

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_0461

LOG Titel: 87. Die Verdampfungswärme

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

ab ¹⁰³⁷). Eine Gleichung dieser Form kann nach *Traube* (vergl. Nr. 74g) auch auf den Metallzustand angewendet werden ¹⁰³⁸).

87. Die Verdampfungswärme. a) Die Verdampfungswärme ¹⁰³⁹) kann

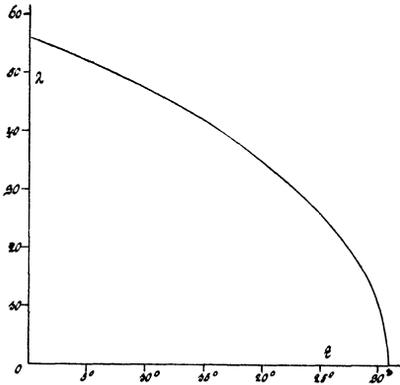


Fig. 76.

im *s, v-* oder im *u, s-*Diagramm der Konnodale, wenn bei den verschiedenen Temperaturen die Konnoden angegeben sind (Fig. 37 und 38), sofort abgelesen werden ¹⁰⁴⁰). Fig 76 stellt die Abhängigkeit derselben von *T* für einen normalen Stoff dar ¹⁰⁴¹) ¹⁰⁴²).

Regnault ¹⁰⁴³) fasste seine Beobachtungsergebnisse in Formeln der Art

$$\lambda = \lambda_0 + l_1 t + l_2 t^2 \quad (162)$$

1037) Vergl. auch *W. C. Röntgen* und *J. Schneider*, Ann. Phys. Chem. 29 (1886), p. 213.

1038) Die Konstante der *Traube*'schen Gl. (125) ist aber etwa dreimal so gross, als Gl. (161) entspricht.

1039) Wenn genügend genaue Messungen dieser Grösse nicht vorliegen, wird dieselbe meistens mittels der *Clapeyron-Clausius*'schen Gleichung, Gl. (107), aus Messungen von p_{koex} , v_{vap} und v_{liq} abgeleitet. Für viele Fälle kann beim Siedepunkt Gl. (107) genügend genau durch $\lambda = RT^2 \frac{d \ln p_{\text{koex}}}{dT}$ ersetzt werden. *Nernst* [c] p. 64 integriert dieselbe zwischen zwei nicht viel verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 , indem er dabei λ konst. ansetzt, zu $\lambda = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_{\text{koex}_2}}{p_{\text{koex}_1}}$.

Für die Bedeutung der Messungen von λ bei tiefen Temperaturen für die Festlegung der absoluten Temperaturskala vergl. Nr. 82a.

1040) Vergl. *C. Dieterici*, Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 569, und Fussn. 699.

1041) *E. Mathias* [a] für CO_2 entlehnt.

1042) Den Einfluss von Oberflächenkrümmung auf Verdampfungswärme: *Houllé*, J. de phys. (3) 5 (1896), p. 159, von elektrischer Ladung: *Fontaine*, J. de phys. (3) 6 (1897), p. 16.

1043) *V. Regnault*. Mém. de l'Inst. 21 (1847), p. 635, 26 (1862), p. 761, 37 II (1870), p. 925, Ann. chim. phys. (4) 24 (1871), p. 375. Vergl. *E. Mathias* [a].

Regnault beobachtete direkt die Gesamtwärme des Dampfes $\int_0^t \gamma_{\text{liq}} dt + \lambda$ und

brauchte also zur Ableitung von λ die Kenntnis von γ_{liq} , die seinerzeit nicht einwandfrei war, vergl. besonders auch *J. Bosscha*, Amsterdam Akad. Versl. April 1893. Seine Beobachtungen sind später wiederholt durch genauere Formeln als die von *Regnault* selbst gegebenen dargestellt. So für Wasser von *Starkweather*, Amer.

zusammen ¹⁰⁴⁴). Die Tatsache ¹⁰⁴⁵), dass bei T_k ausser $\lambda = 0$ auch $\frac{d\lambda}{dT} = -\infty$, wurde berücksichtigt in der Formel von *Cailletet* und *Mathias* ¹⁰⁴⁶)

$$\lambda^2 = l_1 (T_k - T) - l_2 (T_k - T)^2. \quad (163)$$

Diese Formel ist jedoch von den Autoren nur für höhere reduzierte Temperaturen bestimmt, auf niedrige T extrapoliert würde dieselbe z. B. für CO_2 ein Maximum geben. Letzterem Verlauf widerspricht, dass *Kuenen* und *Robson* ¹⁰⁴⁷) nicht nur kein Maximum ¹⁰⁴⁸), sondern sogar bei niedrigen Temperaturen wieder ein stärkeres nach oben Wenden der Kurve fanden.

Die von *Thiesen* ¹⁰⁴⁹) aufgestellte Gleichung

$$\lambda = l (T_k - T)^{1/3} \quad (164)$$

kann als erstes Glied in der Entwicklung in der Umgebung von T_k aus Gl. (156) abgeleitet werden ¹⁰⁵⁰).

J. of Sc. (4) 7 (1899), p. 13 [vergl. auch Fussn. 1049 und *Arthur W. Smith*, Phys. Rev. 25 (1907), p. 144].

1044) Für mittlere Temperaturen ist (vergl. Fig. 76) über ein ziemlich ausgedehntes Temperaturgebiet λ als linear von T abhängig zu betrachten, vergl. Fussn. 1019. *O. Pilling*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 162 fand über ein beschränktes Temperaturgebiet $\lambda T^{1/2} = \text{konst.}$

1045) Dieselbe folgt nach Gl. (107) aus der entsprechenden Eigenschaft von $v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}$, die (vergl. Nr. 24 und 86b) genügend begründet ist, wodurch die Einwände von *Traube*, Ann. d. Phys. (4) 5 (1901), p. 548, 8 (1902), p. 267, Physik. ZS. 4 (1902), p. 569, vergl. auch *Mathias*, J. de phys. (4) 4 (1905), p. 733, Paris C. R. 140 (1905), p. 1174, hinfällig werden.

1046) *L. Cailletet* und *E. Mathias*. J. de phys. (2) 5 (1886), p. 549, (2) 6 (1887), p. 414, Paris C. R. 102 (1886), p. 1202, 104 (1887), p. 1563. Die Entwicklung von $v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}$ nach Potenzen von $(T_k - T)^{1/2}$ (vergl. Fussn. 1013) gibt in die *Clapeyron-Clausius*'sche Gleichung eingeführt eine Entwicklung von λ ebenfalls nach Potenzen von $(T_k - T)^{1/2}$.

1047) *J. P. Kuenen* und *W. G. Robson*. Phil. Mag. (6) 3 (1902), p. 622.

1048) Dagegen kann bei Stoffen, die im Flüssigkeitszustand mehr als im Dampfzustand assoziiert sind (vergl. Nr. 35c), weil bei denselben die Dissoziationswärme in die Verdampfungswärme eingeht, vergl. *Ph. A. Guye*, Arch. sc. phys. et nat. (3) 31 (1894), p. 38, ein Maximum auftreten: *W. Ramsay* und *S. Young*, J. chem. soc. 49 (1886), p. 790 für Essigsäure (vergl. Fussn. 1054), *K. Tsuruta*, Phil. Mag. (5) 35 (1893), p. 435 für HCl. Vergl. Fussn. 382. Vergl. auch c.

1049) *M. Thiesen*. Verh. d. physik. Ges. Berlin 16 (1897), p. 80. Nach Gl. (20) ist $l_M T_k^{-2/3}$ für korrespondierende Stoffe gleich, und zwar findet *Thiesen* dafür 20. Für Wasser vergl. auch *F. Henning*, Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 849.

1050) *H. Crompton*, London Proc. Chem. Soc. 17 (1901), p. 61, findet annäherend $\lambda = 2 R T \ln \frac{v_{\text{vap}}}{v_{\text{liq}}}$ (vergl. Fussn. 460); *Mills*, J. phys. chem. 8 (1904), p. 593,

b) Die *Trouton'sche Regel*¹⁰⁵¹⁾ $\frac{\lambda_M p=1}{T_{\text{koex } p=1}} = \text{konst.}$ für verschiedene,

dementsprechend in Gruppen zu ordnende Stoffe, ist als aus dem Korrespondenzgesetz Gl. (20), vergl. Fussn. 256, hervorgehend anzusehen, wenn man mit *Guldberg*¹⁰⁵²⁾ annimmt, dass der Einfluss des Unterschieds der Siedetemperaturen von korrespondierenden Temperaturen zu vernachlässigen ist, was nur der Fall sein wird, wenn die kritischen Drucke nicht zu verschieden sind.

*Nernst*¹⁰⁵³⁾ findet die *Trouton'sche* Konstante regelmässig mit der Siedetemperatur variierend und gibt als *revidierte Regel von Trouton*:

$$\frac{\lambda_M p=1}{T_{\text{koex } p=1}} = 9,5 \log T_{\text{koex } p=1} - 0,007 T_{\text{koex } p=1}. \quad (165)$$

prüft diese Beziehung, findet bei niedrigen t aber beträchtliche Abweichungen (vergl. Fussn. 1062). *W. C. McC. Lewis*, *Phil. Mag.* (6) 22 (1911), p. 268, prüft die Beziehung $\lambda = T \alpha_{\text{pliq}/\rho_{\text{liq}}} \beta_{\text{Tliq}}$ für verschiedene nicht assoziierte Stoffe.

1051) *F. Trouton*, *Phil. Mag.* (5) 18 (1884), p. 54. Geprüft von *R. Schiff*, *Liebig's Ann.* 234 (1886), p. 338, *Miss D. Marshall* und *W. Ramsay*, *Phil. Mag.* (5) 41 (1896), p. 38, *D. Marshall*, *Paris C. R.* 122 (1896), p. 1333, *I. Traube*, *Berlin Ber.* 30 (1897), p. 265, 31 (1898), p. 1562, *L. Kahlenberg*, *J. phys. chem.* 5 (1901), p. 215, 284, *W. Kurbatoff*, *Chemiker Ztg.* 26 (1902), p. 780, *J. d. russ. phys. chem. Ges.* 35 (1903), p. 319 (referirt *Chem. Zentralbl.* 1903, 2, p. 323), *ZS. physik. Chem.* 43 (1903), p. 104, *J. Campbell Brown*, *J. chem. soc.* 83 (1903), p. 987, 87 (1905), p. 265, 89 (1906), p. 311, und besonders von *W. Louguinine*, *Paris C. R.* 119 (1894), p. 601, 645, 121 (1895), p. 556, 128 (1899), p. 366, 132 (1901), p. 88, *Ann. chim. phys.* (7) 7 (1896), p. 251, (7) 13 (1898), p. 289, (7) 26 (1902), p. 228, (7) 27 (1902), p. 105, und von *C. E. Linebarger*, *Amer. J. of Sc.* (3) 49 (1895), p. 380: Mittelwert der *Trouton'schen* Konstante 20,7; höhere Werte bei Alkoholen, Wasser, Azeton werden Dissoziation während der Verdampfung zugeschrieben, niedrige Werte bei Ameisensäure, Essigsäure einem Assoziationszustande, der bei der Verdampfung sich nicht überwiegend ändert, und der sich auch durch abnorme Dampfdichte zeigt. Es gehen im Allgemeinen mit diesen Abweichungen solche vom Temperaturkoeffizienten des Diameters (Nr. 85) und der molekularen Oberflächenenergie (Nr. 87b) zusammen, vergl. *Ph. A. Guye*, *Arch. sc. phys. et nat.* (3) 31 (1894), p. 38, *Louguinine*, l. c. Für eine Ausdehnung auf Dissoziationswärme vergl. *H. le Chatelier*, *Paris C. R.* 104 (1887), p. 356, *C. Matignon*, *Paris C. R.* 128 (1899), p. 103, *de Forcrand*, *Paris C. R.* 132 (1901), p. 879, *A. Bouzat*, *Ann. chim. phys.* (8) 4 (1905), p. 145, vergl. dazu *Nernst*, Fussn. 973. Vergl. auch *A. Findlay*, *ZS. physik. Chem.* 41 (1902), p. 28. *G. Ter Gazarian*, *Paris C. R.* 153 (1911), p. 871, 1071, vergleicht die Verdampfungswärmen verschiedener Stoffe bei gleichen Werten von $T_k - T$.

1052) *C. M. Guldberg*, *ZS. physik. Chem.* 5 (1890), p. 374.

1053) *W. Nernst* [c] p. 279. Vergl. auch *E. C. Bingham*, *J. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), p. 723. Eine andre Beziehung, in der p_k und T_k des Stoffes eingehen, gibt *I. W. Cederberg*, *ZS. physik. Chem.* 77 (1911), p. 498.

In soweit der Einfluss des Unterschiedes von $T_{\text{koe}x \ p=1}$ von übereinstimmenden Temperaturen auf den Wert von λ vernachlässigt werden kann und $\dot{T}_{\text{koe}x \ p=1}$ also als übereinstimmende Temperaturen anzusehen sind ¹⁰⁵⁴), gibt dieses wieder eine Abweichung vom Korrespondenzgesetz, die als eine Funktion von T_k aufgefasst werden kann (vergl. Nr. 65 und 34c).

Darzens ¹⁰⁵⁵) findet $\frac{\lambda_M}{T}$ gruppenweise annähernd als dieselbe Funktion von t , und zwar die entsprechende Kurve von T_k mit vertikaler Tangente einer Parabel ähnlich anfangend, bei etwa $t = 0,75$ einen Wendepunkt aufweisend und dann weiter sehr sanft nach oben gekrümmt ¹⁰⁵⁶) ¹⁰⁵⁷).

c) Wir haben die von *Nernst* für nicht zu hohen Werte von t in Beziehung zu seinem Wärmetheorem aufgestellte Formel für λ ihrer Bedeutung für die Dampfspannungsformel wegen schon in Nr. 83i behandelt. Nach derselben würde bei niedrigen Werten von T , und zwar solchen, bei denen γ_{kond} beträchtlich abgenommen hat (Nr. 74c), λ mit wachsendem T zunehmen und also ein Maximum von λ auftreten (vergl. a) ¹⁰⁵⁸).

d) Es setzt sich λ aus der inneren Verdampfungswärme λ_1 und der äusseren Verdampfungsarbeit $\lambda_e = p_{\text{koe}x} (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}})$ zusammen. Letztere ist 0 bei T_k , erreicht ein Maximum, nach *van der Waals* für

1054) Sogar H_2 gibt für $t_{\text{koe}x \ p=1}$ keinen sehr abweichenden Wert. Für H_2 ergeben die Messungen der Verdampfungswärme $\lambda_M/T_{\text{koe}x \ p=1} = 11,0$: *W. H. Keesom*, Hand. Ned. Nat. en Geneesk. Congr. 1914, p. 181.

1055) *G. Darzens*, Paris C. R. 124 (1897), p. 610, vergl. Fussn. 256 und Fussn. 690. Vergl. auch Nr. 65. Die von *Linebarger* ¹⁰⁵¹) geprüfte *le Chatelier'sche*

Formel $\frac{\lambda_M}{T} + 2 \log p_{\text{koe}x} = \text{konst}$ für verschiedene Stoffe und bei verschiedenen Temperaturen, entspricht nur der Korrespondenz wenn p_k nicht zuviel verschieden ist. Ebenso die *Ramsay-* und *Young'schen* [Phil. Mag. (5) 20 (1885), p. 515, 21 (1886), p. 33, 135, 22 (1886), p. 33] Beziehungen: $\frac{\lambda_M}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}}$ beim Siedepunkt =

konst., welche dann dem *van der Waals'schen* Satze $\frac{\lambda_M}{p(v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}})} = f(t)$ entspricht, und $\left(\frac{\lambda}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}}\right)_{p_1} : \left(\frac{\lambda}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}}\right)_{p_2} = \text{konst.}$ für verschiedene Stoffe bei denselben p_1 und p_2 . Vergl. auch *S. A. Moss*, Phys. Rev. 25 (1907), p. 453.

1056) Die grösseren Divergenzen beim Annähern an den Schmelzpunkt wären der Assoziation zuzuschreiben.

1057) *D. Tyver*, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 522, prüft die Beziehung $\lambda_M v_{\text{liq}}^{-1/3} = \text{konst.}$ für verschiedene Stoffe beim Siedepunkt.

1058) Eine Andeutung für dieses Verhalten liegt bei Helium vor.

934 V 10. *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*. Die Zustandsgleichung. verschiedene Stoffe bei demselben t , und zwar 0,77 nach *Dieterici* ¹⁰⁵⁹), und kann von etwa $t = 0,5$ ab gleich RT gesetzt werden.

In der Beziehung

$$\lambda_i = A_B (\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}) \quad (166)$$

wurde von *Bakker* ¹⁰⁶⁰) und *Mathias* ¹⁰⁶⁴) A_B annäherend konstant gefunden. Es kann aber nach Nr. 47, 48, 49 nicht $A_B = a_w - T \frac{\partial a_w}{\partial T}$, wie folgen würde, wenn b_w und R_w unabhängig von T , $a_w - T \frac{\partial a_w}{\partial T}$ unabhängig von v wären, viel weniger $A_B = a_w$ [Gl. (13)] gesetzt werden (vergl. e) ¹⁰⁶²).

Eine der *Trouton*'schen Regel für die totale Verdampfungswärme analoge, für die innere Verdampfungswärme: $\frac{\lambda_{iM}}{T_{\text{koex}} p=1} = \text{konst.}$ wurde ausgesprochen von *de Heen* ¹⁰⁶³) ¹⁰⁶⁴).

e) Die *van der Waals*'sche Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w liefert Werte für λ_i , die etwa $\frac{2}{3}$ der wirklichen sind ¹⁰⁶⁵).

1059) *C. Dieterici*. Ann. d. Phys. (4) 6 (1901), p. 861. *S. Meyer*, Ann. d. Phys. (4) 7 (1902), p. 937, Wien. Sitz.-Ber. [2 a] 111 (1902), p. 305, und *P. Ritter*, Wien Sitz.-Ber. [2 a] 111 (1902), p. 1046, finden 0,70 aus der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w .

1060) *G. Bakker*, Fussn. 232, ZS. physik. Chem. 12 (1893), p. 670. Eine andre Beziehung vergl. *Mills*, Fussn. 542. *A. Batschinski*, Ann. d. Phys. (4) 14 (1904), p. 307, fand angenähert über ein beschränktes Temperaturgebiet $\lambda_i: (\rho_{\text{liq}}^2 - \rho_{\text{vap}}^2) = \text{konst.}$ Vergl. auch *R. D. Kleeman*, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 665 und *Thorkell Thorkelsson*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 633. *W. Steinhau*, Diss. Kiel 1910, findet $\lambda_i = A_s (\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}) + B_s (T_k - T)$.

1064) *E. Mathias* [a]. Vergl. auch *A. Schukarew*, Fussn. 699.

1062) *Dieterici*, Fussn. 1040, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 220, findet $\lambda_i = c RT \ln \frac{v_{\text{vap}}}{v_{\text{liq}}}$, wo c nach dem Korrespondenzgesetz für verschiedene Stoffe gleich ist.

Derselbe bringt in letztgenannter Arbeit c mit K_{4d} (Nr. 41) und der *Dieterici*'schen Beziehung Fussn. 460 in Verbindung. Vergl. auch *A. Richter*, Diss. Rostock 1908, *J. E. Mills*, J. Amer. Chem. Soc. 31 (1909), p. 1099; Phil. Mag. (6) 22 (1911), p. 84.

1063) *P. de Heen*. Bull. Acad. des Sc. Belgique (3) 9 (1885), p. 281. Vergl. auch *Pagliani*, Atti della R. Ac. dei Lincei (5) 3 (1894), p. 69.

1064) Für die *Stefan*'sche Theorie vergl. *J. P. Kuenen* [c] p. 124.

1065) *G. N. Lewis*, ZS. physik. Chem. 32 (1900), p. 364. *I. Traube*, Ann. d. Phys. (4) 8 (1902), p. 267, vergl. Fussn. 237. *W. Nernst* [c] p. 242. Vergl. auch *D. Konowaloff*, ZS. physik. Chem. 1 (1887), p. 39. *A. Batschinsky*, ZS. physik. Chem. 43 (1903), p. 369, geht aus von der *Clausius*'schen Modifikation Gl. (81), *W. Sutherland*, Phil. Mag. (5) 35 (1893), p. 211, 40 (1895), p. 1, 46 (1898), p. 345, von seiner eigenen, Nr. 51b.

Van der Waals¹⁰⁶⁶) zeigt, dass die Annahme $a_w = f(T)$ allein, und ebenso $b_w = f(T)$ allein keine Verbesserung geben. Aus der Tatsache, dass die Einführung der Zustandsgleichung des Moleküls (Nr. 43) in die Hauptzustandsgleichung für $t < 0,6$ annähernd richtige Werte für p_{koex} gibt (Nr. 83^f), kann man schliessen, dass für $t < 0,6$ auch die Verdampfungswärme durch die in dieser Weise erweiterte Zustandsgleichung annähernd richtig wiedergegeben wird.

88. Die spezifischen Wärmen der gesättigten Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes. a) Mathias [d] fand bei seiner vollständigen kalorimetrischen Untersuchung (Bestimmung von λ , λ_i , γ_{liq} und γ_{vap})

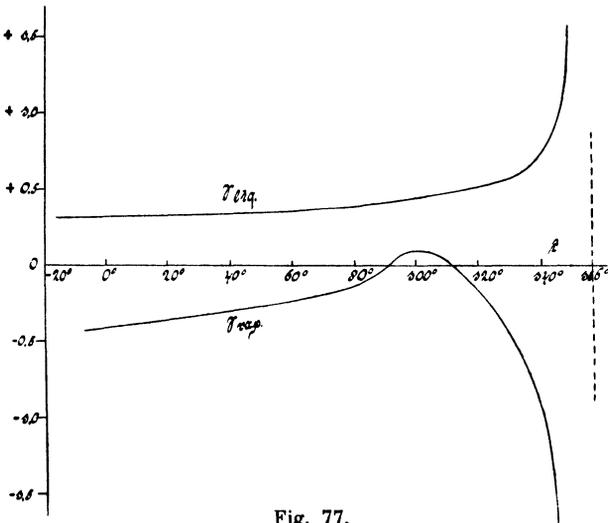


Fig. 77.

von SO_2 die in Fig. 77 dargestellte Abhängigkeit von γ_{liq} und γ_{vap} von T . Aus

$$\gamma_{sat} = \gamma_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{d v_{sat}}{dT} \quad (167)$$

(γ_{sat} bzw. $v_{sat} = \gamma$ bzw. v für gesättigte Flüssigkeit oder Dampf) ergibt sich sogleich $\gamma_{liq} = \infty$ bei $T = T_k$ ¹⁰⁶⁷), ebenso $\gamma_{vap} = -\infty$

1066) J. D. van der Waals [d] p. 76 u. f.

1067) Bewiesen von Raveau, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 461. Vergl. P. Duhem, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 470. Vergl. auch H. Monnory, J. de phys. (4) 5 (1906), p. 421.