

## 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\_0431

**LOG Titel:** 64. Die Konnodale auf 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)

$\kappa_A = 1,41$ ) 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).

b) Für die weitere Diskussion der Form der Konnodale benutzte *Kamerlingh Onnes* für  $t > 0,75$  Fig. 37, welche nach den Gl. (110) und (111) den entsprechenden Teil der Konnodalen im  $\mathcal{S}$ ,  $\mathcal{U}$ -Diagramm gibt, für niedrigere Werte von  $t$  das für diese besser geeignete  $\mathcal{U}$ ,  $\mathcal{S}$ -Diagramm, Fig. 38. Der Verlauf der Verdampfungswärme ist den Diagrammen sogleich zu entnehmen (vergl. weiter Nr. 87), wenn die  $t$ -Werte auf der Konnodale angegeben sind, wie es in diesen Figuren der Fall ist. Ebenso der Verlauf der spezifischen Wärmen von gesättigter

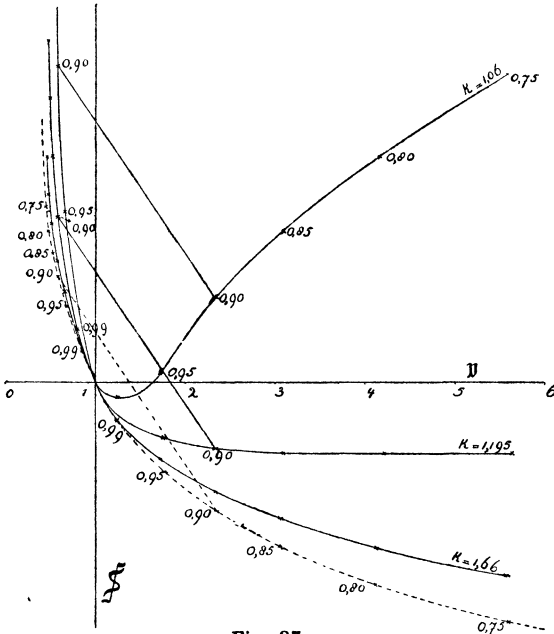


Fig. 37.

Flüssigkeit und Dampf,  $\gamma_{\text{liq}}$ ,  $\gamma_{\text{vap}}$ . Man findet, wenn nötigenfalls die Liquid-Gaskonnodale nach ihrer Durchschneidung mit der Solid-Gaskonnodale (Nr. 71, vergl. Nr. 70) genügend fortgesetzt gedacht wird,  $\gamma_{\text{vap}}$  in der Nähe von  $t = 1$  und bei niedrigen  $t$  stets negativ, bei grösserem  $\kappa_A$  dasselbe über das ganze Gebiet, bei kleinerem  $\kappa_A$  zwei Umkehrpunkte <sup>702)</sup>, zwischen denen  $\gamma_{\text{vap}}$  positiv <sup>703)</sup>. In Fig. 78 gibt die Kurve *v. d. W.*

702) Auf Grund von Enc. V, Art. *Bryan*, Gl. (139) und Messungen der Verdampfungswärme wurden zwei Umkehrpunkte als möglich vorhergesagt von *E. Mathias* [a], experimentell an  $\text{SO}_2$  konstatiert von demselben [d] (vergl. dazu Fig. 78).

703) Aus  $\gamma_{\text{vap}} = \gamma_v + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{dv_{\text{vap}}}{dT}$  leitet man bei der Voraussetzung, dass  $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ , ab, dass das Maximum von  $\gamma_{\text{vap}}$  für verschiedene dem Korrespondenzgesetz unterliegende Stoffe bei denselben reduzierten Temperatur liege (vergl. Nr. 88b);

die Temperaturen der Umkehrpunkte von  $\gamma_{\text{vap}}$  für verschiedene  $\kappa_A$ , berechnet nach den Gl. (110) und (111) <sup>704</sup>). Die Diskussion siehe Nr. 88.

c) Unter den Prozessen, welche aus dem Dampf- oder Gaszustand in den Flüssigkeitszustand führen, ist der isenthalpische Prozess, wenn

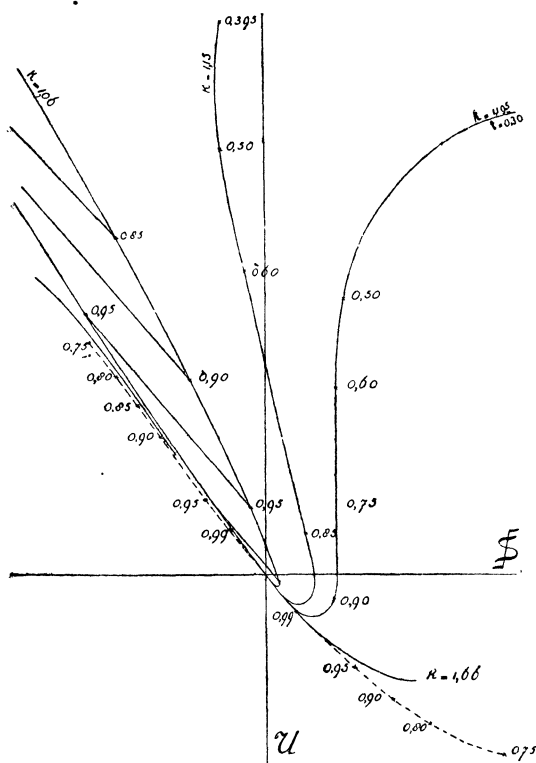


Fig. 38.

derselbe zur teilweisen Verflüssigung eines über seinem kritischen Punkt sich befindenden komprimierten Gases führt, besonders wichtig. Für die Konstruktion der Isenthalpen (Nr. 53b) ist das  $u, v$ -Diagramm geeignet, dieselben ergeben sich als Ort der Berührungspunkte der Isentropen mit Tangenten aus einem Punkt der Achse  $v = 0$ . Fig. 39 zeigt die Isenthalpen aus Fig. 35 abgeleitet, zusammen mit den Isobaren und der Konnodale. Auf dieser Figur ist also der *Joule-Kelvin-Effekt* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 23, vergl. weiter diesen Art. Nr. 90) zu verfolgen. Es gehört hierzu das Isothermennetz, welches man Fig. 35 entnehmen und Fig. 39 überlagern kann. Die Isenthalpen im  $p, T$ -Diagramm wären hieraus durch Transformation des krummlinigen Netzes der  $p, T$ -Kurven in ein gradliniges und rechteckiges zu erhalten.

für die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  und  $\gamma_{vA} = \text{konst.}$  also bei der reduzierten Temperatur des Scheitels der Kurve der Umkehrpunkte *v. d. W.* in Fig. 78,  $t = 0,72$  (vergl. Nr. 88).

704) *H. Kamerlingh Onnes*, Fussn. 696. *J. P. Dalton*, *Phil. Mag.* (6) 13 (1907), p. 536. Die Angabe *van der Waals* [d] p. 70, dass nur Umkehrpunkte für  $\kappa < 19/17$  vorkommen, sowie die Fig. 22 ebenda, sind nicht in Übereinstimmung mit der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  und  $\kappa_A = \text{konst.}$

Auf die Gasverflüssigung bezieht sich der Fall, dass die Isenthalpen mit der Konnodale zum Schnitt kommen.

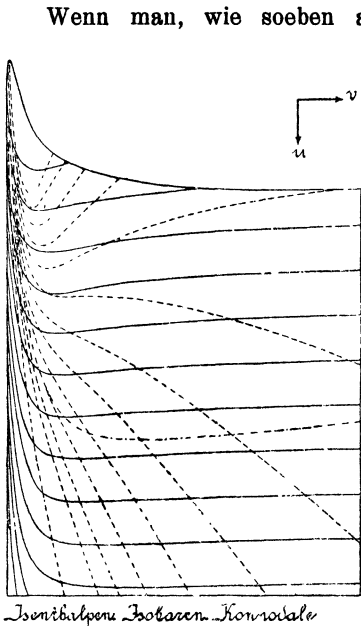


Fig. 39.

Abkühlung gibt, begrenzt durch die *Kurve der Inversionsdrucke für Expansion ins Vakuum* <sup>692) 707)</sup>. Vergl. weiter Nr. 90.

705) *J. D. van der Waals* [e] Jan. 1900.

706) Dieselbe schneidet nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ , die  $t$ -Achse ( $p = 0$ ) bei  $t = 27/4$ , was die höchste Inversionstemperatur ist. Bei niedrigen  $t$  endet sie von der Flüssigkeitsseite aus in der Dampfspannungslinie (vergl. Fussn. 707). Ein experimenteller Hinweis auf die Existenz der Kurve der differentiellen Inversionspunkte (wobei aber zu beachten ist, dass die Expansion durch einen Reduzirhahn nur unter speziellen Bedingungen den *Joule-Kelvin*-Effekt richtig liefert, vergl. Nr. 90a und Fussn. 1107) als Ort der für die Abkühlung günstigsten Anfangsdrucke, *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 108 (1908), p. 18. Vergl. *J. E. Lilienfeld*, ZS. f. kompr. u. fl. Gase 13 (1911), p. 189. Vergl. auch *E. Vogel*, Diss. München (Berlin) 1910, p. 50 und *C. Linde*, ZS. f. d. ges. Kälteindustrie 18 (1911), p. 136.

707) Diese beiden Kurven wurden nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  gezeichnet [die erste auch schon von *A. W. Porter*, Phil. Mag. (6) 11 (1906), p. 554] von *J. D. Hamilton Dickson*, Phil. Mag. (6) 15 (1908), p. 126. Entgegen p. 139 von demselben ist zu bemerken, dass die von ihm gezeichneten Kurven nicht, wie tatsächlich die von *A. Witkowski*, Cracovie Bull. Acad. d. Sc. Juli 1898, p. 282, und die auf Grund der *van der Waals*'schen

über die Isenthalpen von Fig. 39 legt, so zeigt sich, dass unter gewissen Umständen durch eine isenthalpische Ausdehnung eine Temperaturerhöhung, in andern Fällen eine Temperaturerniedrigung erfolgt. Nach *van der Waals* <sup>705)</sup> ist das Gebiet, in dem eine unendlich kleine isenthalpische Druckerniedrigung eine entsprechende Abkühlung gibt, im  $p$ ,  $T$ -Diagramm nach höheren  $p$  begrenzt durch die *Kurve der Inversionspunkte des Joule-Kelvin-Effektes für unendlich kleine Druckunterschiede*, abgekürzt die *Kurve der differentiellen Inversionspunkte* <sup>706)</sup>. Ebenso ist das Gebiet, in dem eine isenthalpische Expansion bis ins Vakuum

65. Die Darstellung der Abweichungen von der Korrespondenz der Energieflächen. Bis jetzt haben wir (Fig. 31—39) nur durch Annahme der thermischen Zustandsgleichung und der kalorischen Grundgleichung nach Nr. 58a schematisirte Figuren betrachtet. Die der Wirklichkeit entsprechenden reduzierten *Gibbs'schen* Flächen für normale Stoffe im Fluidgebiet, welche mit Hülfe der reduzierten speziellen empirischen Zustandsgleichungen (Nr. 36) und mit dem experimentellen  $\gamma_{vA}$  nach Nr. 55 und 56 konstruirt werden, unterscheiden sich, vergl. Nr. 63, 1. durch Differenzen der Leitkurve, die nicht nur mit dem Wert (wie in Nr. 63 allein berücksichtigt wurde), sondern auch mit der Änderung von  $\kappa_A$  mit der Temperatur zusammenhangen, 2. durch Differenzen der, jetzt als sich mit der Temperatur kontinuierlich ändernd aufzufassenden, beschreibenden Kurve, die mit den Deviationsfunktionen (Nr. 38) zusammenhangen und bei den verschiedenen Stoffen für jede Temperatur im Allgemeinen etwas verschieden sind.

Die von *van der Waals* auf Grund der Kompressibilität des Moleküls (Nr. 43b) gebrachte Verbindung zwischen  $\kappa_A$  und Eigentümlichkeiten der thermischen Zustandsgleichung (vergl. auch Nr. 57c) wird also hier einen Zusammenhang zwischen den unter 1. und 2. genannten Differenzen bedingen, die besonders im Lichte der *Einstein-Nernst'schen* Untersuchungen (vergl. Nr. 43d und 57f) wichtig geworden ist.

Man kann eine Darstellung der unter 2. genannten, also nur von der thermischen Zustandsgleichung abhängigen Differenzen für sich, bekommen, indem man die jetzt mit der Temperatur sich etwas verändernden Isothermen im  $u_1, s_1, v$ -Diagramm (Nr. 63b) von einer für alle Stoffe fest angenommenen reduzierten Leitlinie aus darstellt. Es sind dann diese Flächen besonders geeignet, die aus den Deviationsfunktionen (Nr. 38) hervorgehenden Abweichungen von der Korrespondenz (Abschnitt **VIB**) der Dampfspannungen, Dampf- bzw. Flüssigkeitsdichten, des *Cailletet-* und *Mathias'schen* Durchmessers, der Verdampfungswärmen, sowie der isothermen Unterschiede in den spezifischen Wärmen zusammenzufassen und in dem Formunterschied der in dieser Weise erhaltenen Konnodalen sehr deutlich zur Anschauung zu bringen. Der Nr. 34c behandelte Einfluss der kritischen Temperatur auf das Verhalten zum Korrespondenzgesetz würde hier dadurch zum Ausdruck

---

Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w$  und  $R_w$  und  $\gamma_{vA} = \text{konst. von } A$ . *Fliegner*, Zürich Vierteljahrsschr. naturf. Ges. 55 (1910), p. 203, gezeichneten, Isenthalpen darstellen.