5. *Über Gay-Lussac- und Boyle-Temperaturen;* *von R. H. Weber.*

1. Anknüpfend an die drei „Komponentengesetze“ der idealen Gase, die Gesetze von Boyle-Mariotte, von Gay-Lussac und von Joule definiert Schames¹⁾ „drei charakteristische Kurven I. Art“ für die realen Gase, denen er die Namen „Boylekurve“, „Gay-Lussackurve“ und „Joulekurve“ gibt, und die innerhalb der Zustandsfläche des realen Gases verlaufen müssen. Diese drei Komponentengesetze

$$(1) \quad \text{Boyle: } \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = - \frac{v}{p} \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial (pv)}{\partial p} \right)_T = 0,$$

$$(2) \quad \text{Gay-Lussac: } T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = 0,$$

$$(3) \quad \text{Joule: } T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = 0$$

sind nicht voneinander unabhängig, sondern durch die allgemeine für jede Relation zwischen drei Variablen geltende Beziehung

$$(4) \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

miteinander verknüpft. Das entspricht der Tatsache, daß die idealen Gase nur durch zwei Eigenschaften vor den realen Gasen ausgezeichnet sind, nämlich erstens durch die Eigenschaft, daß das Produkt (pv) lediglich eine Temperaturfunktion (welche, ist willkürlich und entscheidet über die Wahl der Temperaturskala), und zweitens durch die Eigenschaft, daß auch die innere Energie lediglich eine (natürlich nicht willkürliche, aber auch nicht für Idealgase speziell vorgeschriebene) Temperaturfunktion ist.

¹⁾ L. Schames, Ann. d. Phys. 57. S. 321. 1918.

Die Relation (4) fordert für die drei genannten charakteristischen Kurven, daß wenn sich zwei von ihnen in einem Punkte schneiden, durch diesen Punkt auch die dritte gehen muß. Die folgenden Ausführungen aber zeigen, daß ein solcher Schnitt — wenn gewisse Erfahrungstatsachen (Gleichung 6) allgemeine Gültigkeit haben, nur bei $T = 0$ stattfinden kann. Das aber ist nach Schames¹⁾ unmöglich. Dann wäre auch ein Schnitt von nur zweien der drei charakteristischen Kurven I, III, V nicht möglich.

2. Die Gleichung (2) definiert auf der Zustandsfläche eine Kurve, die alle diejenigen Punkte enthält, in denen der Joule-Kelvinsche Kühleffekt verschwindet, die „Inversionspunkte“. Zu jedem spezifischen Volumen gehört eine eigene Inversionstemperatur; doch ist die Abhängigkeit dieser vom Volumen praktisch nur sehr geringfügig (Nr. 7, Schluß), so daß man praktisch für jedes Gas kurz von seiner Inversionstemperatur sprechen kann.

3. Die Boylekurve (Gleichung 1) umfaßt alle die Punkte, in denen das Produkt ($p v$) von der Temperatur unabhängig wird. Sie erreicht für $p = 0$ einen Punkt, den Kamerlingh-Onnes²⁾ als Boylepunkt bezeichnet; und Kamerlingh-Onnes und seine Schüler finden, daß die diesem Punkte zugehörige „Boyletemperatur“ in der absoluten Temperaturskala halb so hoch liegt, wie die Inversionstemperatur, eine Tatsache, die in Einklang steht mit der Jäger-Boltzmannschen Form der Zustandsgleichung³⁾:

$$(5) \quad p v + \frac{a}{v} = R T \left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^2} + \alpha_2 \frac{b^3}{v^3} + \dots \right).$$

4. Die eben genannte Beziehung zwischen dem Boyle- und Inversionspunkt ist aber noch allgemeiner gültig, wie in folgendem gezeigt werden soll. Erstens einmal gilt sie für die zwei zu jedem vorgegebenen Volumen gehörigen Temperaturen

1) A. a. O. Gleichung (5).

2) H. Kamerlingh-Onnes, Vers. Ak. v. Wet. 17. S. 163 und in früheren Arbeiten. Ferner Comm. Phys. Lab. Leiden 69 bis 102 an versch. Orten.

3) Literatur siehe Weber und Gans. Repetitorium I². S. 179.

der Boylekurve (T_b) und der Gay-Lussackkurve (T_g) der Gleichungen (1) und (2), also wird

$$(6) \quad T_g = 2 T_b.$$

Zweitens gilt diese Gleichung nicht nur im Falle der Gültigkeit der Jäger-Boltzmannschen Zustandsgleichung, sondern auch noch für andere Formen derselben.

5. Wir setzen zunächst eine Form

$$(7) \quad p v = R T \cdot f(v) + \varphi(v)$$

für die Zustandsgleichung voraus. Die Gleichung (1) kann, da

$$(\partial/\partial p)_T = (\partial/\partial v)_T (\partial v/\partial p)_T$$

ist, und $(\partial v/\partial p)_T$ wohl unendlich, aber nie gleich Null werden kann, ersetzt werden durch die Gleichung

$$(1') \quad \left(\frac{\partial(pv)}{\partial v} \right)_T = 0.$$

Das gibt für die Boyletemperaturen nach (7) die Beziehung

$$(8) \quad T_b = - \frac{1}{R} \frac{\varphi'}{f'},$$

wenn unter φ' und f' die Differentialquotienten der Funktionen φ und f nach v verstanden sind.

6. Nach (7) wird

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \cdot f(v) + \frac{R T}{p} f'(v) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \frac{\varphi'(v)}{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

und deshalb

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = \frac{R T \cdot f(v) - p v + R T v f'(v) + v \varphi'(v)}{p - R T f'(v) - \varphi'(v)}.$$

Das gibt unter nochmaliger Verwendung von (7) wegen (2) die Gay-Lussactemperaturen

$$(9) \quad T_g = \frac{\varphi - v \varphi'}{R v f'}.$$

7. Die Gleichungen (8) und (9) lehren, daß (6) nur dann erfüllt ist, wenn

$$\varphi + v \cdot \varphi' = 0,$$

d. h., wenn

$$\varphi(v) = \frac{\text{const.}}{v}.$$

ist, also nur dann, wenn die Gleichung (7) die speziellere Form hat

$$(10) \quad p v = R T \cdot f(v) - \frac{a}{v},$$

und das ist in der Tat eine allgemeinere Form als diejenige von Jäger-Boltzmann [Gleichung (5)]. Die Funktion $\varphi(v)$ muß also die durch den Kohäsionsdruck (a/v^2) geforderte Form $-a/v$ haben, wenn die Gleichung (6) erfüllt sein soll. Allerdings fordert diese Gleichung (6) nicht, daß a wesentlich positiv ist.

Es wird jetzt

$$T_g = -\frac{2}{R} \frac{a}{v^2 f'(v)} = 2 T_b$$

und nach (5)

$$T_g = \frac{2a}{R \cdot b} \left[\frac{1}{b + 2\alpha_1 \frac{b^2}{v} + 3\alpha_2 \frac{b^3}{v^2} + \dots} \right]$$

und schon, wenn man in (5) die Klammerreihe nach dem zweiten Gliede abbricht, wird T_g von v unabhängig

8. Setzt man in (7)

$$\varphi(v) = -\frac{a}{v^n},$$

so erhält man eine allgemeinere Form der ersten von Dieterici¹⁾ aufgestellten Zustandsgleichung ($n = 2/3$):

$$\left(p + \frac{a}{v^{n+1}} \right) (v - b) = R T.$$

Es wird nach (9) jetzt

$$T_g = (n + 1) T_b$$

und nach Dieterici

$$T_g = \frac{5}{3} T_b.$$

9. In der Gleichung (10) entstammt das Glied a/v dem Kohäsionsdruck (a/v^2) der ältesten (v. d. Waals, Clausius) der Zustandsgleichungen, der also abgesondert von der allgemeinen Funktion $f(v)$ auftritt.

Läßt man umgekehrt das Kernvolumen (b) der älteren Formen bestehen, und verallgemeinert den Kohäsionsdruck, indem man setzt

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 69. S. 699. 1899.

$$(11) \quad p(v-b) = R T \cdot f(v T),$$

worin f eine Funktion des Produktes $(v T)$ sein soll, was freilich hier eine sehr willkürliche Annahme ist, so erhält man eine Verallgemeinerung der zweiten (transzendenten) Form der Zustandsgleichung von Dieterici¹⁾:

$$(12) \quad p(v-b) = R T e^{-\frac{c}{R T v}}.$$

10. Aus (11) folgt

$$p v = \frac{R T v}{v-b} f(v T)$$

und

$$\left(\frac{\partial(p v)}{\partial v} \right)_T = \frac{R T}{v-b} \left(1 - \frac{v}{v-b} \right) \cdot f(v T) + \frac{R T^2 v}{v-b} f'(v T),$$

wenn f' den Differentialquotient von f nach dem Produkt $(v T)$ bedeutet. Das gibt unter nochmaliger Berücksichtigung von (11) nach (1')

$$(13) \quad T_b^2 = \frac{b}{R v} \frac{p}{f'}.$$

11. Aus (11) folgt weiter:

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p} f + \frac{R T v}{p} f' + \frac{R T^2}{p} f' \frac{\partial v}{\partial T}$$

und deshalb

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = \frac{R T f + R T^2 v f'}{p - R T^2 f'} - v.$$

Das verschwindet für

$$(14) \quad T_g^2 = \frac{b}{2 R v} \frac{p}{f'}.$$

12. Aus (13) und (14) läßt sich direkt kein Schluß auf das Verhältnis von T_g zu T_b ziehen, da ja p und f' die Temperatur noch enthalten. Die Bedingung

$$T_g = 2 T_b$$

ist aber nur dann erfüllt, wenn der von T abhängige Faktor in (13) und (14)

$$\frac{p}{f'} = \frac{R T}{v-b} \frac{f}{f'}$$

¹⁾ C. Dieterici, a. a. O. S. 703. Vgl. auch Ann. d. Phys. 5. S. 51. 1903: 12. S. 144. 1903.

die Temperatur in dritter Potenz enthält, also wenn f/f' selber proportional mit T^2 wird. Wir müssen also, da f und damit f/f' nur von $v \cdot T$ abhängen sollen, fordern

$$\frac{f}{b'} = c v^2 T^2; \quad \frac{p}{f'} = c R \frac{v^2 T^2}{v - f}.$$

Die erste dieser Gleichungen gibt integriert, abgesehen von einem konstanten Faktor

$$f'(v T) = e^{-\frac{1}{c v T}}.$$

Setzt man $c = R/C$, so wird aus (11) die Dietericische Gleichung (12). Es ist immerhin bemerkenswert, daß diese zweite Dietericische Zustandsgleichung unter allen Gleichungen der Form (11) die einzige ist, die der Bedingung $T_g = 2 T_i$ genügt.

Rostock, 1. August 1919.

(Eingegangen 11. August 1919.)