

## 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\_0447

**LOG Titel:** 76. Die thermische Zustandsgleichung in der Nähe der Normaldichte

**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)

## VI. Kontrolirung der thermischen Zustandsgleichung und des Gesetzes korrespondirender Zustände für das Fluidgebiet bei speziellen Zuständen und Prozessen.

### A. Untersuchungen über die thermische Zustandsgleichung in der Nähe der Normaldichte.

76. Die thermische Zustandsgleichung in der Nähe der Normaldichte. a) Nachdem wir im Vorigen ein allgemeines Bild der Untersuchung über die Zustandsgleichung entwickelt haben, erübrigt es noch, dasjenige zusammenzustellen, was verschiedene Gruppen von Forschungen über die Gesetze verschiedener vereinzelter Zustände und Zustandsgebiete festgestellt haben. Die Kenntnis dieser Gesetze war bei denselben das eine Mal eigenes Ziel, ein anderes Mal wurde sie für die Beurteilung der Tragweite des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände verwendet. Meistens überschreitet die Genauigkeit, mit welcher in dieser Weise gewisse Stellen oder Linien auf der Zustandsfläche ermittelt sind oder ermittelt werden könnten, die, welche im Allgemeinen bei den Untersuchungen über diese Fläche erreicht wird, in einzelnen Fällen übertrifft sie dieselbe sogar bedeutend. Daher kommen die Resultate, insoweit dieselben nicht in der mittleren empirischen Zustandsgleichung verwertet sind, hauptsächlich für die Bestimmung der speziellen empirischen Zustandsgleichungen [also der speziellen Werte von  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $F$  in Gl. (31), und zwar besonders von  $A$  und  $B$ ] sowie deren Unterschiede für verschiedene Stoffe<sup>885)</sup> in Betracht. Wenn auch von den Ergebnissen, welche wir im Auge haben, für die Kontrolirung molekulartheoretisch abgeleiteter Zustandsgleichungen Gebrauch gemacht werden kann, so ist man mit dem Anschluss der Theorie an die Beobachtung noch so wenig vorgeschritten, dass zunächst für diese Prüfung die mittlere empirische Zustandsgleichung im Allgemeinen genügen könnte. Wir werden die verschiedenen im Folgenden zu behandelnden Untersuchungen über vereinzelte oder zusammenhängende Zustände denn auch von dem oben angegebenen Gesichtspunkte aus betrachten und, wo die betreffenden Gesetze es erlauben, dieselben möglichst explizite in  $M$ ,  $T$  [diese Grösse hängt durch Gl. (32) unter der da erwähnten Voraussetzung mit  $A$  zusammen],  $B$  und  $C$  ausdrücken.

---

885) Diese könnten weiter zur Kontrolirung der Behandlung eines nach Nr. 38g gefassten Korrekionsproblems Anwendung finden.

In erster Reihe sind nun hervorzuheben die Untersuchungen über die Gase und Dämpfe einkomponentiger Stoffe (vergl. Fussn. 711 für Gemische) in der Nähe der Normaldichte. Diese sind teilweise grundlegend für die Bestimmung der Temperaturskala, auf die sich wie die ganze Thermodynamik so auch die Zustandsgleichung bezieht. Andererseits sind sie bisweilen unumgänglich, um das Molekulargewicht (ebenfalls eine der Grundlagen für die Rechnungen über die Zustandsgleichung) festzustellen. Sie haben weiter, besonders wenn wir die Nähe der Normaldichte nicht zu enge begrenzen (*b*), eine besondere Bedeutung für die Vergleichung von Rechnung und Erfahrung für Zustände, in welchen der Zusammenstoss zweier Moleküle durch die Anwesenheit der andren nur wenig beeinflusst wird (nahezu planetarische Wechselwirkung, siehe Nr. 44*b*), was um so wichtiger ist, als dieser Fall der Rechnung leicht zugänglich scheint (vergl. Nr. 5*a* und 52).

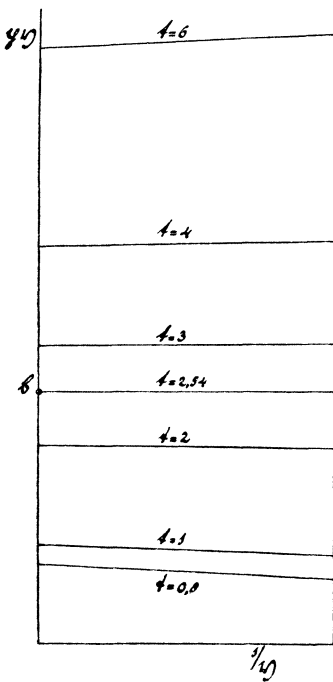


Fig. 73.

*b*) Unter Untersuchungen über die thermische Zustandsgleichung in der Nähe der Normaldichte verstehen wir diejenigen, welche sich einerseits von Untersuchungen im *Avogadro*'schen Zustande (Nr. 39*a*), andererseits von solchen in Zuständen, bei denen das Glied mit *C* in Gl. (56) eine bedeutende Rolle erlangt, abheben. Dieselben sind daher besonders geeignet, auf die Eigenschaften des *Avogadro*'schen Zustandes durch Extrapolation zu schliessen oder über den Virialkoeffizienten *B*, eventuell nach Nr. 44*a* wegen *C* korrigirt, Aufklärung zu bringen. Fig. 73 zeigt die den verschiedenen Werten von *B* entsprechende Abweichung vom *Boyle*'schen Gesetz im  $pv, \frac{1}{v}$ -Diagramm nach Gl. (37)<sup>886</sup>. Bei  $t = 2,54$  (dem Punkt *b*, Fig. 73,

886) Die Figur wurde deuthlichkeitshalben bis  $\frac{1}{v} = 0,1$  fortgesetzt, d. h. beträchtlich über das Gebiet, in welchem das Glied mit *C* vernachlässigt werden kann, hinaus.

welchen wir den *Boyle-Punkt* nennen werden) wechselt das Zeichen jener Abweichung (vergl. Fussn. 552). *D. Berthelot*<sup>887)</sup> gibt nach *Leduc* [a] die reduzierte *Boyle-Temperatur* zu 2,9 (vergl. Fussn. 902), nach *Chappuis*<sup>888)</sup> für  $N_2$  2,4, *Leduc* neuerdings<sup>889)</sup> 2,56. Dagegen findet man für Wasserstoff<sup>890)</sup> den *Boyle-Punkt* bei  $t = 3,3$ , für Helium wahrscheinlich bei  $t$  etwa 3,8. Die reduzierte Temperatur des *Boyle-Punktes* scheint also desto höher zu sein, je niedriger  $T_k$  ist (vergl. Nr. 34c)<sup>891)</sup>.

c) Während Gl. (6) bei konstanten  $a_w, b_w, R_w$  erfordert, dass  $B$  eine lineare Funktion der reziproken Temperatur ist, ist dies nach Nr. 44 in Wirklichkeit nicht der Fall. Wir werden daher die Rechnungen über die quantitativen Resultate für Zustände in der Nähe der Normaldichte auf die empirische Zustandsgleichung beziehen und in dieselben  $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$  von Gl. (35) einführen. Als solche Rechnungen behandeln wir zunächst die Bestimmung des Molekulargewichts von Gasen und Dämpfen aus der Gasdichte und der Kompressibilität (Nr. 77—80) und die Reduktion der Skala des Gasthermometers (vergl. Einh. c) auf die *Kelvinskala* (Nr. 81 und 82). Für den *Joule-Kelvin-Effekt* in der Nähe der Normaldichte vergl. Nr. 90c.

d) Wenngleich in den Formeln der in  $c$  genannten Nummern  $B$  nur in Korrektionsgliedern auftritt, so ist derselbe doch, wie in Nr. 44b hervorgehoben wurde, experimentell recht genau zu bestimmen. Mit Hilfe der mittleren Werte von  $B$  und  $C$  in Nr. 36 ist sogleich zu ersehen, in welchem Gebiet der Dichte bei einem bestimmten Stoff bei bestimmter Temperatur die betreffende Erscheinung verfolgt werden muss, um die beste Bestimmung von  $B$  zu bekommen und zu entscheiden, welches die zu erreichende Genauigkeit ist.

887) *D. Berthelot* [a] p. 433, [b] p. 44. *De Heen* und *Dwelschawers-Dery*, Bull. Ac. R. de Belg. (3) 28 (1894), p. 46, fanden, aber durch starke Extrapolation, aus den  $CO_2$ -Isothermen von *Amagat* 2,98.

888) *P. Chappuis*. Trav. et. Mém. Bur. Internat. 13 (1907).

889) *A. Leduc*, Ann. chim. phys. (8) 19 (1910), p. 444.

890) Für Wasserstoff vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 100a (1907). Für Helium vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102c (1908). Für die Angaben im Text ist für  $H_2$   $T_k = 32$ , für He  $T_k = 5,25$  angenommen.

891) Nach *van der Waals*, [e] April 1901, p. 705, wäre aus der reduzierten *Boyle-Temperatur* ein Schluss über die Änderung von  $b_w$  mit der Temperatur zu ziehen. Die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  gibt den *Boyle-Punkt* bei  $t = 3\frac{1}{2}$ .