

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_0504

LOG Titel: 27. Verdampfen

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

mung mit der Erfahrung, wenn er bei einatomigen $\frac{\nu_{\text{fest}}}{\nu_{\text{fl.}}} \sim 1,3-1,5$, bei mehratomigen 1,58—1,8 setzt.

27. Verdampfen. Die allgemeinen Verhältnisse liegen wie im vorigen Abschnitt. Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$(5'') \quad \mu_{\text{Gas}} = \mu_{\text{kond.}}$$

Wenn es sich um einen reinen ²⁷¹⁾ Bodenkörper handelt, ist nach (18)

$$\mu_{\text{kond.}} = U_{0 \text{ kond.}} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_{p \text{ kond.}} dT + p \bar{V}_{\text{kond.}},$$

wobei man das letzte Glied gewöhnlich vernachlässigen kann.

Ist der Dampf ein vollkommenes Gas ²⁷²⁾, so ist nach (44) bei konstantem γ_v

$$\mu_{\text{Gas}} = U_{0G} + \gamma_{vG} T - \gamma_{vG} \lg T + RT \log C - TS^0 + RT,$$

und es folgt aus (5'') die Gleichgewichtskonzentration C

$$(93) \quad C = e^{\frac{S^0 - \gamma_{vG} - R}{R}} \frac{\gamma_{vG}}{e} \lg T - \frac{1}{R_0} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_{p \text{ kond.}} dT - \frac{Q_0}{RT}.$$

Für die Diskussion dieser Gleichung gilt das gleiche wie in Nr. 8: Die letzte e Potenz enthält die Verdampfungswärme $Q_0 = U_{0G} - U_{0 \text{ kond.}}$ für $T = 0$, der übrige von T abhängige Faktor den Einfluß der verschiedenen spezifischen Wärmen, der von T unabhängige erste Faktor die chemische Konstante. Dieselbe Gleichung (ohne die Kenntnis der Konstanten) ergibt auch die Integration von (13a).

(93) dient bei zahlreichen Stoffen zur experimentellen Bestimmung von S^0 . ²⁷³⁾ *Nernst* hat seine Näherungsgleichung (43) benützt und bei tiefen Temperaturen $\gamma_{\mu \text{ kond.}}$ vernachlässigt.

Über weitere Dampfdruckformeln s. Encykl. V 10, Nr. 83.

Ist der Bodenkörper kristallisiert und der Dampf einatomig, so ergibt statistische Rechnung einen theoretischen Wert von S^0 unter der Annahme, daß bei hohen T die klassische Theorie richtig ist.

271) rein bedeutet hier, daß nur eine Molekularart vorhanden sein darf.

272) Ist ein gesättigter Dampf bei bestimmtem T ein vollkommenes Gas, so ist er es auch bei kleineren T , da der Einfluß der Dichteabnahme überwiegt.

273) *O. Brill*, Ann. d. Phys. 21 (1906), p. 170; *R. Naumann*, Diss. Berlin 1907; *E. Falck*, Phys. Z. 9 (1908), p. 433; *J. Barker*, Z. f. ph. Ch. 71 (1910), p. 235; *W. Nernst*, Verh. d. D. phys. Ges. 13 (1910), p. 565; *C. F. Mündel*, Z. f. ph. Ch. 85 (1913), p. 435; *v. Kohner* u. *P. Winternitz*, Phys. Z. 15 (1914), p. 393, 645; *A. C. Egerton*, Phil. Mag. 39 (1920), p. 1; ferner die in den Anm. 24, 25, 54, 276, 287 genannten Arbeiten. Für die Berechnung s. *H. v. Sanden*, Z. f. anorg. Ch. 109 (1919), p. 126.

Dazu gehen wir folgendermaßen vor²⁷⁴⁾ ²⁷⁴⁾ ²⁷⁵⁾: Wir haben die „mittleren Phasenvolumina“ (s. Nr. 5 gegen Ende)

$$\iiint dx dy dz \iiint_{-\infty}^{\infty} dp dq dr e^{-\frac{E}{kT}} \quad (x, y, z \text{ Koordinaten})$$

für den festen Körper und das Gas zu vergleichen. In das obige Integral verwandelt sich ja bei hohen Temperaturen die Summe in (32).

Der feste Körper habe ein Spektrum mit den Frequenzen ν_1, ν_2, \dots . Dann ergibt eine leichte Rechnung für das mittlere Phasenvolumen eines jeden der n Moleküle des festen Stoffes

$$(94) \quad n \left(\frac{kT}{\bar{\nu}} \right)^3.$$

$\bar{\nu} = \sqrt[3n]{\prod_i \nu_i}$ ist das geometrische Mittel der Frequenzen, der Faktor n tritt auf, weil für jedes Molekül des Körpers alle n Plätze zur Verfügung stehen.²⁷⁵⁾ Zweitens ergibt sich für das Gas entsprechend

$$(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V.$$

Das ist noch mit $e^{-\frac{U_0}{RT}}$ zu multiplizieren, wo U_0 die statische Übertrittsarbeit ist.

Das Verhältnis der Zahl der Gasmoleküle CVN zu n , der Zahl der festen, ist daher

$$(95) \quad \frac{CVN}{n} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V e^{-\frac{U_0}{RT}}}{n \left(\frac{kT}{\bar{\nu}} \right)^3}, \quad C = \left(\frac{2\pi m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\bar{\nu}^3}{N} e^{-\frac{U_0}{RT}}.$$

Man sieht hier sehr schön, warum die Zahl n der festen Moleküle herausfällt. Hätten wir die Vertauschbarkeit der n Plätze nicht berücksichtigt, so wäre der Dampfdruck proportional zu n , also zur Masse des festen Körpers, herausgekommen.

Setzt man den Wert von $\gamma_{\text{konst.}}$ in die thermodynamische Formel (93) ein, so ergibt sich volle Übereinstimmung mit dieser statistischen mit Ausnahme des Umstandes, daß thermodynamisch $Q_0 + \frac{1}{2} \sum h\nu$ statt U_0 auftritt. Dies kann man entweder mit Stern dahin erklären, daß es Nullpunktsenergien $\frac{1}{2} \sum h\nu = U_0 - Q_0$ gibt, oder damit, daß die klassische Theorie auch im Gebiet hoher Temperaturen nur bis

274) G. Mie, Ann. d. Phys. 11 (1903), p. 657.

275) Eigentlich sind diese Plätze schon bei der Integration über $dx dy dz$ von $-\infty$ bis ∞ mitgerechnet, aber mit verschwindendem Gewicht infolge der hohen Energie, die der angenommenen Elongation zukommt. Da aber das lineare Kraftgesetz nicht soweit gilt, sondern bei Annäherung an einen anderen (leeren) Platz die Energie wieder abnimmt, wird näherungsweise so gerechnet.

auf Energiegrößen von der Ordnung $h\nu$ ausschließlich genau ist, ebenso wie die Energie der Wärmebewegung danach stets um $\frac{1}{3}h\nu$ hinter kT zurückbleibt.

Der Vergleich der Phasenvolumina ist der sicherste Weg zur Berechnung von S^0 für einatomige Gase.

Kinetische Theorien der Verdampfung s. Encykl. V 8, Nr. 31, Regeln, die über den Zusammenhang von Verdampfungswärme und Kappillarkonstante bestehen, s. Encykl. V 10, Nr. 87.

Für die sogenannte *Troutonsche* Regel $\frac{Q}{T} = 33$ (Encykl. V 10, Nr. 87) hat *Nernst*²⁷⁶) gezeigt, daß sie nur bei mittleren T gilt. Eine entsprechende Regel²⁷⁷) ist für die Sublimation aufgestellt worden, sowie auch für die ähnlichen Gesetzen gehorchenden Gleichgewichte, in denen eine feste Phase sich unter Gasabgabe in eine andere verwandelt (Nr. 44). Sie ist nach *Nernst*²⁷⁸) folgendermaßen zu erklären: Bei genügend tiefen Temperaturen können wir die Entropie der festen Phasen vernachlässigen. Darin gilt mit der Näherungsformel (43) für $p = 1$ Atmosphäre

$$(96) \quad \frac{Q}{4,57 T} = 1,75 \lg^{10} T + \Gamma'$$

Das ergibt für Prozesse mit jenen Gasen, deren konventionelle chemische Konstante Γ' in der Nähe von 3 und deren Siede(Dissoziations-)temperatur in einem mittleren Bereich liegt, $\frac{Q}{T} \sim 34$, während die Regel 32—34 verlangt. *Winternitz*²⁷⁹) hat gezeigt, daß sie bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen versagt.

Polymerisation. Die Formeln dieser Nr. gelten nur, wenn bloß eine Molekelart vorhanden ist, während (13a) stets gilt.

Bei der Anwesenheit komplexer Moleküle werden diese infolge ihres meist kleineren Dampfdruckes im Dampf seltener sein als in der Flüssigkeit. Man kann die Zusammensetzung des Dampfes aus seiner Dichte, diejenige der Flüssigkeit aus der Oberflächenspannung (Encykl. V 10, Nr. 37) ableiten. Ferner kann durch die Komplexbildung die Verdampfungswärme bei einer gewissen Temperatur ein Maximum haben. Ist die Umwandlungsgeschwindigkeit klein genug, so verhält sich die Substanz wie eine Mischung, bei isothermer Kom-

276) *W. Nernst*, Gött. Nachr. 1906, p. 1.

277) *H. Le Chatelier*, Paris C. R. 104 (1887), p. 356; *C. de Matignon*, Paris C. R. 128 (1899), p. 103; *de Forcrand*, Ann. chim. phys. (7) 28 (1903), p. 384 u. 531.

278) *W. Nernst*, Theor. Chem., 7. Aufl. 1913, p. 294, 746.

279) *P. Winternitz*, Phys. Z. 15 (1914), p. 397.

pression bleibt der Druck nach Einsetzen der Kondensation anfangs nicht konstant. All dies hat *Ramsay*²⁸⁰⁾ z. B. an Essigsäure nachgewiesen.

28. Schmelz- und Verdampfungsgeschwindigkeit. a) *Schmelzgeschwindigkeit*.²⁸¹⁾ Im allgemeinen hängt die Schmelzgeschwindigkeit nur von der zugeführten Wärmemenge ab, doch gelingt es bei manchen Substanzen, so viel Wärme zuzuführen, daß der Kristall überhitzt wird und eine spezifische Schmelzgeschwindigkeit zutage tritt.

Wenn wir umgekehrt eine Kristallfläche in einer unterkühlten Schmelze haben, so hängt auch hier die Geschwindigkeit der Kristallisation vom Wärmefuß und daher von der Unterkühlung ab. Haben wir z. B. die Schmelze in einem engen Rohr, so kristallisiert anfangs nicht alles aus, sondern es bleiben Flüssigkeitsfäden zwischen den Kristallnadeln bestehen, weil die in der Nachbarschaft entwickelte Schmelzwärme die Kristallisation hindert. Die Kristallisationsgeschwindigkeit nimmt mit wachsender Unterkühlung zu und wird bei etwa 15—20° Unterkühlung oft konstant. Bei noch größerer Unterkühlung, wenn keine Flüssigkeitsfäden mehr da sind, nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit mit wachsender Unterkühlung wieder ab (analog einer Reaktionsgeschwindigkeit, Nr. 6). Manchmal entfällt der konstante Bereich und wird durch ein Maximum ersetzt.

In einer unterkühlten Schmelze ohne Berührung mit fertigen Kristallen tritt das Festwerden an diskreten Punkten (Kernen) ein, deren Zahl proportional der Menge der Schmelze und der Zeit ist, mit sinkender Temperatur anfangs steigt, dann aber ein Maximum erreicht (das stets tiefer liegt als das obenerwähnte Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit) und bei noch tieferer Unterkühlung wieder abnimmt. Man kann das so deuten, daß die Unterkühlung an sich die Kernbildung befördert, die bei tieferer Temperatur zunehmende Viskosität ihr aber entgegenwirkt. Die einzelnen Kerne wachsen dann nach den vorhin festgestellten Regeln weiter.

Arbeitet man in Temperaturbereichen mit wenig Kernen und großer Kristallisationsgeschwindigkeit, so hat der feste Körper ein grobkörniges Gefüge, bei vielen Kernen, die nicht Zeit zum Wachsen hatten, ein feinkristallinisches.

280) *W. Ramsay*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 106.

281) *G. Tammann*, Z. f. ph. Ch. 23 (1897), p. 326; 24 (1897), p. 152; 25 (1898), p. 441; 26 (1898), p. 307; 28 (1899), p. 96; 29 (1899), p. 51; 68 (1910), p. 257; 81 (1913), p. 171. Kristallisieren und Schmelzen, Lehrb. d. Metallographie s. Literaturverzeichnis; siehe auch *J. Perrin*, Soc. franç. de Phys. 289 (1909), p. 3.