

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_0462

LOG Titel: 88 Die spezifischen Wärmen der gesättigten Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes

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

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})

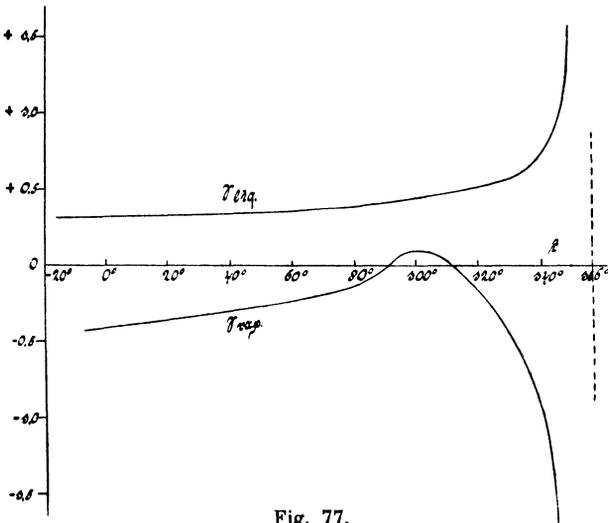


Fig. 77.

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.

bei $T = T_k$ ¹⁰⁶⁷), und zwar ist $\lim \gamma_{\text{vap}}/\gamma_{\text{liq}} = -1$ bei $T = T_k$ ¹⁰⁶⁸). Es ist stets $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{vap}} > 0$, und zwar ist, wie *Mathias* [a] tatsächlich fand, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (139) entsprechend, $(\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{vap}}) T = \text{konst.}$ in dem Gebiet, wo in Gl. (162) $l_2 = 0$ gesetzt werden kann. Bei den tiefen Temperaturen, bei denen der Flüssigkeitszustand in den glasig-amorphen Zustand übergeht, wird γ_{liq} sich der spezifischen Wärme (mit genügender Annäherung γ_v) dieses Zustandes (Nr. 74e) kontinuierlich anschliessen müssen.

b) Die in Fig. 77 dargestellten Kurven, wenn in übereinstimmendem Maassstabe gezeichnet, verschieben sich nach dem Korrespondenzgesetz, und wenn von der verschiedenen Abhängigkeit von x_A von der Temperatur (Nr. 55, 56) abgesehen wird, für verschiedene Werte von x_A einfach in vertikalem Sinn; es gehen so die verschiedenen Fälle, die Nr. 64b diskutiert wurden, in einander über.

c) Wie besonders *van der Waals* ¹⁰⁶⁹) klar machte, bedingt das, wie derselbe zeigte, eng mit dem Wert von x zusammenhängende Zeichen von γ_{vap} , ob die Isentrope mit wachsendem v in das heterogene Gebiet hineingeht oder nicht (vergl. Fig. 37). Die Ableitung der verschiedenen Fälle aus der für verschiedene Werte von x_A verschiedenen

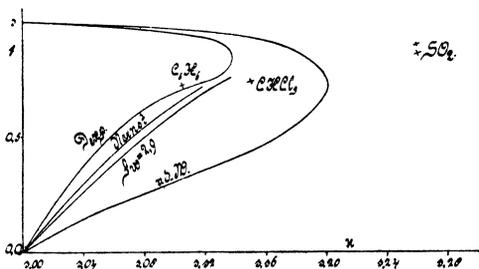


Fig. 78.

Form der Konnodale haben wir in Nr. 64b gegeben. Von den zwei möglichen Umkehrpunkten des Zeichens von γ_{vap} (Nr. 64b) wurden für CHCl_3 und C_6H_6 diejenigen, welche den niedrigeren Temperaturen entsprechen, durch *Cazin* ¹⁰⁷⁰) experimentell ge-

funden. Beide durch *Mathias* ⁷⁰²) für SO_2 (Fig. 77). Fig. 78 gibt für die verschiedenen Werte von x_A die Werte von t für die Umkehrpunkte, und zwar sind die experimentellen Punkte für SO_2 , CHCl_3 , C_6H_6 durch \times angegeben ¹⁰⁷¹). Die Kurve D_{exp} ist den auf die Bestim-

1068) *Raveau* Fussn. 1067, vergl. *Duhem* Fussn. 1067. Vergl. auch *J. J. van Laar*, ZS. physik. Chem. 11 (1893), p. 721.

1069) *J. D. van der Waals*, Amsterd. Akad. Versl. en Meded. (2) 12 (1878), p. 169, [d] p. 71, 72. Vergl. auch *Raveau* Fussn. 1067.

1070) *Cazin*, Paris C. R. 62 (1866), p. 56. Ann. chim. phys. (4) 14 (1868), p. 374.

1071) Es sind immerhin die Werte von x_A nicht sehr sicher.

89. Der isentrop. Prozess. Die adiab. Expansion ohne äuss. Arbeitsleistung. 937

mungen von *Dieterici* ¹⁰⁷²⁾ fussenden Rechnungen *Dalton's* ¹⁰⁷³⁾ entlehnt, die Kurve *v. d. W.* der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w (Nr. 64b) ¹⁰⁷⁴⁾.

Man findet bei solchen Werten von t , bei denen der Dampf sich im *Avogadro'schen* Zustand (Nr. 39a) befindet:

$$\gamma_{\text{vap}} = \gamma_{pA} - RT \frac{d \ln p_{\text{koex}}}{dT}, \quad (168)$$

den Umkehrpunkt bei diesen Werten von T also bei

$$\frac{x_A}{x_A - 1} = \frac{d \ln p_{\text{koex}}}{dT}. \quad (169)$$

Kamerlingh Onnes ⁶⁹⁶⁾ benutzte bei seiner in dieser Art geführten Berechnung dieser Umkehrpunkte die aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w abgeleitete Dampfspannungsformel Gl. (12) mit $f_{wh} = 1,5$ (Nr. 83c); dieselben werden sich bis etwa $t = 0,5$ der Kurve *v. d. W.* in Fig. 78 anschliessen. Dargestellt sind noch die Kurve $f_w = 2,9$, die mit Gl. (12) und dem experimentellen Wert $f_{we} = 2,9$ berechnet ist, und die sich aus der *Nernst'schen* Dampfspannungsformel Gl. (146) ergebende Kurve *Nernst*.

Für höhere Werte von x_A bleibt also in Fig. 77 die γ_{vap} -Kurve ganz unterhalb der T -Achse ¹⁰⁷⁵⁾ ¹⁰⁷⁶⁾.

C. Die adiabatischen Prozesse.

89. Der isentropische Prozess. Die adiabatische Expansion ohne äussere Arbeitsleistung. *a)* Wir wollen schliesslich noch die Beziehung der bei der Untersuchung der adiabatischen Prozesse zu erhaltenden Ergebnisse zu dem Studium der Zustandsgleichung erörtern. *Van der Waals* ¹⁰⁷⁷⁾ leitete für den reversiblen adiabatischen oder isentropischen

1072) *C. Dieterici*, Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 154.

1073) *J. P. Dalton*, Fussn. 704. Die, nicht mit dem Korrespondenzgesetz zusammenfallende, *Dalton'sche* Annahme über γ_v/γ_{vA} wird das Resultat wohl nicht überwiegend beeinflusst haben.

1074) Ebenfalls nach Rechnungen *Dalton's*, Fussn. 1073.

1075) Fig. 78 beleuchtet auch deutlich, dass die Umkehrpunkte für γ_{vap} für Stoffe mit verschiedenen Werten von x_A bei verschiedenen Werten von t gefunden werden, entgegen der Annahme *Natanson's* [ZS. physik. Chem. 17 (1895), p. 267].

1076) Für die Zeichnung und Diskussion der isopychrischen ¹⁵²⁾ γ -Kurven siehe *E. Mathias*, J. de phys. (4) 7 (1908), p. 618, 8 (1909), p. 888.

1077) *J. D. van der Waals* [a] p. 131, [d] p. 44.