Bemerkung über das Gesetz der geraden Mittellinie.

von

A. Batschinski.

§ 1. Man pflegt die sogenannte Regel der geraden Mittellinie als empirische zu bezeichnen[1]). Es scheint nicht bemerkt zu sein, dass die Zustandsgleichung van der Waals schon im stande ist, eine Auskunft über die genannte Regel zu geben.

Schreiben wir die van der Waalssche Zustandsgleichung in der Form:

$$(p + aD^2)\left(\frac{1}{D} - b\right) = RT,$$

wo D die Dichte bedeutet, so werden die Wurzeln dieser Gleichung durch die Beziehungen:

$$D_1 + D_2 + D_3 = \frac{1}{b},$$

$$D_1 D_2 D_3 = \frac{p}{ab}$$

miteinander verknüpft. Hierin wollen wir unter D_1, resp. D_3 die Flüssigkeits- und Dampfdichte verstehen. Somit wird p die Dampftension bezeichnen. Aus beiden letzten Gleichungen ergiebt sich:

$$D_1 + D_3 = \frac{1}{b} - \frac{p}{ab D_1 D_3},$$

oder:

$$D_1 + D_3 = \frac{1}{b} - p\frac{Vv}{ba}, \qquad (a)$$

worin V, resp. v das Gas- und Flüssigkeitsvolum bezeichnet.

Differentiieren wir die van der Waalssche Gleichung[2]):

$$p(V - v) = RT \ln\frac{V - b}{v - b} + \frac{a}{V} - \frac{a}{v},$$

so ergiebt sich:

$$p = T\frac{dp}{dT} - \frac{a}{Vv},$$

---

[1]) Siehe z. B. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie III, 18.

[2]) Kontinuität (2. Aufl.) 1899, 137.

woraus:

$$p\frac{Vv}{a} = \frac{1}{\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} - 1}.$$

Somit wird die Formel (α):

$$D_1 + D_2 = \frac{1}{b} - \frac{1}{b}\,\frac{1}{\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} - 1}. \qquad (\beta)$$

Andererseits kennen wir den Dupréschen Ausdruck für die Dampftension [1]):

$$\ln p = k - m\ln T - \frac{n}{T},$$

dessen Differentiation ergiebt:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = -m + \frac{n}{T}.$$

Setzen wir dies in (β) ein, so bekommen wir:

$$D_1 + D_2 = \frac{1}{b} - \frac{1}{b}\,\frac{1}{-(m+1) + \frac{n}{T}}. \qquad (\gamma)$$

Ist T nicht zu hoch (sonst verliert die Duprésche Formel ihre Gültigkeit), so können wir $-(m+1)$ gegen $\frac{n}{T}$ vernachlässigen und bekommen:

$$D_1 + D_2 = \frac{1}{b} - \frac{T}{bn}\ \text{[2])}.$$

Indem wir diese Gleichung mit dem kritischen Volum v_k multiplizieren, erhalten wir die Formel:

$$\frac{v_k}{V} + \frac{v_k}{v} = 3 - 3\frac{T}{n}. \qquad (\delta)$$

Hierin ist:

$$n = \frac{\lambda_0}{R},$$

wo λ_0 die molekulare Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, R die Gaskonstante ist. Also muss n der kritischen Temperatur T_k proportional sein (s. van der Waals Kontinuität S. 147), und die Beziehung (δ) wird nur durch die Grösse der Koëffizienten von der reduzierten Form des Cailletet-Mathiasschen Gesetzes:

$$\frac{v_k}{V} + \frac{v_k}{v} = 4 - 2\frac{T}{T_k}$$

---

[1]) Siehe z. B. Nernst, Theoret. Chemie (3. Aufl.) 1900, 65.

[2]) Es ist ersichtlich, dass die ganze Überlegung nur für die nicht associierten Körper gilt. In entgegengesetztem Falle müsste man auch a und R als veränderliche annehmen (vergl. A. Batschinski, Diese Zeitschr. 40, 629. 1902).

verschieden. Dieser Unterschied findet befriedigende Erklärung in der Unvollkommenheit der van der Waalsschen Gleichung selbst.

Es muss bemerkt werden, dass nach der Meinung S. Youngs[1]) das Gesetz der geraden Mittellinie keine absolute Richtigkeit besitzt, und zwar stellt Young die genauere Beziehung auf:

$$D_1 + D_3 = \lambda + \mu T + \nu T^2,$$

was wenigstens qualitativ der obigen Formel (γ) mehr entspricht.

§ 2. Man kann auch mehr direkt auf Grund der Theorie van der Waals auf die annähernde Gültigkeit des in Rede stehenden Gesetzes schliessen. Folgende Tabelle enthält eine Reihe der aus den van der Waalsschen[2]) Gleichungen:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 8m,$$

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n_1 n_3}\right)(n_3 - n_1)\ {}^8/_3\, m \ln \frac{3n_3 - 1}{3n_1 - 1}$$

berechneten zusammenhängenden Werte von $m = \frac{T}{T_k}$, $n_1 = \frac{v}{v_k}$, $n_3 = \frac{V}{v_k}$, nebst entsprechenden Werten von $\delta = \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_3}$ und $-\frac{\Delta\delta}{\Delta m}$.

m	n_1	n_3	δ	$-\frac{\Delta\delta}{\Delta m}$
1	1	1	2	0·833
0·89894	0·6021	2·3625	2·0842	0·891
0·80247	0·5190	4·1103	2·1702	0·960
0·69682	0·4659	7·9828	2·2716	1·036
0·58213	0·4275	19·585	2·3904	1·098
0·48222	0·4028	57·30	2·5001	1·128
0·40712	0·3877	178·8	2·5848	1·119
0·30723	0·3709	1974	2·6966	0·988
0	$^1/_3$	∞	3	

Zeichnet man die so berechneten Zahlen in ein Koordinatensystem ein, m als Abscissen und δ als Ordinaten, so bekommt man eine Linie, die wenig von einer Geraden sich unterscheidet.

[1]) Young, Phil. Mag. (5) **50**, 297.

[2]) Kontinuität 137.