

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_0459

LOG Titel: 85. Cailletet und Mathias' Gesetz der geraden Mittellinie

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

85. **Cailletet und Mathias' Gesetz der geraden Mittellinie.**

a) Dieses Gesetz⁹⁹³) wurde gefunden durch die Darstellung der Grenzlinie im ρ, T -Diagramm [siehe Fig. 75⁹⁹⁴)]. Die Kurve ist einer Parabel ähnlich⁹⁹⁵) und hat, der linearen angenäherten Beziehung Gl. (11)

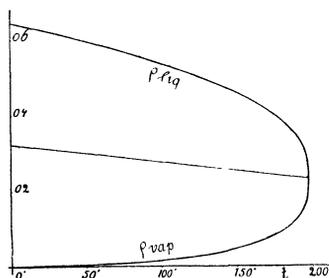


Fig. 75.

zwischen $\frac{1}{2} (\rho_{\text{liq}} + \rho_{\text{vap}})$ und T entsprechend, eine nahezu *gerade Mittellinie*. Wir schicken die Behandlung dieser der Behandlung der Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes an und für sich (Nr. 86) voraus⁹⁹⁶).

Besonders genau fand *Young*⁹⁹⁷) das Gesetz der geraden Mittellinie bei n. Pentan erfüllt. In reduzierter Form ist⁹⁹⁸) :

$$\mathfrak{M}_\rho = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\nu_{\text{liq}}} + \frac{1}{\nu_{\text{vap}}} \right) = 1 + 0,9280 (1 - t). \quad (153)$$

993) *L. Cailletet* und *E. Mathias*, J. de phys. (2) 5 (1886), p. 549 und (2) 6 (1887), p. 414 für t etwa 0,99 bis etwa 0,8. Bestätigung durch *E. Mathias* [b] und [c], und durch *S. Young* [b], [d] p. 635, Fussn. 994 (n. Pentan, bis 0,05 Grad unter T_k), J. Chem. Soc. 73 (1898), p. 675 (n. Heptan); *S. Young* und *G. L. Thomas*, Phil. Mag. (5) 34 (1892), p. 507, J. Chem. Soc. 63 (1893), p. 1191 (vergl. Fussn. 985); ibid. 67 (1895), p. 1071 (n. Hexan); eine Übersicht: *S. Young*, Rep. Brit. Ass. 1898, p. 834; *Amagat*, Paris C. R. 114 (1892), p. 1093, 1322; *Battelli*, siehe Fussn. 995; *E. Mathias* und *H. Kamerlingh Onnes*, Leiden Comm. Nr. 117 (1914) (0₂).

994) Für n. Pentan den Daten *Young's*, J. Chem. Soc. 71 (1897), p. 446, entlehnt.

995) *Mathias* [b] gibt für Flüssigkeit und Dampf zwei verschiedene Parabelzweige, die im kritischen Punkt zusammenkommen (wenn $A = 0,78 B$) :

$$\begin{aligned} \rho_{\text{liq}} &= A (t - 0,569 + 1,655 \sqrt{1-t}), \\ \rho_{\text{vap}} &= B (1 - t - 1,124 \sqrt{1-t} + 0,579^2), \end{aligned}$$

gültig für etwa $1 > t > 0,8$, und bemerkt, dass öfters A und B dem Werte von ρ_k proportional sind, wie das Korrespondenzgesetz erfordert (vergl. Nr. 86). Widerlegung einer Einwendung von *A. Battelli*, Mem. dell' Acad. di Torino (2) 45 (1895), p. 235, der die Formel für ρ_{liq} für $t < 0,8$ anwendet: *Mathias*, Nuovo Cimento (4) 9 (1899), p. 327. Eine bessere Formel für die Grenzlinie siehe Nr. 86b. Für die Anwendung der geraden Mittellinie zur Bestimmung von ν_{liq} bei niedrigem t vergl. Nr. 86c.

996) Experimentell lässt sich auch direkt die Summe der Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes ermitteln, vergl. *E. Mathias* und *H. Kamerlingh Onnes* Fussn. 993.

997) *S. Young*, Phil. Mag. (5) 50 (1900), p. 291.

998) Nach der Rechnung von *Keesom*, Leiden Comm. Nr. 79 (1902), für Pentan über das ganze Beobachtungsgebiet (zwischen $t = 0,68$ und $t = 0,996$) bis auf 0,2 % genau, vergl. Fussn. 1013.

Die Differenz in den reduzierten experimentellen Zustandsgleichungen verschiedener Stoffe spricht sich, wie im Allgemeinen in der Grenzlinie (oder Liquid-Gas-Konnodale), so auch in der Mittellinie aus. Die Abweichungen von der linearen Beziehung werden bei den normalen Stoffen im Allgemeinen erst unter $t = 0,8$ (etwas über dem gewöhnlichen Siedepunkt) beträchtlich ⁹⁹⁹). Um den komplizierteren Fällen Rechnung zu tragen, sprechen *Mathias* [c] und *Young* ¹⁰⁰⁰) dann von einer *krummen Mittellinie* :

$$D_p = \frac{1}{2} (\rho_{\text{liq}} + \rho_{\text{vap}}) = a_d + b_d T + c_d T^2 \quad (1001). \quad (154)$$

Bei Stoffen mit mehr abweichenden experimentellen Zustandsgleichungen, wie z. B. den assoziierten ¹⁰⁰²), wäre diesem Polynom behufs genauer Darstellung z. B. noch $d_d T^3$ zuzufügen.

b) Nach dem Korrespondenzgesetz (Nr. 26a) sind die Koeffizienten a_d und b_d in der Gleichung für das Mittel der reduzierten Dichten, Gl. (21), die, da für $t = 1$: $\mathfrak{D}_p = 1$, in :

$$\mathfrak{D}_p \text{ angenähert} = 1 - b_d (1 - t), \quad (155)$$

übergeht, für alle Stoffe dieselben ¹⁰⁰³) ¹⁰⁰⁴). *Mathias* (vergl. Nr. 37c)

999) Für die unmittelbare Nähe von T_k vergl. Fussn. 576.

1000) *S. Young* [b], weiter Fussn. 997 und *J. Chem. Soc.* 77 (1900), p. 1145. *Young* und *Fortey*. *J. Chem. Soc.* 75 (1899), p. 873, 77 (1900), p. 1126.

1001) Vergl. Nr. 86c. Bei der Berechnung ist ρ_{vap} mit Vernachlässigung von B und C der Zustandsgl. (56) bestimmt. Es wäre dies leicht mit Gl. (132) zu korrigieren.

1002) Z. B. die ersten Alkohole der Fettreihe, *Young*, Fussn. 997. Vergl. *Ph. A. Guye*, *Arch. sc. phys. et nat.* (3) 31 (1894), p. 38.

1003) Da für viele normale Stoffe mit mittleren kritischen Temperaturen b_d angenähert = -1 (vergl. a), wird \mathfrak{D}_p angenähert = $2 - t$. Hieraus folgt für $t < 0,7$: $\rho_k = \frac{\rho_{\text{liq}} t}{2(2-t)}$; für $t = 0,5$ wird $\rho_k = \frac{1}{3} \rho_{\text{liq}}$; die Regel des *Drittels der Dichte* von *Mathias* [c] (vergl. Fussn. 1008, und für $t = 0$ Nr. 39b).

D. *Berthelot*, *Paris C.R.* 128 (1899), p. 606, verbindet diese Gleichung mit Gl. (33) unter Rücksichtnahme auf Einh. b und Fussn. 23, setzt $K_4 = 3,6$ und kommt so zu $M = 11,4 \frac{T_k}{p_k} \cdot \frac{\rho_{\text{liq}} t}{2-t}$, welche Formel er gibt zur Bestimmung des *Molekulargewichts der Flüssigkeit*. Die Werte $K_4 = 3,6$ und $-b_d = 1$ (mit $c_d = 0$) schliessen aber schon ein, dass der Stoff zwischen dem untersuchten Zustand und dem kritischen nicht assoziiert ist (vergl. Nr. 35) und keine tiefe kritische Temperatur hat (vergl. Nr. 41 und diese Nr. b).

1004) Eine andre Beziehung zwischen v_{vap} und v_{liq} , in welcher auch p_{koex} eingeht, vergl. *E. Haigh*, *Phil. Mag.* (6) 16 (1908), p. 201; für den Zusammenhang zwischen den geringen Abweichungen von jener Beziehung mit dem Wert von c_d (vergl. c) siehe die Bemerkung *Young's*, *Phil. Mag.* (6) 16 (1908), p. 222.

hat diese Formel zur Prüfung des Korrespondenzgesetzes herangezogen ¹⁰⁰⁵). Es ergeben sich auch bei normalen Stoffen mit mittleren kritischen Temperaturen bisweilen nicht geringe Abweichungen vom reduzierten *Richtungskoeffizienten der Mittellinie* — $b_d = 0,93$ (vergl. a) ¹⁰⁰⁶). Beträchtlich fand *Mathias* ¹⁰⁰⁷) die Abweichungen bei Stoffen mit tiefem T_k . Es lassen sich diese im Allgemeinen in Bezug auf b_d nach abnehmendem T_k ordnen (vergl. Nr. 34c). Für H_2 findet *Mathias* ¹⁰⁰⁸) — $b_d = 0,23$, für He *Kamerlingh Onnes* ¹⁰⁰⁹) 0,255. Es gewinnen durch diese Abweichungen weitere Beobachtungen bei tiefen Temperaturen die in Nr. 21c und d erwähnte erhöhte Bedeutung (vergl. weiter Nr. 34c).

c) *Young* ⁹⁹⁷) hat für die von ihm untersuchten Stoffe ³³³) einen innigen Zusammenhang der Krümmung und der Richtung der Mittellinie mit dem aus derselben durch Extrapolation bis auf die kritische Temperatur erhaltenen Wert v_{kd} (Nr. 50b) gefunden. Wird nämlich der invariante (vergl. Nr. 33a) kritische Virialquotient (vergl. Nr. 41) K_{4d} mit v_{kd} berechnet, so ergibt sich in $\mathfrak{M}_p = a_d + b_d t + c_d t^2$ als jedesmal (mit nur vereinzelten Ausnahmen) zusammengehörend:

$$\begin{aligned} - b_d < 0,93, & \quad K_{4d} < 3,77, \quad c_d > 0 \\ - b_d = 0,93, & \quad K_{4d} = 3,77, \quad c_d = 0 \quad (\text{n. Pentan}) \\ - b_d > 0,93, & \quad K_{4d} > 3,77, \quad c_d < 0. \end{aligned}$$

Den Ergebnissen für O_2 von *Mathias* und *Kamerlingh Onnes* ⁹⁹³) entsprechend scheinen für tiefe Temperaturen die zu $c_d = 0$ gehörenden

1005) *E. Mathias* [c], [e], [f], *S. Young* [b]. *G. Ter Gazarian* ²⁷⁶) vergleicht die Ordinate der geraden Mittellinie für verschiedene Stoffe bei gleichen Werten von $T - T_k$ (vergl. Fussn. 1035 und 1051).

1006) Systematische Änderung von — b_d in homologen Reihen, z. B. für zehn der niedrigeren Fettsäureester der Paraffinreihe von 0,997 bis 1,090: *Young* und *Thomas*, *J. Chem. Soc.* 63 (1893), p. 1255.

1007) *E. Mathias*, *Paris C. R.* 139 (1904), p. 359, [f], verteilt die Stoffe in (dem Korrespondenzgesetz entsprechende) Gruppen mit konstantem b_d und in (nicht aus chemisch nahe verwandten Stoffen bestehende) Serien mit $b_d T_k^{-1/2} = \text{konstant}$ (zu einer solchen Serie gehören z. B. Isopentan, Wasserstoff, n. Pentan, n. Hexan). Siehe weiter Nr. 34b.

1008) *E. Mathias*. *Rapp. 1^{ier} Congr. intern. du froid, Paris 1908, II*, p. 145. Für He schätzte er sogar — b_d auf 0,1. Die Regel des Drittels der Dichte ¹⁰⁰⁸) geht dann beim Annähern an — $b_d = 0$ über in eine *der halben Dichte*.

1009) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 119 (1911). Das beim He auftretende Maximum in der Flüssigkeitsdichte (Nr. 21b) führt eine entsprechende Krümmung der Mittellinie herbei.

Grössen — b_d und K_{4d} sich nach kleineren Werten zu verschieben.

d) Gelingt es für eine Zustandsgleichung zu zeigen, dass dieselbe angenähert eine gerade Mittellinie aufweist, so gibt die Vergleichung der letzteren mit der beobachteten ein recht bequemes Mittel zur Beurteilung der Zustandsgleichung. Analytisch braucht diese gerade Mittellinie nicht aus der Zustandsgleichung hergeleitet werden zu können, da ja das Gesetz der geraden Mittellinie ein empirisches ist¹⁰¹⁰).

86. Grenzlinie, Dichte des gesättigten Dampfes, Dichte, isobare Ausdehnung und isothermische Kompressibilität der Flüssigkeit.

a) Bei der Behandlung des Gesetzes der geraden Mittellinie (Nr. 85) haben wir die Dichte des gesättigten Dampfes und der gesättigten Flüssigkeit als bekannt angenommen. Wir gehen jetzt auf diese Grössen an und für sich näher ein.

Die Bestimmung der Dichte des gesättigten Dampfes bietet viele experimentelle Schwierigkeiten. Es empfiehlt sich daher¹⁰¹¹) die in-

1010) So fand *Kamerlingh Onnes* (vergl. Nr. 22b, 64a) graphisch, dass die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w angenähert eine gerade Mittellinie hat [der reduzierte Richtungskoeffizient ergab sich aber (vergl. b) zwischen $t=1$ und $t=0,8$ im Mittel zu 0,40, zwischen $t=1$ und $t=0,5$ im Mittel zu 0,47]. Auch *J. P. Dalton*, *Phil. Mag.* (6) 13 (1907), p. 517, und *J. J. van Laar*, *Amsterdam Akad. Versl.* Okt., Nov. 1911 (wo auch eine Entwicklung der Ordinate der reduzierten Mittellinie, \mathfrak{D}_p , nach Potenzen von $1-t$ auf Grund der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w gegeben wird, vergl. Fussn. 1013) fanden rechnerisch keine grosse Abweichung von der Geradlinigkeit. Es dürfte der *Clausius'schen* Gl. (81) auf Grund der guten Übereinstimmung mit CO_2 auch ein geradliniger Diameter zukommen. Dagegen findet *Bakker*⁹⁶⁷) für die in Gl. (82) angegebene Form von a_w Abweichung (vergl. Nr. 86f). *A. Batschinsky*, *ZS. physik. Chem.* 41 (1902), p. 741, findet das Gesetz der geraden Mittellinie aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w in Verbindung mit dem *Maxwell'schen* Kriterium Gl. (5) und der Dampfspannungsformel Gl. (143) (vergl. hierzu Fussn. 957). Für die Anwendungen des Satzes der geraden Mittellinie zur Ableitung einer Dampfspannungsformel siehe Nr. 83e.

1011) Man kann dies die *isothermische Methode* nennen. *Ramsay* und *Young*, *London Phil. Trans.* 177 (1886), p. 152, *Young* [d] p. 619, [e], und *Battelli*, *Ann. chim. phys.* (6) 25 (1892), p. 72, ersetzen die im Text angeführte Benutzung von $B(p)$ und $C(p)$ durch graphische Extrapolation. Eine annähernde Darstellung gibt z. B. die *Rankine-Bose'sche* Dampfspannungsformel (145), eingeführt in Gl. (56):

$$\log v_{\text{vap}} = \log A - a_{\text{RB}} - b_{\text{RB}} T^{-1} - c_{\text{RB}} T^{-2} - d_{\text{RB}} T^{-3} + M_{\text{brigg}} \left\{ B v_{\text{vap}}^{-1} + \left(C - \frac{B^2}{2} \right) v_{\text{vap}}^{-2} \right\},$$

wenn die $a_{\text{RB}}, b_{\text{RB}}, c_{\text{RB}}, d_{\text{RB}}$ als mit der mittleren empirischen Zustandsgl. (31) in Übereinstimmung aufgefasst werden. *Young*, *J. de phys.* (4) 8 (1909), p. 5, findet, dass in der Nähe von 1 Atm $\log v_{\text{vap}} + a_Y \log p_{\text{koex}} + A_Y = 0$, wo