

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_0429

LOG Titel: 62. Die thermodynamische Ähnlichkeit verschiedener Stoffe. Anwendung auf die Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums

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

die *Clapeyron-Clausius*'sche Gleichung⁶⁸¹⁾ für die gesättigte Liquid-Gaskoexistenz.

Wir betrachten jetzt noch die graphische Darstellung dieser Koexistenz mit Hülfe des thermodynamischen Potentials (Abschnittes \mathfrak{F}_{pT} Fig. 22). Nach Nr. 14c, wo $\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_{sv}$, $\alpha = s$, $\beta = v$, also $\mathfrak{F}^{(III)} = \mathfrak{F}_{pT}$ zu setzen, werden die Isothermen im \mathfrak{F}_{pT} , p -Diagramm für die koexistierenden Phasen einen Doppelpunkt (Fig. 25 und 28) aufweisen. Ebenso steht es mit den Isobaren im \mathfrak{F}_{pT} , T -Diagramm. Die \mathfrak{F}_{pT} , p , T -Fläche wird mit den Isobaren in Fig. 29 (vergl. Fussn. 133) dargestellt⁶⁸²⁾ ⁶⁸³⁾. gr in Fig. 28 gibt die Grenzlinie; zu dieser ist das heterogene Gebiet im \mathfrak{F}_{pT} , p -Diagramm zusammengefallen (Nr. 8e); sie endet da im kritischen Punkt k , die Projektion der Grenzlinie auf der \mathfrak{F}_{pT} -Fläche auf die p , T -Ebene gibt die *Dampfspannungslinie im p , T -Diagramme*⁶⁸⁴⁾ (vergl. Fig. 17). Figur 28⁶⁸⁵⁾ ⁶⁸⁶⁾ ⁶⁸⁷⁾ erläutert die Bildung von Gl. (106), und den Zusammenhang des \mathfrak{F}_{pT} , p und des \mathfrak{F}_{vT} , V -Diagrammes, sowie deren Beziehung zum Gleichgewicht zweier Phasen⁶⁸⁸⁾.

62. Die thermodynamische Ähnlichkeit verschiedener Stoffe. Anwendung auf die Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums.

a) Bei den in Nr. 31 angestellten Betrachtungen über die mechanische

681) Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (138) und Fussn. 31.

682) Diese Fläche wurde schon gezeichnet von *P. Duhem*, Trav. et Mém. des Fac. de Lille 1 (1891), 5ième mémoire, p. 82.

683) Fig. 28 und Fig. 29 unterscheiden sich dadurch, dass in letzterer im kritischen Punkt k $s = 0$ angenommen ist (vergl. Fussn. 675), in der ersteren behufs der Deutlichkeit der Zeichnung für das dargestellte Gebiet überall $s > 0$.

684) Vergl. das p , T -Diagramm der Isopyknen (Nr. 42); bei der Durchschneidung einer v -Linie mit der Grenz(Dampfspannungs)linie liest man die zu v als v_{vap} oder v_{liq} gehörende T_{koex} und p_{koex} ab.

685) Der kritische Punkt ist ein Punkt der Flecnodale, nicht aber der Spinodale, auf der \mathfrak{F}_{vT} , v , T -Fläche, und also kein Faltenpunkt (Nr. 12) für diese Fläche, die nicht eine Tangentialfläche, sondern eine aus Tangentialkurven (Nr. 14) gebaute Fläche ist.

686) Die Punkte c und e sind Rückkehrpunkte im \mathfrak{F}_{pT} , p -Diagramm.

687) Der kritische Punkt auf der \mathfrak{F}_{pT} , p , T -Fläche hat sehr eigentümliche Eigenschaften. Vergl. Enc. III D 1, 2, Art. von *Mangoldt*, p. 41.

688) *stab* ist die Stabilitätslinie, entsprechend *spin* von Fig. 27. Die Betrachtungen von *Tumlirz*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 114 (1905), p. 167, vergl. Fussn. 548, über die Stabilität der Phase für adiabatische u. s. w. Zustandsänderungen, sind unvollständig, weil nicht auf alle Änderungen, die innerhalb einer Phase, der keine Wärme zu- bzw. abgeführt wird, möglich sind, Rücksicht genommen wird.

Ähnlichkeit haben wir schon Moleküle in's Auge gefasst, in deren Innerm mechanische Vorgänge stattfinden ²⁹⁵). Für die thermische Zustandsgleichung kommen diejenigen, welche die Ansammlung von Energie im Molekül bei steigender Temperatur nach Maassgabe der κ_A bestimmenden Freiheitsgrade betreffen, nur indirekt in Betracht, in so weit mit denselben nur die, gegen die durch Unterschiede in κ_A bedingten kleinen Abweichungen verschiedener normaler Stoffe vom Korrespondenzgesetze (vergl. Nr. 43 und Nr. 38, sowie Nr. 57) zusammenhängen (vergl. für diese Nr. 65). Sehen wir von letzteren ab, so ist also die Wärmetönung bei korrespondirenden isothermischen Prozessen eine korrespondirende, obgleich die gedachten und relativ bedeutenden Vorgänge im Molekül dies nicht sind. Anders ist es bei Prozessen mit sich ändernder Temperatur. Den Vorgängen im Molekül bei dieser Änderung entspricht bei korrespondirenden Änderungen eine Wärmemenge, welche im Allgemeinen nicht korrespondierend ist. Nur in dem Fall, dass das Verhältnis der gesammten Energiezunahme des Moleküls zu derjenigen der fortschreitenden Bewegung, also κ_A , für die zu vergleichenden Stoffe denselben Wert hat, werden alle korrespondierend eingeleiteten und unter korrespondirenden äusseren Bedingungen fortgesetzten, kurz *korrespondierend geleiteten*, thermodynamischen Prozesse korrespondierend verlaufen. So z. B. die korrespondierend geleiteten adiabatischen. *Normale Stoffe mit demselben κ_A* (weniger streng: derselben Anzahl von Freiheitsgraden im Molekül) sind ⁶⁸⁹) *nicht nur thermisch sondern auch thermodynamisch ähnlich*, d. h. korrespondirenden Wegen auf der p, V, T -Fläche entsprechen gleiche Entropieänderungen (Dimension nach $[L Z M]$ Null, wenn die Temperatur als lebendige Kraft gemessen wird) und korrespondierende Änderungen der Energie ⁶⁹⁰). Auf den reduzierten Energieflächen bilden sich korrespondierend geleitete Prozesse durch dieselben Linien ab.

Da der *Joule-Kelvin*-Effekt (Nr. 64c, 90) bei kleinen Drucken (Nr. 90c) bei gewöhnlicher Temperatur für H_2 positiv, für andere zweiatomige Gase negativ ist, folgt ⁶⁸⁹) aus diesem Satz bei jenen Drucken ein

689) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 23 (1896), p. 6 (wie schon in Nr. 20c erwähnt und in Fussn. 207 zitiert).

690) Auch abgeleitet von *G. Darzens*, Paris C. R. 123 (1896), p. 940, vergl. Fussn. 256.

Inversionspunkt ⁶⁹¹⁾ dieses Effektes für diese letzteren sowie auch für H_2 ⁶⁹²⁾.

b) Es ergibt sich ⁶⁸⁹⁾ weiter, dass man nach diesem Satz die Anwendbarkeit von Apparaten für die Verflüssigung eines schwer zu verflüssigenden Gases angenähert studieren kann mit leichter zu handhabenden Gasen. Man hat dazu den Apparat zusammen mit dem speisenden Gas, d. h. zusammen mit dem eingeführten System von Molekülen, als ein einziges dem Ähnlichkeitssatz unterliegendes System aufzufassen, welches man mit einem andern korrespondierenden vergleicht ⁶⁹³⁾. Wenn es z. B. gelingen soll, mit einem Apparat flüssigen Wasserstoff zu sammeln, so muss in einem korrespondierenden Apparat ⁶⁹⁴⁾ in einer korrespondierenden Zeit eine korrespondierende Menge von flüssigem Stickstoff sich sammeln, wenn man in den Apparat bei korrespondirender Temperatur eine korrespondierende Menge von diesem Gase unter korrespondirendem Druck einführt.

Vorversuche dieser Art waren es, die bei der Einrichtung des Wasserstoffzyklus (Nr. 20c) von *Kamerlingh Onnes* gemacht wurden. Auch *Dewar* (Nr. 20c) war bei seinen Versuchen, die zuerst zur Verflüssigung des Wasserstoffs führten, in dieser Richtung von dem *van der Waals*'schen Korrespondenzgesetz inspiriert ⁶⁹⁵⁾.

Bei der Verflüssigung des Heliums (Nr. 20d) wurde wiederum nach dem soeben entwickelten Satz verfahren, indem als Ausgangspunkt für

691) Der in dieser Weise vorhergesagte Punkt war schon zu finden in den *van der Waals*'schen Formeln [a] p. 123. Vergl. auch die spätere Arbeit Fussn. 705.

692) Eine Abkühlung für H_2 , aber bei Expansion von 110 Atm ins Vakuum, wurde zuerst von *Olszewski* beobachtet, *Krakau Anzeiger*, 1901, p. 453, Ann. d. Phys. (4) 7 (1902), p. 818. Vergl. Nr. 90a für die Frage, ob diese Versuche sich tatsächlich auf den *Joule-Kelvin*-Prozess beziehen.

693) Unter dem Ähnlichkeitssatz fallen auch die sehr komplizierten turbulenten Bewegungen, die, wie z. B. bei dem Wärmeaustausch in einer *Hampson*spirale (Nr. 20c), für das Ergebnis sehr wichtig sein können. Man wird in anderer Hinsicht aber die Betrachtungen gewöhnlich durch geeignete Annahmen vereinfachen. So wird man z. B. bei einer kupfernen Regeneratorspirale die Leitung der Wand in der Länge = 0, in der seitlichen Richtung = ∞ setzen.

694) Von korrespondierenden Dimensionen mit korrespondirender Wärmeleitung und weiter adiabatisch geschützt.

Bei den weiter im Text genannten Versuchen wurde der Stickstoff dem Sauerstoff vorgezogen wegen der mit letzterem bei Kompression auf 200 Atm bei Anwesenheit von Oel in den Pumpen zu befürchtenden Explosionen.

695) Vergl. *J. Dewar*, Paris C. R. 126 (1898), p. 1408, Abstract opening address B. A. 1902, p. 27.

die Einrichtung des Heliumzyklus die Erfahrungen mit dem eben erwähnten Wasserstoffzyklus dienten. Aus denselben war zu schliessen, dass es genügen würde, mit der Vorkühlung des Gases bis in die Nähe seines *Boyle*-Punktes (Nr. 76*b*), ungefähr das dreifache seiner kritischen Temperatur, zu gehen, um noch Flüssigkeit zu bekommen. Zwar bezogen diese Erfahrungen sich auf ein zweiatomiges Gas, da aber ein einatomiges, wenn kein anderer Unterschied als der von κ_A zwischen beiden besteht, leichter verflüssigt wird als ein zweiatomiges, war die einfache Übertragung auf das Helium, als wäre es zweiatomig, zum Vorteil des Versuchs. Für die Feststellung der Ähnlichkeitskoeffizienten (Nr. 38) dienten (vergl. Nr. 20*d*) Vergleichen von Isothermen von H_2 und He (Nr. 38), insbesondere die Bestimmung des vorhin genannten *Boyle*-Punktes, dessen Temperatur nach dem *van der Waals*'schen Korrespondenzgesetz der kritischen proportional ist, und welcher sich als mit Hilfe von ins Vakuum verdampfendem flüssigem Wasserstoff erreichbar herausstellt.

63. Die reduzierten Energieflächen für normale Stoffe. Bau des Flüssigkeitskammes der Energiefläche⁶⁹⁶). *a*) Während, abgesehen von den Deviationsfunktionen (Nr. 38), für sämtliche normalen Stoffe die gleiche reduzierte thermische Zustandsgleichung gilt, ordnen dieselben sich in Bezug auf die Fundamentalgleichungen in verschiedene Gruppen, von denen jede durch einen eigenen Wert von κ_A charakterisiert ist. Jede Gruppe hat dann, abgesehen von den Deviationsfunktionen und von den Änderungen von κ_A mit der Temperatur, eigene Fundamentalgleichungen und eigene Fundamentalflächen, deren Bau mit dem entsprechenden der andern Gruppen in einfacher Weise zusammenhängt. Die Energieflächen für die durch verschiedene Werte von κ_A charakterisierten Gruppen zeigen neben diesem Zusammenhang recht auffallend die Unterschiede der Fundamentalflächen für verschiedene Gruppen, in welchen sich das verschiedene thermodynamische Verhalten derselben ausspricht.

b) Setzen wir (vergl. Nr. 58*a*) für die verschiedenen Stoffe zur Vereinfachung $dx_A/dT = 0$ und entsprechend Gl. (51) auch noch $p = p_s t + p_e$, wo p_s und p_e die reduzierten P_s und P_e von Nr. 42 sind, zählen wir die Energie und Entropie vom kritischen Punkte als

696) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 66 (1900).