hilfe der Formeln der allgemeinen Thermodynamik, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16, angeben zu können, genügt, wenn man die *van der Waals'sche* Auffassung der Kontinuität längs einer Isotherme zu Grunde legt<sup>594</sup>), die Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung einerseits und einer jener Funktionen  $S$ ,  $U$ ,  $\mathfrak{F}_{VT}$ ,  $\mathfrak{F}_{Sp}$ ,  $\mathfrak{F}_{pT}$  in einem Zustand für jede Temperatur, also entlang einer das ganze in Betracht kommende Temperaturgebiet durchlaufenden Linie in einem Zustandsdiagramm, z. B. auf der  $p, V, T$ -Fläche, andererseits. Der Einfachheit der Darstellung halber denken wir  $U$  entlang einer isometrischen Linie  $V = V_0$  gegeben. Für das ganze Fluidgebiet gilt dann ( $T_0$  ein bestimmter Wert von  $T$ ):

$$U_{TV_0} = U_{T_0V_0} + \int_{T_0}^T \gamma_{V_0} dT, \quad U = U_{TV_0} + \int_{V_0}^V \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV, \quad (91)$$

594) Wenn man diese Annahme nicht macht, so kompliziert sich die Sache. Es genügt aber dann, wenn man ausser der kalorischen Grundgleichung (Nr. 3) für eine das ganze Temperaturgebiet im homogenen stabilen Gebiet durchlaufende Linie, unabhängig von der thermischen Zustandsgleichung noch die Gleichung der beiden Zweige der Grenzlinie, oder die Energie für eine um den kritischen Punkt im homogen stabilen Gebiet bis zu den in Betracht kommenden Temperaturen herumgehende Linie (bzw. für jede solche Temperatur den Energieunterschied von je einem Punkt des flüssigen und des gasförmigen Zustandes), kennt.