

Erweiterung des Clausius-Maxwell'schen Kriteriums

Autor(en): **Schames, Léon**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **1 (1928)**

Heft VI

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-109180>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Erweiterung des Clausius-Maxwell'schen Kriteriums

von Léon Schames.

(22. VII. 28.)

§ 1. Das Clausius-Maxwell'sche Kriterium legt bekanntlich in seiner bisherigen Fassung auf der kontinuierlichen Isothermen den zu dieser gehörenden Sättigungsdampfdruck und damit

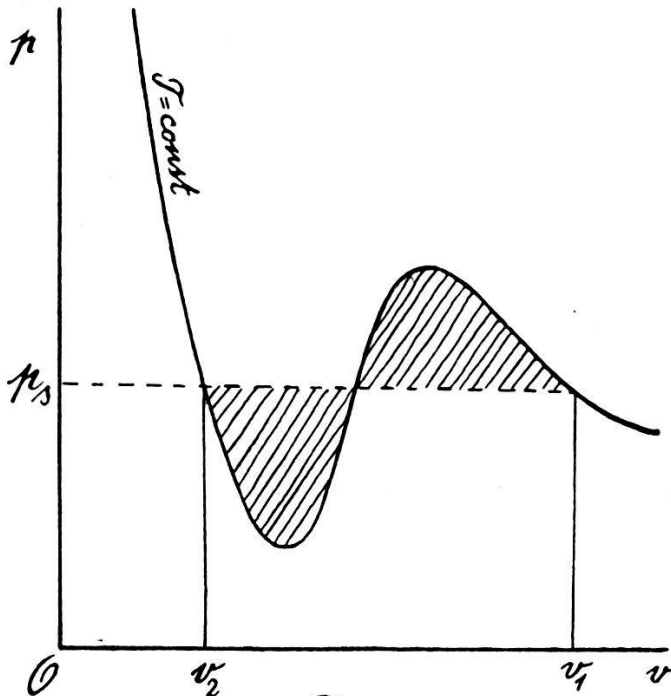
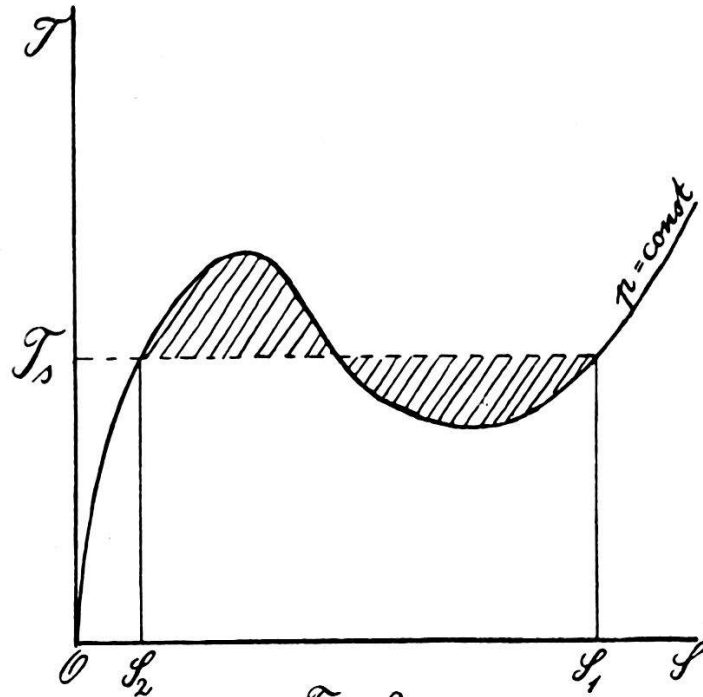


Fig. 1.

die beiden Grenzvolumina v_1 bzw. v_2 fest. Stellt in Fig. 1 die ausgezogene Linie die kontinuierliche Isotherme im p, v -Diagramm dar, so ergibt sich der punktiert eingetragene Sättigungsdampfdruck p_s aus dem Kriterium der Gleichheit der von p_s und der kontinuierlichen Isothermen gebildeten, schraffierten Flächenstücke. Es folgt dies aus der Gleichheit der *äusseren Arbeit* bei kontinuierlichem und bei diskontinuierlichem Übergang

$$\int_{v_2}^{v_1} p \, dv = p_s (v_1 - v_2) . \quad (1)$$

§ 2. Das Kriterium lässt sich nun in vollkommener Analogie zu obigem für die kontinuierliche Isobare erweitern. In Fig. 2 sei diese durch die ausgezogene Kurve im T, S -Diagramm ($S =$ Entropie) dargestellt. Die zu diesem Druck gehörende Sättigungstemperatur T_s ist punktiert eingetragen; sie ergibt sich aus der Bedingung der Gleichheit der von T_s und der kontinuierlichen Isobaren gebildeten, schraffierten Flächenstücke. Es folgt dies



aus der Gleichheit der *ganzen Verdampfungswärme* bei kontinuierlichem und bei diskontinuierlichem Übergang

$$\int_{S_2}^{S_1} T dS = T_s (S_1 - S_2). \quad (2)$$

§ 3. Die zweite Erweiterung, auf die wir jetzt zu sprechen kommen, ist nicht so naheliegend wie die erste; sie ist aber für gewisse Probleme von grosser Wichtigkeit.

Es handelt sich um die thermodynamisch definierte Attraktionsgrösse \hat{a}

$$\hat{a} = \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T v^2 = - \left(\frac{\partial U}{\partial \rho} \right)_T = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] v^2, \quad (3)$$

wobei U die Energie, ρ die Dichte bezeichnet. In Fig. 3 stellt

die ausgezogene Linie die kontinuierliche Isotherme im \hat{a}, ϱ -Diagramm dar. Die Grösse \hat{a}_s für den diskontinuierlichen Übergang ist punktiert; sie ergibt sich wiederum aus der Bedingung der Gleichheit der von \hat{a}_s und der kontinuierlichen Isothermen gebildeten, schraffierten Flächenstücke. Es folgt dies aus der Gleichheit

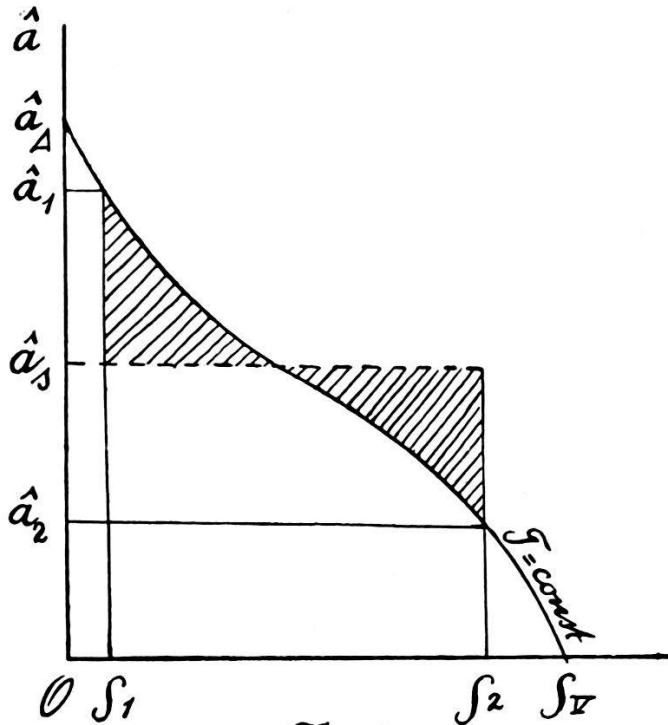


Fig. 3.

der inneren Verdampfungswärme bei kontinuierlichem und bei diskontinuierlichem Übergang

$$\int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \hat{a} d\varrho = \hat{a}_s (\varrho_2 - \varrho_1). \quad (4)$$

In der schematischen Fig. 3 bedeutet ferner \hat{a}_A den Wert von \hat{a} für den Avogadroschen Zustand, also für $\varrho = 0$, und ϱ_V bedeutet die Dichte auf der V. charakteristischen Kurve¹⁾, auf welcher nach Definition $\hat{a} = 0$ wird.

Es ist natürlich notwendig, die sich auf homogene Gebiete beziehenden Grössen \hat{a}_1 bzw. \hat{a}_2 streng zu unterscheiden von der im heterogenen Gebiet geltenden \hat{a}_s , was bisher häufig übersehen wurde. So hat VOGEL²⁾ eine empirische Formel für die Abhängigkeit der Grösse \hat{a} von v und T aufzustellen versucht, wobei er Werte

¹⁾ L. SCHAMES: Ann. d. Phys. (4), **57**, 321, 1918.

²⁾ G. VOGEL: ZS. f. phys. Chem. **73**, S. 462.

von \hat{a}_1 mit \hat{a}_s anstatt mit \hat{a}_2 kombiniert hat. Ebenso hat VAN DER WAALS¹⁾ geglaubt, die Abhängigkeit der Attraktionsgrösse von der Temperatur für Dichten grösser als die kritische, also \hat{a}_2 , zu geben und theoretisch zu begründen, während er tatsächlich nicht diese, sondern die Grösse \hat{a}_s gibt, die er aus der Verdampfungswärme des Äthers berechnet. Da \hat{a}_s nach (4) als integraler Mittelwert von \hat{a}_1 und \hat{a}_2 aufzufassen ist, so ist es klar, dass die Temperaturabhängigkeit von \hat{a}_2 und \hat{a}_s recht verschieden sein kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Während die ursprüngliche Fassung des Clausius-Maxwell'schen Kriteriums auf der Gleichheit der *äusseren Arbeit* bei kontinuierlichem und diskontinuierlichem Übergang beruht, zieht die erweiterte Fassung auch die hierbei auftretende Gleichheit der *ganzen* bzw. der *inneren Verdampfungswärme* in Betracht. Im letzteren Fall ergibt sich dabei die Möglichkeit einer strengen Definition der verschiedenen thermodynamischen Attraktionsgrössen.

Bern, den 6. Juli 1928.

¹⁾ J. D. VON DER WAALS: Versl. K. Ak. van Wet. Amsterdam, **25**, 275, 1916.