

## 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\_0417

**LOG Titel:** 54. Umrechnung verschiedener experimenteller Daten auf ... und ... im Avo-gadroschen Zustand mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung. Darstellung von ... und ... mit Hilfe des S, T- und des S, log T-Diagra

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

dass  $v_0$  im *Avogadro'schen* Zustande genommen wird. Es ist dementsprechend für dieselben in Gl. (91) und (92)  $\gamma_{v_0}$  für  $V_0$  im *Avogadro'schen* Zustand Nr. 54e zu entlehnen und Gl. (92) mit dem Beitrag Gl. (94) zu addiren.

54. Umrechnung verschiedener experimenteller Daten auf  $\gamma_v$  und  $\kappa$  im *Avogadro'schen* Zustand mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung. Darstellung von  $\gamma_V$  und  $\gamma_p$  mit Hilfe des  $S, T$ - und des  $S, \log T$ -Diagramms.  $\gamma_v$  für Gemische im *Avogadro'schen* Zustand. a) Die in den Formeln von Nr. 53 einzuführende Grösse  $\gamma_{vA}$  sowie den Wert von  $\kappa$  im *Avogadro'schen* Zustand,  $\kappa_A$ , findet man, wenn experimentelle Bestimmungen von  $\gamma_V^{(cal)}$ ,  $\gamma_p^{(cal)}$  oder  $\kappa$  <sup>599</sup>) vorliegen, mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung und

$$\gamma_p^{(cal)} = \gamma_v^{(cal)} - \frac{J_\gamma T}{M} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v_\Theta}\right)_T}$$

$$\gamma_{pA}^{(cal)} = \gamma_p^{(cal)} + \frac{J_\gamma T}{M} \int_{p_A}^p \left(\frac{\partial^2 v_\Theta}{\partial T^2}\right)_p dp \quad (95)$$

$$\gamma_{vA}^{(cal)} = \gamma_v^{(cal)} - \frac{J_\gamma T}{M} \int_{v_A}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv_\Theta \quad 600),$$

mit welchen man auch verschiedene experimentelle Werte auf einander zurückführen kann.

---

599) Nur die *mittleren spezifischen Wärmen*  $\frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \gamma_v^{(cal)} dT = \gamma_v^{(cal)}$  und

$\frac{T_1 - T_2}{p}$  ebenso  $\gamma_p^{(cal)}$  und  $\kappa$  sind der experimentellen Bestimmung direkt zugänglich. Die spezifische Wärme wird bisweilen auch Wärmekapazität genannt (vergl. Fussn. 30).

600) Nach den Gl. (100), (93) und (92) von Enc. V 3, Art. *Bryan*, unseren Bestimmungen über die Einheiten (Einh., besonders Einh. d.)  $J_\gamma = \left(\frac{1,01321}{0,999973} \times 10^6 \text{ } \Theta_M\right) J^{-1} = 542,2$ , welche wir die *Mayer'sche Zahl* nennen werden (vergl. Einh. a, Fussn. 23, und Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 2 mit  $J = 4,188 \times 10^7$  nach Fussn. 28).  $M(\kappa_A - 1)\gamma_{vA}^{(cal)} = \alpha_A J_\gamma$  [Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (111)] gibt eine Kontrollbeziehung zwischen Gasdichte, Molekulargewicht und absoluter Temperatur einerseits und  $\gamma_{vA}$ ,  $\kappa_A$ ,  $J$  (spezifische Wärme des Wassers in absolutem Maass, vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 2) andererseits.  $p_A$ , bzw.  $v_A$  in Gl. (95) bezeichnen irgend einen Druck, bzw. ein Volumen im *Avogadro'schen* Zustande.

Hat man die spezielle empirische Zustandsgleichung (Nr. 36) für den betrachteten Stoff, so lassen sich die Rechnungen alle genau ausführen (vergl. Fussn. 604). Die graphische Behandlung bekannter Isothermen <sup>601</sup>) leistet dasselbe, ist aber nicht so scharf als diese Rechnungen. Ist das spezielle Zustandspolynom noch nicht aufgestellt, so ermöglicht die mittlere reduzierte Zustandsgleichung (Nr. 36) die ange-näherten Rechnungen bei normalen Stoffen <sup>602</sup>).

b) Die Rechnungen vereinfachen sich sehr, wenn die Dichten so klein sind, dass von der empirischen Zustandsgleichung nach Nr. 36 nur noch das zweite und dritte Glied mitgenommen zu werden brauchen. Dieselben decken sich dann mit den für Gase von nahezu normaler Dichte aufgestellten Rechnungen von *Leduc* <sup>603</sup>). Im Falle von Gasen von nahezu normaler Dichte werden die Korrekturen so klein <sup>604</sup>), dass dieselben nicht grösser als die Unsicherheiten in der Bestimmung von  $\gamma_{vA}$  sind <sup>605</sup>), sodass man annähernd einfach  $\gamma_{vA} = \gamma_{v(p=1)}$ ,  $\gamma_{pA} = \gamma_{p(p=1)}$  setzen darf.

c) Über die Abweichung des Wertes von  $\gamma_v - \gamma_{vA}$  vom Wert Null, der z. B. nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  zu erwarten wäre, haben wir schon Nr. 42 gehandelt.

Ein Bild von den Änderungen von  $\gamma_p$  <sup>606</sup>) nach den in *a* ge-

601) *Joule* und *Thomson*, London Phil. Trans. 144 (1854), p. 321. *M. Margules*, Über die spezifische Wärme komprimierter Kohlensäure, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 97 (1888), p. 1385, wendet die *Andrews'schen* Isothermen an. *Amagat*, Paris C. R. 121 (1895), p. 863; 122 (1896), p. 66, 120; 130 (1900), p. 1443, seine eigene Beobachtungen *Witkowski*, Fussn. 607, ebenso. *M. Reinganum* [f] p. 1016, die *Young'schen* Isothermen von Isopentan. *A. Wigand*, Marburg Sitz.-Ber. Febr. 1907, prüfte direkt Gl. (93) von Enc. V 3, Art. *Bryan*, an den Messungen von *Lussana* (Fussn. 621).

602) Um  $\gamma_{vA}$ ,  $\gamma_{pA}$  oder  $\kappa_A$  zu berechnen, wenn die Beobachtungen von  $\gamma_v$ ,  $\gamma_p$  und  $\kappa$  nach  $\frac{1}{v}$  oder  $p$  entwickelt gegeben sind, braucht man nur auf  $\frac{1}{v} = 0$  oder  $p = 0$  zu extrapolieren (vergl. Fussn. 621 und 625).

603) *A. Leduc* [b] pp. 27—46, vergl. Nr. 44b. Weiter Paris C. R. 153 (1914), p. 51.

604) Dieselben finden sich angegeben bei *Leduc*, vergl. Fussn. 603. Siehe auch *Kamerlingh Onnes* und *Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), p. 21. Für  $\text{CO}_2$  bei 0° C und 1 Atm weicht  $\gamma_p - \gamma_v$  nach Gl. (37) + 3,6% von dem Wert im *Avogadro'schen* Zustand ab.

605) Vergl. auch *S. R. Cook*, Phys. Rev. 22 (1906), p. 115.

606) Die Kenntnis derselben ist wichtig für die Behandlung des adiabatisch isenthalpischen Prozesses (Nr. 90). *M. Planck* [a] p. 131, leitet umgekehrt aus letzterem eine Differentialgleichung für  $\gamma_p$  ab.

gegebenen Formeln gibt unter der Voraussetzung von  $\gamma_{vA} = \text{konst.}$  (Nr. 55) Fig. 19 607) 608) 609).

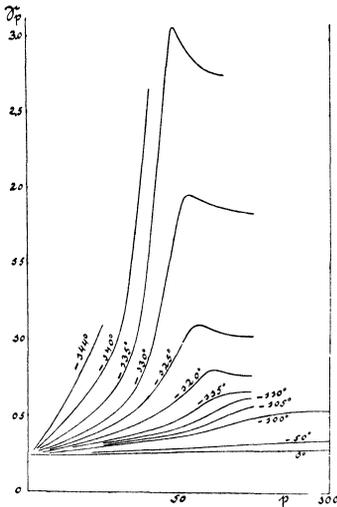


Fig. 19.

d) Zur Darstellung der Änderungen von  $\gamma_V$  und  $\gamma_p$  bei verschiedenen Dichten mit der Temperatur ist das  $S, T$ - oder das  $S, \log T$ -Diagramm am besten geeignet 610). In Fig. 20 werden die Isopyknen im  $S, T$ -Diagramm zu beiden Seiten der Grenzlinie für Stoffe mit  $x_A = 1,41$  gegeben 611) 612). Für den Avogadro'schen Zustand bei  $\gamma_{vA} = \text{konst.}$  (Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 22) werden dieselben logarithmische Kurven. Im  $S, \log T$ -Diagramm werden die spezifischen Wärmen höchst einfach durch die Tangente des Neigungswinkels der Linie  $p = \text{konst.}$  612) für  $\gamma_p$  und der

607) A. Witkowski, Cracovie Bull. Acad. d. Sc. 1895, p. 290, für Luft entlehnt. Vergl. die Messungen von P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 551, 27 (1908), p. 311 und von K. Scheel und W. Heuse, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1074. Die Isobaren im  $\gamma_p, T$ -Diagramm für Stickstoffdampf zeichnet R. Plank, Physik. ZS. 11 (1910), p. 633; für Wasserdampf: O. Knoblauch und M. Jakob, Mitt. ü. Forschungsarb. Heft 35 und 36 (1906), p. 109, O. Knoblauch und Hilde Mollier, München Sitz.-Ber. 1910, p. 3, ZS. d. Ver. d. Ing. 1911, p. 665, vergl. dazu H. Levy, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 926

608) Für eine Isotherme im  $\gamma_v, v$ -Diagramm nach Gl. (95) siehe die Berechnung von M. Reinganum [f] p. 1016 (vergl. Fussn. 487). Für  $\kappa$  als Funktion von von  $T$  und  $p$  für  $\text{CO}_2$ : A. G. Worthing, Fussn. 637.

609) Berechnungen nach der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  geben van der Waals [a] p. 127, 131, [d] p. 53, Boltzmann [b] p. 53, W. P. Boynton, Phys. Rev. 12 (1901), p. 353, J. P. Dalton. Phil. Mag. (6) 13 (1907), p. 525, P. P. Koch, München Akad. Abh. [2] 23 (1907), p. 379, mit  $b = f(v)$  van der Waals [d] p. 60. Vergl. weiter Boltzmann [b] p. 171.

610) Die Vorteile des  $S, T$ - und des  $S, \log T$ -Diagramms sind von Gibbs [a] auseinandergesetzt. (Vergl. auch Nr. 6b, Fussn. 77 und Nr. 59a).

611) Nach der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung (6) mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$ . Die gestrichelte Linie in Fig. 21 gibt schematisch und extrapoliert die experimentelle.

612) Die Isobaren in der Nähe des kritischen Zustandes sind ausführlicher Enc. V 5, Art. Schröter, Nr. 7 abgebildet nach Mollier, ZS. f. Kälteindustrie 3 (1896), p. 65, der die Clausius'sche Zustandsgleichung (81) mit  $\theta_c = \text{konst.}$  und für  $\beta_c$  eine Volumfunktion zu Grunde legte. Eine genauere Darstellung werden

Linie  $V = \text{konst.}$  für  $\gamma_V$  mit der  $\log T$ -Achse gegeben <sup>613</sup>) [Fig. 21, Isopyknen für Stoffe mit  $\kappa_A = 1,41$  oder  $\gamma_{vAM}^{(cal)} = 4,84$  <sup>614</sup>)].

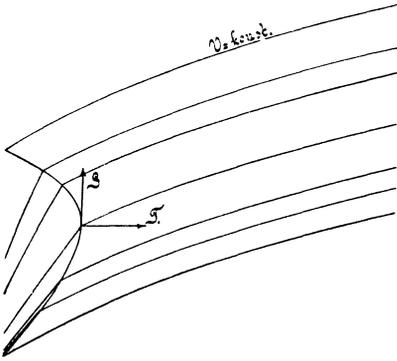


Fig. 20.

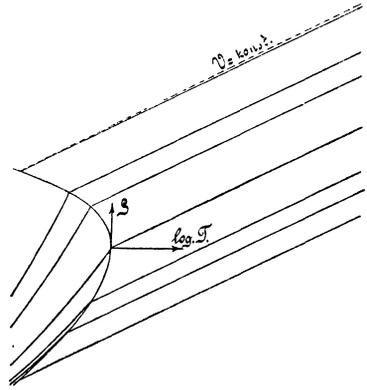


Fig. 21.

e) Für vollkommene Gase wäre nach Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22 die spezifische Wärme eines Gemisches, in dem keine chemischen Wirkungen auftreten, linear durch die Molekulärwärmern der Komponenten und die molekularen Gehalte gegeben <sup>614</sup>). Inzwischen ist es aber als möglich zu betrachten, dass die bei den Zusammenstößen zur Geltung kommenden Struktureigenschaften (wie die Zusammendrückbarkeit und Zerlegbarkeit, Nr. 43, 55, 56) des Moleküls, die den Wert und die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_v$  beeinflussen (und die z. B. bei  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$  einen von dem der andern zweiatomigen Gasen abweichenden Wert des  $\kappa_A$  hervorrufen) bei den im *Avogadro*'schen Zustand immerhin noch das Momentoidengleichgewicht (vergl. Nr. 57a) für die fortschreitende und im Allgemeinen auch für die drehende Bewegung realisirenden Zusammenstößen (vergl. Fussn. 417) mit den Molekülen der andern Komponente (wie z. B.  $\text{H}_2$ ) in anderer Weise zur Wirkung kommen als bei den Zusammenstößen mit den eigenen Molekülen. Es wäre dann im *Avogadro*'schen Zustande der Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und Zusammensetzung weniger einfach. Das Experiment muss hier entscheiden. Die Messungen von *Kapp* <sup>615</sup>) an Gemischen von

---

Rechnungen nach der speziellen empirischen Zustandsgleichung (vergl. Fussn. 646) ergeben.

<sup>613</sup>) Im  $S, T$ -Diagramm wird  $\gamma$  durch die Subtangente dargestellt, Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 8.

<sup>614</sup>) Vergl. *F. Richarz*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 639.

<sup>615</sup>) *J. Kapp*. Diss. Marburg 1907.

## 55. Experimentelle Ergebnisse über $\gamma_{vA}$ für schwer zerlegbare Moleküle. 807

$\text{CO}_2$  mit  $\text{O}_2$  oder mit A haben Abweichungen von einer linearen Beziehung von  $\gamma_{vAM}$  zu den molekularen Gehalten nicht ergeben. So lange abweichende Ergebnisse nicht vorliegen, werden wir daher (vergl. Nr. 1c, 53c und 66b):

$$\gamma_{vAMxy..} = \{M_a x + M_b y + \dots\} \gamma_{vAxy..} = M_a x \gamma_{vAa} + M_b y \gamma_{vAb} + \dots \quad (96)$$

annehmen (vergl. auch Fussn. 623).

### b) Experimentelles <sup>616</sup>).

55. Experimentelle Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{vA}$  für schwer zerlegbare Moleküle. a) Schon ihre Bedeutung für die Aufstellung der kalorischen Grundgleichung behufs der Ableitung der Entropie und der *Gibbs'schen* Fundamentalgrößen (Nr. 53, vergl. Nr. 58) erfordert eine Betrachtung der experimentellen Resultate über die Werte und die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{vA}$ , bezw.  $\gamma_{pA}$  oder  $\kappa_A$ , welche letztere durch Gl. (111) von Enc. V 3, Art. *Bryan*, sogleich auf  $\gamma_{vA}$  schliessen lassen. Um so mehr ist diese erwünscht wegen der wichtigen, schon in Nr. 5 und Nr. 43b angedeuteten Beziehungen zwischen der kalorischen und der thermischen Zustandsgleichung, welche der über Struktur und innere Bewegungen der Moleküle (vergl. auch Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 28) durch die spezifische Wärme zu erhaltende Aufklärung eine grosse Bedeutung auch für die thermische Zustandsgleichung geben. In letzter Zeit ist das Studium dieser Fragen durch *Einstein* in eine neue Bahn gelenkt und ist die Bestimmung der Schwingungszahlen, welche nach dieser Theorie die Moleküle charakterisiren, besonders von *Nernst* und seinen Mitarbeitern zur Hand genommen. Vergl. weiter Nr. 57.

b) Für einatomige Stoffe wurde die Erwartung bestätigt, dass  $\gamma_{vA}$ ,  $\gamma_{pA}$  und  $\kappa_A$  von der Temperatur unabhängig oder jedenfalls mit ihr äusserst wenig veränderlich sind <sup>617</sup>). Entsprechend der Vorstellung, dass die zugeführte Wärme ganz in die lebendige Kraft der Fortbewegung der Moleküle

---

616) Für das wenige Experimentelle über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von Gemischen vom molekularen Gehalt vergl. Nr. 54e.

617) Für  $\kappa_A$  von Argon zwischen 0° und 100° C bestätigt von *O. Niemeyer*, Diss. Halle 1902. Später für  $\gamma_{vA}$  bis 2300° C von *M. Pier*, ZS. f. Elektrochemie 15 (1909), p. 536. Für Quecksilber vergl. *A. Kundt* und *E. Warburg*, Ann. Phys. Chem. 157 (1876), p. 353.