

## 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\_0430

**LOG Titel:** 63. Die reduzierten Energieflächen für normale Stoffe. Bau des Flüssigkeitskammes der Energiefläche

**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)

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  $\kappa_A$  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 Energiefläche<sup>696</sup>). *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  $\kappa_A$  charakterisiert ist. Jede Gruppe hat dann, abgesehen von den Deviationsfunktionen und von den Änderungen von  $\kappa_A$  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  $\kappa_A$  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).

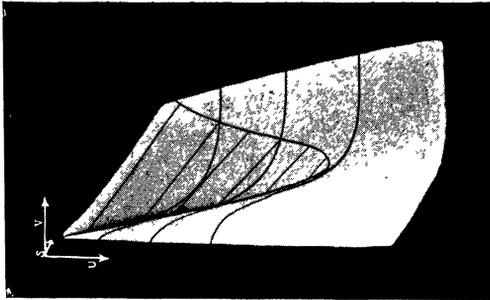


Fig. 33.

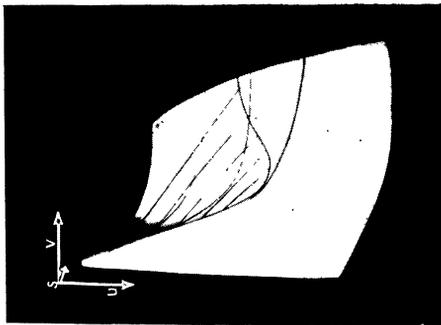


Fig. 32.

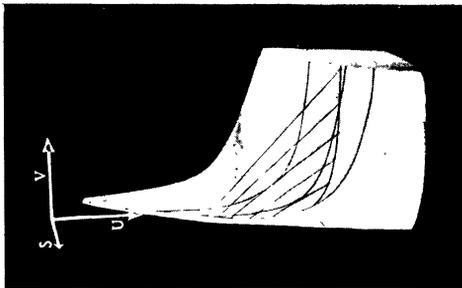


Fig. 31.



Nullpunkt (Nr. 53) ab<sup>697</sup>), während nach Nr. 26  $u = u(p_k v_k)^{-1}$  die reduzierte Energie, und  $s = T_k s(p_k v_k)^{-1} = K_4 sR^{-1}$  (also für verschiedene korrespondirende Stoffe in gleich verkleinertem Maassstab) die reduzierte Entropie darstellt, so erhalten wir die reduzierten *Gibbs'schen* Flächen für verschiedene Stoffe, indem wir entsprechend

$$u = u_1 + u_2 \text{ und } s = s_1 + s_2 \quad (108)$$

die für alle gleiche *Isothermen-Raumkurve*

$$u_1 = - \int_1^v \mathfrak{p}_e dv, \quad s_1 = \int_1^v \mathfrak{p}_s dv \quad (109)$$

an der von  $x_A$  bestimmten logarithmischen *Leitlinie*

$$u_2 = \frac{K_4}{x_A - 1} (t - 1), \quad s_2 = \frac{K_4}{x_A - 1} \ln t \quad (110)$$

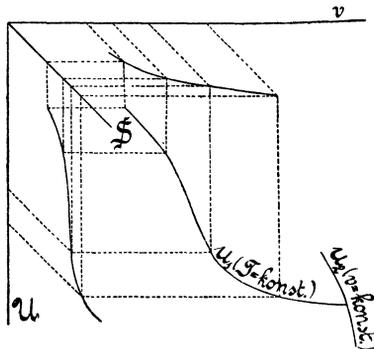


Fig. 30.

verschieben. Fig. 30 zeigt schematisch diese Konstruktion. In Tafel II Fig. 31, 32 und 33 sind die Flächen<sup>698</sup>) abgebildet, welche man erhält, wenn man für  $p$  die spezielle *van der Waals'sche* Form Gl. (18) nimmt, also

$$u_1 = 3 - \frac{3}{v}, \quad s_1 = K_4 \ln \frac{3v - 1}{2}, \quad K_4 = \frac{8}{3} \quad (111)$$

697) Entsprechend der Bemerkung von *H. A. Lorentz*, siehe *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 23 (1896), p. 6 Fussn. 1. Allgemeiner könnte man von irgend welchen korrespondirenden Nullpunkten abzählen. Vergl. Fussn. 675.

Die Entropie, von einem korrespondirenden Nullpunkt aus gerechnet, hat als nach [LMZ] nicht dimensionirte Grösse (vergl. Nr. 62) für korrespondirende Zustände bei verschiedenen einander thermodynamisch ähnlichen (Nr. 62) Stoffen gleichen Wert.

698) Dargestellt ist der Teil in der Nähe des kritischen Zustandes. Auf den Flächen sind gezeichnet: in Fig. 31 die reduzierten Isothermen für  $t=1$ ,  $t=0,8$  und  $t=0,5$ , in Fig. 32 und 33 dieselben für  $t=1$ ,  $t=0,9$  und  $t=0,8$ .

setzt (vergl. Nr. 26), und zwar bezieht sich Fig. 31 auf Stoffe mit  $\kappa_A = 1,66$ , Fig. 32 auf solche mit  $\kappa_A = 1,20$ , Fig. 33 auf solche mit  $\kappa_A = 1,06$ .

c) Das Flüssigkeitsgebiet tritt, wie aus den Figuren deutlich, als ein Kamm auf der Fläche hervor. Dies trägt viel dazu bei, die Gibbs'sche Fläche zur anschaulichen und zusammenfassenden Darstellung sämtlicher

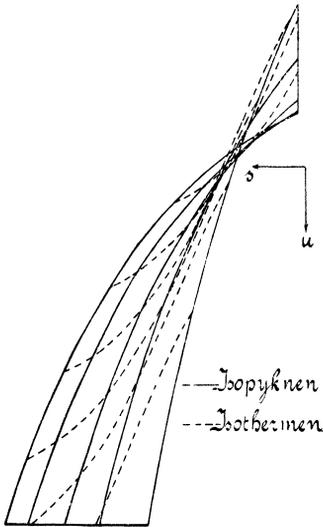


Fig. 34.

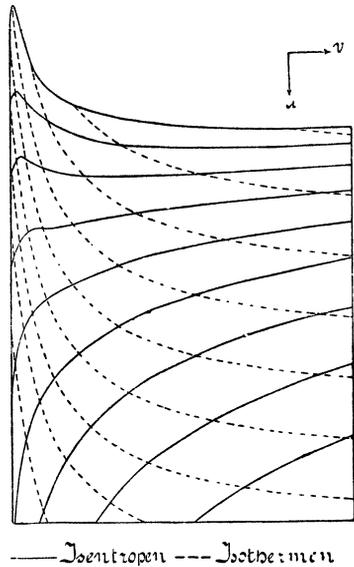


Fig. 35.

thermischen und kalorischen Eigenschaften des Fluidzustandes, sowie der Beziehung desselben zu dem festen Zustand besonders geeignet zu machen. (Vergl. weiter folgende Nr.  $\alpha$ ).

Der Flüssigkeitskamm wird bei niedrigen Temperaturen sehr scharf; dies entspricht (vergl. Nr. 58b) der starken Druckänderung, welche schon eine kleine Zusammendrückung der Flüssigkeit erfordert. In Fig. 32 und 33 Tafel II sieht man die Isothermen, welche sich (vergl. Fig. 34 mit Fig. 32) nach  $b$  bei der Verschiebung an der Leitlinie zu dem Kamm aneinander reihen, über den  $\frac{v}{\sigma}$  Kamm laufen. Fig. 34, 35 und 36 erläutern den Bau der Fläche (für

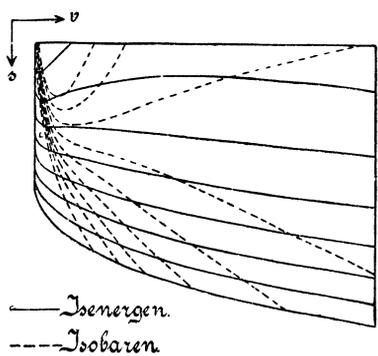


Fig. 36.

$\kappa_A = 1,41$ ) näher durch die Isopyknen und Isothermen im  $s, u$ -, die Isentropen und Isothermen <sup>699</sup>) im  $u, v$ - (Fussn. 511), und die Isenergen und Isobaren im  $s, v$ -Diagramm; die Konnodalen behandeln wir in folgender Nummer.

64. Die Konnodale auf der Energiefläche. *a*) Durch das charakteristische Hervortreten des Flüssigkeitskammes sind die *Gibbs'schen* Flächen bei ihrer theoretischen Bedeutung wie gemacht für die graphische Behandlung verschiedener Prozesse, welche aus dem Gas- oder dem Dampfzustand in den flüssigen führen, z. B. der Erscheinungen, welche von dem Vorzeichen der spezifischen Wärme des gesättigten Dampfes (*b*) abhängen, und des isenthalpischen Prozesses (*c*), wenn dieser zur teilweisen Verflüssigung eines über seinem kritischen Punkt sich befindenden komprimierten Gases führt. Die besondere Gestalt dieser Flächen für verschiedene Werte von  $\kappa_A$  kommt dabei am schärfsten zum Ausdruck in der Konnodale.

Der Konstruktion der Konnodale auf der *Gibbs'schen* Fläche mittels einer rollenden Glasplatte (graphische Methode mittels des Modells, Nr. 8*f*) ist, weil direkt an einer Isotherme auszuführen <sup>700</sup>), eine graphische Methode in der Ebene (Nr. 8*f*) vorzuziehen. *Kamerlingh Onnes* <sup>696</sup>) benutzte dazu das  $\mathfrak{F}_{VT}$ ,  $V$ -Diagramm (Fig. 28) <sup>701</sup>), und fand dabei als Folgen (vergl. aber Nr. 83*c*) der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$ : die *van der Waals'sche* Dampfspannungsformel (Nr. 22*b*, vergl. weiter Nr. 83 und 84), das Gesetz der geraden Mittellinie (Nr. 22*b*, vergl. weiter Nr. 85) und für  $v_{\text{vap}}^{-1}$  als Funktion von  $t$  eine Parabel (vergl. weiter Nr. 86). In Fig. 37 sind die so erhaltenen  $v$ -Werte auf der kritischen Isotherme (---) durch die entsprechenden  $t$  angegeben. Man hat, um die in Gl. (108) und (109) angedeutete Konstruktion auszuführen, die Punkte dann nur noch dem Werte von  $s_2$  entsprechend an ihre Stelle zu schieben, um die Konnodalen für die verschiedenen  $\kappa_A$  zu erhalten.

699) Experimentell für Wasser dargestellt von *C. Dieterici*, Verh. d. D. physik. Ges. 6 (1904), p. 228, Ann. d. Phys. (4) 16 (1905), p. 907. Vergl. auch *A. Schükarew*, ZS. physik. Chem. 55 (1906), p. 99.

700) Für mehrkomponentige Stoffe vergl. aber Nr. 66*a*.

701) Es wurde dabei nach einer, auch bei andren derartigen Konstruktionen zu verwendenden Methode sukzessiver Annäherungen verfahren (siehe die zitierte Arbeit).