

En mathematisk Undersøgelse af,

hvorvidt

# Vædsker og deres Dampe

kunne have en fælles Tilstandsligning,

baseret paa

en kortfattet Fremstilling af Varmetheoriens Hovedsætninger.

Ved

**F. Buchwaldt,**

Oberstløjtnant.

---

Avec résumé en français.

---

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. VIII, 3.



Kjøbenhavn.

Hovedkommissionær: **Andr. Fred. Høst & Søn**, Kgl. Hof-Boghandel.

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri (F. Dreyer).

1896.

# Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter,

## 6<sup>te</sup> Række.

### Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Ore
<b>I</b> , med 42 Tavler, 1880—85 . . . . .	29.	50.
1. <b>Prytz, K.</b> Undersøgelser over Lysets Brydning i Dampe og tilsvarende Vædsker. 1880 . . . . .	"	65.
2. <b>Boas, J. E. V.</b> Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold. Med 7 Tavler. Résumé en français. 1880 . . . . .	8.	50.
3. <b>Steenstrup, Jap.</b> Sepiadarium og Idiosepius, to nye Slægter af Sepiernes Familie. Med Bemærkninger om to beslægtede Former Sepioloidea D'Orb. og Spirula Lmk. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1881 . . . . .	1.	35.
4. <b>Colding, A.</b> Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 <sup>te</sup> —14 <sup>de</sup> Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Résumé en français. 1881 . . . . .	10.	"
5. <b>Boas, J. E. V.</b> Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881 . . . . .	2.	"
6. <b>Steen, A.</b> Integration af en lineær Differentialligning af anden Orden. 1882 . . . . .	"	50.
7. <b>Krabbe, H.</b> Nye Bidrag til Kundskab om Fuglenes Bændelorme. Med 2 Tavler. 1882 . . . . .	1.	35.
8. <b>Hannover, A.</b> Den menneskelige Hjerneslags Bygning ved Anencephalia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskillens Primordialbrusk. Med 2 Tavler. Extrait et explication des planches en français. 1882 . . . . .	1.	60.
9. — Den menneskelige Hjerneslags Bygning ved Cyclopia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskillens Primordialbrusk. Med 3 Tavler. Extrait et explic. des planches en français. 1884 . . . . .	4.	35.
10. — Den menneskelige Hjerneslags Bygning ved Synotia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskillens Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français. 1884 . . . . .	1.	30.
11. <b>Lehmann, A.</b> Forsøg paa en Forklaring af Synsvinklens Indflydelse paa Opfattelsen af Lys og Farve ved direkte Syn. Med 1 Tavle. Résumé en français 1885 . . . . .	1.	85.
<b>II</b> , med 20 Tavler, 1881—86 . . . . .	20.	"
1. <b>Warming, Eug.</b> Familien Podostemaceae. 1 <sup>ste</sup> Afhandling. Med 6 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1881 . . . . .	3.	15.
2. <b>Lorenz, L.</b> Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881 . . . . .	1.	30.
3. <b>Warming, Eug.</b> Familien Podostemaceae. 2 <sup>den</sup> Afhandling. Med 9 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1882 . . . . .	5.	30.
4. <b>Christensen, Odin.</b> Bidrag til Kundskab om Manganets Ilter. 1883 . . . . .	1.	10.
5. <b>Lorenz, L.</b> Farvespredningens Theori. 1883 . . . . .	"	60.
6. <b>Gram, J. P.</b> Undersøgelser ang. Mængden af Primitæl under en given Grænse. Résumé en français. 1884 . . . . .	4.	"
7. <b>Lorenz, L.</b> Bestemmelse af Kviksølvøjlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885 . . . . .	"	80.
8. <b>Traustedt, M. P. A.</b> Spolia atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperne. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885 . . . . .	3.	"
9. <b>Bohr, Chr.</b> Om Iltens Afvigelser fra den Boyle-Mariotteske Lov ved lave Tryk. Med 1 Tavle. 1885 . . . . .	1.	"
10. — Undersøgelser over den af Blødfarvestoffet optagne Iltmængde udførte ved Hjælp af et nyt Absorptionsmeter. Med 2 Tavler. 1886 . . . . .	1.	70.
11. <b>Thiele, T. N.</b> Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886 . . . . .	2.	"
<b>III</b> , med 6 Tavler, 1885—86 . . . . .	16.	"
1. <b>Zeuthen, H. G.</b> Keglesnitlæren i Oldtiden. 1885 . . . . .	10.	"
2. <b>Levinson, G. M. R.</b> Spolia Atlantica. Om nogle pelagiske Annulata. Med 1 Tavle. 1885 . . . . .	1.	10.
3. <b>Rung, G.</b> Selvregistrerende meteorologiske Instrumenter. Med 1 Tavle. 1885 . . . . .	1.	10.
4. <b>Meinert, Fr.</b> De eucephale Myggelarver. Med 4 dobb. Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1886 . . . . .	6.	75.

(Fortsættes paa Omslagets S. 3.)

En mathematisk Undersøgelse af,

hvorvidt

# Vædsker og deres Damp

kunne have en fælles Tilstandsligning,

baseret paa

en kortfattet Fremstilling af Varmetheoriens Hovedsætninger.

Ved

**F. Buchwaldt,**

Oberstløjtnant.

---

\* Avec résumé en français.

---

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. VIII, 3.

---

Kjøbenhavn.

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri (F. Dreyer).

1896.

## Forord.

---

Fysikere ville sikkert finde, at de Partier i denne Afhandling, der ikke bringe noget Nyt, kunde uden Skade have været — ved Henvisning til bekendte Arbejder paa dette Omraade — betydeligt forkortede. Dette gjælder da fornemmeligen om min Fremstilling af Varmetheorien.

Jeg anerkjender fuldstændigt den videnskabelige Berettigelse af en saadan Indvending, og naar jeg desuagtet har besluttet mig til i min Afhandling at optage Ting, der for Videnskabsmænd af Faget vilde være overflødige for en Forstaaelse af Hovedemnet, saa er det, dels fordi jeg gjerne vilde have, at min Afhandling skulde kunne læses og forstaaes ikke blot af Fysikere, til hvilke jeg ikke regner mig selv at henhøre, men ogsaa af Matematikere, der maatte være ubekjendte med den nyere Varmetheori, dels fordi jeg kunde ønske at fremstille denne nogenlunde fuldstændigt under en kort, let fattelig og for Afhandlingens Hovedemne særligt afpasset Form.

Først efter Trykningen er jeg bleven opmærksom paa adskillige Inkonsekvenser i Retskrivningen, navnlig med Hensyn til «det stumme e», som det havde været min Hensigt — trods gammel Vane — at udelade. — Omstaaende Rettelser vedrøre mest dog kun meningsforstyrrende Fejl.

---

## Rettelser.

Side	111, Linie	3 f. n.:	<i>Dgn</i>	læs:	<i>Dyn</i>
—	116, —	9 f. n.:	Varmemængde	—	Varmecenergi
—	118, —	10 f. n.:	Vædske eller	—	Vædske- eller
—	119, —	6 f. n.:	<i>L</i> og <i>L<sub>r</sub></i>	—	<i>L<sub>r</sub></i> og <i>L</i>
—	122, —	2 f. n.:	75 4176,0 5102,0	—	75 4176,0 4102,0
—	126, —	1 f. n.:	$t < t_c$	—	$t > t_c$
—	130, —	4 f. o.:	numerisk	—	numeriske og
—	132, —	1 f. o.:	sammenhængende	—	sammenhørende
—	139, —	4 f. o.:	efterstaaende	—	omstaaende
—	139, —	9 f. n.:	0,35	—	0,34
—	140, —	2 f. n.:	(21)	—	(24)
—	141, —	1 efter Tableauet	} $t =$ Funktionerne	—	$t$ -Funktionerne
—	142, —	7 f. n.:			
—	143, —	11 f. o.:	$\operatorname{tg} \frac{T+i}{i} = \operatorname{tg} \frac{j+V\sqrt{-1}}{j-V\sqrt{-1}}$	læs:	$\operatorname{lg} \frac{T+i}{i} = \operatorname{lg} \frac{j+V\sqrt{-1}}{j-V\sqrt{-1}}$
—	156, —	6 f. o.:	$T^* + \epsilon$ og	læs:	$T^* + \epsilon$ , $X^*$ og

Overalt skal  $\phi'_i(v)$  læses som  $\phi'_i(v)$ .

## Indholdsfortegnelse.

	Side
I. Definition af Tilstandsligninger. Enhederne for Trykket $p$ , Rumfanget $v$ og Temperaturen $t$ . Grænseformen for Tilstandsligningerne og Bestemmelse af den deri indgaaende Konstant $K$ . — Formlerne (2)—(3) . . . . .	109.
II. Varmens mekaniske Ækivalent $J$ . Varmetheoriens 1ste Hovedsætning i Forbindelse med Thomsons Formel. Kredsprocesser. — Formlerne (I), (I'), (I''), (4)—(6) og (6'). Fig. 1 . . . . .	111.
III. Varmetheoriens 2den Hovedsætning. — Formel (II). — Formlerne (III) for den adiabatiske Kurve. . . . .	115.
IV. Rumfangsforøgelsen $(s-i) = T$ ved Fordampningen. Bevis for Thomsons Formel. — Formel (7). Fig. 2 . . . . .	115.
V. Den kritiske Temperatur $t_c$ . . . . .	118.
VI. Fordampningsvarmen $L$ . Regnaults Bestemmelser $L_r$ af $L$ for Vand. Beregning af $L$ og $L_r$ . — Formlerne (8) og (9) . . . . .	119.
VII. De mættede Dampes Tryk $f$ . Regnaults og andre Observatorers Bestemmelser $f_r$ af $f$ for Vand. Beregning af $f$ og $f_r$ . — Formlerne (10) og (10') . . . . .	120.
VIII. Funktionen $F = K\theta: f > T + i > T = s - i$ . — Formel (11) . . . . .	121.
IX. Beregning af $F$ og $T$ samt af $F_r$ og $T_r$ , svarende til Observationsværdierne $f_r$ og $L_r$ . — Formlerne (13) og (14) . . . . .	122.
X. Kontinuerlige Isothermer. Fig. 3 . . . . .	124.
XI. Almindelige Betingelser (a) — (d), som Isothermens Ligning maa opfylde. — Formel (15). — Fig. 4. . . . .	126.
XII. V. d. Waals og Clausius's Tilstandsligninger. — Formlerne (16) og (17) . . . . .	130.
XIII. Tilstandsligningens almindelige Form. — Formel (18) . . . . .	131.
XIV. Bestemmelse af den bekendte Funktion $\psi_t(v)$ i Tilstandsligningen (18). Udledning af de tidligere Formler (9) og (10) for $L$ og $\log f$ . — Formlerne (19)—(27), (21)' og (26)' . . . . .	133.
XV. Om Formen af den ubekjendte Funktion $\Psi$ i Tilstandsligningen (18). «Det ideale Tryk» $y$ . Grafisk Fremstilling af «den ideale» og den sande Isotherme. — Formlerne (28)—(34). Fig. 5. . . . .	145.
XVI. Om Muligheden af en Bestemmelse af Minimumsrumfanget $\omega$ og af de andre ubekjendte Størrelser i en Tilstandsligning af Formen (34). Resultaternes Sammenligning med lagttagelserne og Anvendelse i Praxis, hvor det i Reglen vil være tilstrækkeligt kun at tage Hensyn til «det ideale Tryk» $y$ . — Formlerne (c)—(o) samt (34)' . . . . .	151.
XVII. Resultaterne . . . . .	164.
Résumé . . . . .	167.

I.

En Vædskes eller en Damps Tilstand er bestemt ved 2 af de 3 Størrelser  $p, v, t$ , idet  $p$  er det Tryk, maalt i Atmosfærer, som Vædsken eller Dampen udøver normalt paa Begrænsningen (Karret),  $v$  det Rumfang, maalt i Kubikcentimeter, som 1 Gram af Stoffet indtager (den absolute Vægtfylde  $= \frac{1}{v}$ ), og  $t$  dets Temperatur, maalt i Grader Celsius. — Disse 3 Størrelser ere forbundne ved Vædskens eller Dampens «Tilstandsligning»

$$p = \Phi(v, t). \dots\dots\dots (1)$$

Det Spørgsmaal, den følgende Undersøgelse skal søge at besvare, er da det, om Funktionen  $\Phi$  forbliver uforandret ved Overgangen fra den ene Tilstandsform (Vædske eller Dampf) til den anden, i hvilket Tilfælde denne Overgang maatte kunne tænkes at foregaa kontinuerligt med hele Vædsken i Stedet for, at den i Naturen altid foregaaer pludseligt (diskontinuerligt) med en — oprindeligt uendelig lille — bestandigt voxende Del af Massen. (1) vilde da være Stoffets Tilstandsligning. Naar det indesluttende Kars Højde ikke er meget stor, kan der ses bort fra Tyngden (saa vel som fra andre ydre accelererende Kræfter), saa at  $p$  overalt paa Begrænsningen kan betragtes som værende den samme Størrelse. Ved Siden af Betegnelsen  $t$  anvendes ogsaa for den absolute Temperatur Betegnelsen

$$\vartheta = 273 + t.$$

Naar Dampen er saa stærkt fortyndet, at Delenes indbyrdes Tiltrækning er forsvindende overfor deres — hovedsagelig fra den dem iboende Varmemængde hidrørende — indbyrdes Frastødning, kan den antages at følge Mariottes og Gay-Lusacs Love, hvorved (1) antager Formen

$$p = \frac{K\vartheta}{v}. \dots\dots\dots (2)$$

(2) er altsaa den Form, hvortil Stoffets Tilstandsligning (1) maatte konvergere ved voxende Værdier af  $v$  (for  $v = \infty$ ), og hvortil den ved den samme endelige Værdi af  $v$  vilde nærme sig desto stærkere, jo større Temperaturen er. I (2) er  $K$  en Konstant, hvis Værdi bestemmes ved Stoffets kemiske Sammensætning. Naar dens Værdi for atmosfærisk Luft

betegnes ved  $K_0$ , og denne Luftarts Vægtfylde ved samme Tryk  $p$  og Temperatur  $\vartheta$  ved  $\frac{1}{v_0}$ , haves

$$p = \frac{K\vartheta}{v} = \frac{K_0\vartheta}{v_0}$$

eller, naar Forholdet mellem Dampens Vægtfylde og Vægtfylden af den atmosfæriske Luft, der herved tænkes at have Tilstandsligningen  $pv_0 = K_0\vartheta$ , betegnes ved

$$\varphi = \frac{1}{v} : \frac{1}{v_0},$$

som vi ville kalde Dampens relative Vægtfylde,

$$K = \frac{K_0}{\varphi}.$$

For  $p = 1$  og  $t = 0$ ,  $\vartheta = 273$ , er den atmosfæriske Lufts Vægtfylde

$$\frac{1}{v_0} = 0,00129278 = \frac{1}{K_0 \cdot 273},$$

altsaa

$$K = \frac{K_0}{\varphi} = \frac{1}{\varphi \cdot 273 \cdot 0,00129278}.$$

Heri kan  $\varphi$  bestemmes ved Avogadros Lov, som maa antages særligt at gælde saavel for de store Fortyndinger, som for de meget store Temperaturer, ved hvilke Delenes indbyrdes Tiltrækning kan betragtes som forsvindende overfor deres indbyrdes Frastødninger. Ifølge denne Lov er, naar Stoffets Molekularvægt betegnes ved  $M$ ,

$$\frac{\varphi}{M} = \text{const} = \frac{1,1056}{32} \text{ (for Ht)} = \frac{1}{28,9436}.$$

Herefter bliver da

$$K = \frac{28,9436}{M \cdot 273 \cdot 0,00129278} = \frac{10^{4,94386}}{M} \dots \dots \dots (3)$$

Molekularvægten  $M$  er Summen af Vægtene af de Atomer, hvoraf Molekulet er sammensat, idet Atomvægten er for

Brint $H$	=	1
Ht $O$	=	16
Kvælstof $N$	=	14
Kulstof $C$	=	12
Svoxl $S$	=	32
Klor $Cl$	=	35,5
Brom $Br$	=	80
.....		



Den kemiske Sammensætning for et Molekule Vand er saaledes  $H_2O = 2H + O$ , som altsaa giver for Vand

$$M = 2 \cdot 1 + 16 = 18,$$

hvoraf man ved Indsættelse i (3) erholder  $\log K = 0,65859$ .

En Fortegnelse over en Del Atom- og Molekularvægte findes i Prof. C. Christiansens Lærebog i Fysik, 1ste Bd., S. 155 og 161, til hvilken Bog der jevnlig vil blive henvist.

Forinden vi gaa over til den nærmere Undersøgelse af Formen for den supponerede Tilstandsligning (1) for Stoffet, ville vi forsøge at give en muligst kortfattet Fremstilling af de Theorier i Varmelæren, hvorpaa en saadan Undersøgelse vil blive baseret.

## II.

### Varmens mekaniske Ækvivalent $J$ og Varmetheoriens Iste Hovedsætning i Forbindelse med Thomsons Formel.

Ved en Varmeenhed forstaas den Varmemængde, som behøves til at opvarme 1 Gram Vand ved  $0^\circ$  og 1 Atmosfæres Tryk ( $t = 0$ ,  $p = 1$ ) 1 Grad Celsius. I Almindelighed betegnes ved  $c_p$  den Varmemængde, som et Gram af et Stof behøver for under konstant Tryk  $p$  og foranderligt Rumfang  $v$  at bringes fra Temperaturen  $t$  til Temperaturen ( $t + 1$ ). Denne Varmemængde  $c_p$  kaldes Legemets Varmefylde ved konstant Tryk og kan tilnærmelsesvis bestemmes ved Observationer. Ved uforandret Tilstandsform synes den at variere svagt med Temperaturen og umærkeligt med Rumfanget eller Trykket. Naar Legemet, hvis Masse eller Vægt vi bestandigt tænke os at være lig 1 Gram, udvider sig, idet Rumfanget  $v$  gaaer over fra  $v_1$  til  $v_2$  og samtidig Trykket  $p$ , efter en eller anden under Bevægelsen stedfindende Relation mellem  $p$  og  $v$ , gaaer over fra  $p_1$  til  $p_2$ , medens Temperaturen ifølge Tilstandsligningen (1) varierer fra  $t_1$  til  $t_2$ , udfører det et mekanisk Arbejde  $= \int_{v_1}^{v_2} p dv$ , hvortil der maa bruges en Varmemængde (Antal Varmeenheder)  $= \frac{1}{J} \int_{v_1}^{v_2} p dv$ , idet  $J$  er Varmens mekaniske Ækvivalent, eller det Antal af Arbejdsenheder, der kan frembringes af 1 Varmeenhed.

For  $p$  udtrykt i Gram pr. (cm.)<sup>2</sup> kan  $J$  sættes  $= 42370$  Gramcentimeter (Christiansen S. 145).

For  $p$  udtrykt i absolut Maal, hvorved 1 Gram sættes  $=$  Tyngdeaccelerationen  $g = 980,635$  cm., eller tilnærmelsesvis  $= 981$ , maatte da  $J$  sættes  $= 42370 \cdot 981 = 4,157 \cdot 10^7$ .

For  $p$  udtrykt i Antal af Atmosfærer, hvilket her skal anvendes, maa man altsaa, idet 1 Atmosfæres Tryk (76 cm. Kviksølv) i absolut Maal er  $= 76 \cdot 13,596 \cdot 981 = 1,0133 \cdot 10^6$  Dgn, sætte  $J = \frac{4,157 \cdot 10^7}{1,0133 \cdot 10^6}$ , eller

$$J = 41,04 = 10^{1,6132}, \text{ eller i Følge (3) } J = \frac{1}{2} MK \dots \dots \dots (4)$$

De i (3) og (4) angivne Værdier for  $\log(MK)$  og  $\log J$  give vel ikke nøjagtigt  $J: M = \frac{1}{2}$ ; men Afvigelsen er ringe (0,0001) og skyldes Unøjagtigheder (indtil  $3,7 \cdot 10^{-4}$ ) i de, uafhængigt af hinanden bestemte Værdier for  $\log(MK)$  og  $\log J$ .

Er  $v_2 < v_1$ , saaat der finder en Sammentrykning Sted, bliver der forbrugt den negative Varmemængde  $-\frac{1}{J} \int_{v_2}^{v_1} p dv$ , eller der bliver herved fremkaldt den positive Varmemængde  $\frac{1}{J} \int_{v_2}^{v_1} p dv$ .

Til enhver Tilstand  $P_n$ , bestemt ved  $v_n$  og  $t_n$ , eller i Almindelighed til enhver Tilstand  $P$ , bestemt ved  $v$  og  $t$ , svarer en i 1 Gram af Legemet værende indre Varme  $w$ , til hvilket Antal af Varmeenheder der altsaa svarer et Antal af  $Jw$  Arbejdsenheder, eller en indre Varmeenergi  $= Jw$ .

Overgangen fra Tilstanden  $P_1$  til Tilstanden  $P_2$  udkræver altsaa, foruden den til Arbejdet fornødne Varmemængde  $\frac{1}{J} \int_{v_1}^{v_2} p dv$ , Varmemængden  $(w_2 - w_1)$ , hvorved den indre Varme bringes til at stige fra den Tilstanden  $P_1$  tilkommende indre Varme  $w_1$  til den indre Varme  $w_2$ , som følger med Tilstanden  $P_2$ . Den indre Varme  $w$  maa i Almindelighed, ligesom  $p$ , være en Funktion af  $v$  og  $t$ .

Altsaa er

$$\partial w = \left(\frac{dw}{dt}\right)_v \delta t + \left(\frac{dw}{dv}\right)_t \delta v,$$

idet den tilføjede Index ( $v$  eller  $t$ ) betegner den af de 2 uafhængig Variable, der under Differentiationen er forbleven konstant.

Man betegner almindeligt  $\left(\frac{dw}{dt}\right)_v$  ved  $c_v$ , der benævnes Varmefylden ved konstant Rumfang, idet

$$\partial w = c_v \delta t + \left(\frac{dw}{dv}\right)_t \delta v \quad \dots \dots \dots (5)$$

viser (ved  $\delta t = 1$  og  $\delta v = 0$ ), at  $c_v$  er den Varmemængde, som maa tilføres, naar Temperaturen skal bringes til at stige  $1^\circ$  Celsius, uden at der med Tilstandsforandringen er forbunden noget af Legemet udført Arbejde ( $\delta v = 0$ ). Varmefylden  $c_v$  lader sig ikke, eller i alt Fald vanskeligt direkte bestemme ved Observationer.

Det vil nu af det Foregaaende være klart, at der, naar Tilstanden  $P$  skal gaa over fra  $P_1$  til  $P_2$ , udefra (fra andre Legemer) maa tilføres 1 Gram af Legemet Varmemængden

$$Q = (w_2 - w_1) + \frac{1}{J} \int_{v_1}^{v_2} p dv, \quad \dots \dots \dots (1)$$

eller der maa ved uendeligt smaa Tilstandsforandringer udefra tilføres Varmeenergien

eller

$$\left. \begin{aligned} J \cdot dQ &= J \cdot dw + pdv, \\ JdQ &= Jc_v dt + \left[ J \left( \frac{dw}{dv} \right)_t + p \right] dv. \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (I')$$

Den i (I) eller (I') indeholdte Lov er Varmetheoriens 1ste Hovedsætning.

Bestaaer Tilstandsforandringen i, at Temperaturen  $t$  forøges med  $dt$  og  $v$  med  $dv$ , medens Trykket  $p$  forbliver konstant,  $dp = 0$ , saa faas af (I'), idet  $dQ$  bliver  $= c_p dt$ ,

$$J(c_p - c_v) = \left[ J \left( \frac{dw}{dv} \right)_t + p \right] \left( \frac{dv}{dt} \right)_p;$$

men i Følge «Thomsons Formel», hvis Rigtighed vi senere — under IV — ville bevise, haves, i Forening med ovenstaaende Relation,

hvoraf

$$\left. \begin{aligned} J(c_p - c_v) &= \left[ J \left( \frac{dw}{dv} \right)_t + p \right] \left( \frac{dv}{dt} \right)_p = -\vartheta \left( \frac{dp}{dv} \right)_t \left( \frac{dv}{dt} \right)_p^2, \\ J \left( \frac{dw}{dt} \right) &= -\vartheta \left( \frac{dp}{dv} \right)_t \left( \frac{dv}{dt} \right)_p - p. \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (6)$$

Naar nu ved Dampformen Tilstandsligningen (2) kan anvendes, giver (6) i Forening med (2) og (4)

og

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{dw}{dv} \right)_t &= 0 \\ J(c_p - c_v) &= K = 2J : M. \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (6')$$

Ved flere Luftarter, især de toatomige, er ogsaa Forholdet  $c_p : c_v$  konstant ( $= k = 1,41$ ), altsaa  $c_p$  og  $c_v$  begge konstante. Den sidste Ligning (6) og (I') kunne sammenfattes i

$$\left. \begin{aligned} J[dQ - c_v dt] &= \left[ J \left( \frac{dw}{dv} \right)_t + p \right] dv \\ &= -\vartheta \left( \frac{dp}{dv} \right)_t \left( \frac{dv}{dt} \right)_p \cdot dv, \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (I'')$$

hvoraf (6) faaes for

$$dv = \left( \frac{dv}{dt} \right)_p dt \quad \text{og} \quad dQ = c_p dt.$$

(6) viser, at  $(c_p - c_v) : \left( \frac{dp}{dv} \right)_t$  altid er  $< 0$ .

I Naturen kendes kun  $\left( \frac{dp}{dv} \right)_t$  som negativ; men vi ville senere se, at  $\left( \frac{dp}{dv} \right)_t$  under Forandring af Tilstandsformen ogsaa kan tænkes at være  $> 0$ , idet der da til de samme Værdier af  $v$  og  $t$  vil kunne svare 2 Tryk, nemlig  $p = \Phi(v, t)$  og  $p = f$ , som alene afhænger af  $t$ , hvorimod den indre Varme  $w$  sikkert vedbliver at være en eentydig Funktion af  $v$  og  $t$ .

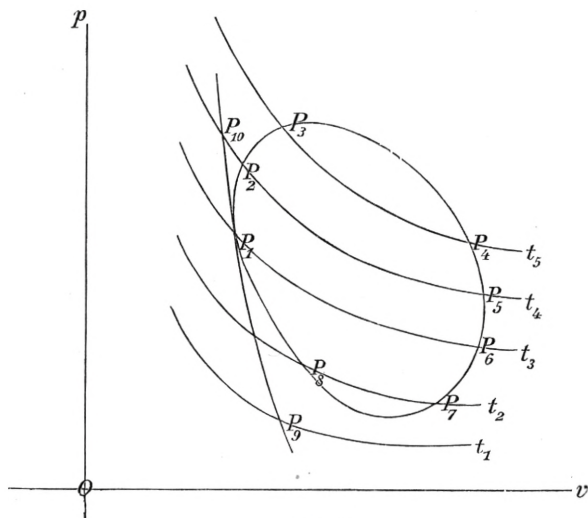


Fig. 1.

Vi ville nu (se Fig. 1) tænke os alle de til en konstant Værdi af  $t$ , f. Ex.  $t = t_3$ , ifølge Tilstandsligningen (I) sammenhørende Værdier af  $p$  og  $v$  afsatte i et retvinklet Koordinatsystem,  $v$ 'erne som Abscisser,  $p$ 'erne som Ordinerater. Alle de herved for den samme Værdi  $t_3$  af  $t$  bestemte Punkter  $P_1$  ( $p = p_1$ ,  $v = v_1$ ),  $P_6$  ( $p = p_6$ ,  $v = v_6$ ), ville da forestille Isothermen  $t_3$ , hvis Ligning er  $p = \Phi(v, t_3)$ . Hele Planet mellem Koordinataxerne  $Op$  og  $Ov$  vil saaledes kunne opfyldes af konsekutive Isothermer (fra  $t = -\infty$  til  $t = +\infty$ ), og ethvert Punkt  $P$  i Planet være

bestemt ved 2 af de 3, ifølge Tilstandsligningen sammenhørende Størrelser  $p$ ,  $v$  og  $t$  og forestille den ved disse Størrelser bestemte Tilstand af 1 Gram af Stoffet.

Til enhver Tilstand  $P$  hører en indre Varmeenergi  $Jw$ , som i Almindelighed maa voxe med  $t$  og  $v$ .

Naar Tilstanden skal gaa over fra  $P_1$  til  $P_3$ , idet den følger Kurven  $P_1 - P_2 - P_3$ , maa der ifølge (I), udefra tilføres Varmeenergien  $JQ = J(w_3 - w_1) + \int_{v_1}^{v_3} p dv$ .

Naar Tilstanden  $P$  gennemløber en Kredsproces ( $P_1 - P_2 - P_3 - P_4 - P_5 - P_6 - P_7 - P_8 - P_1$ ), saaledes at Slutningstilstanden falder sammen med Begyndelsestilstanden, bliver, ifølge (I), den tilførte Varmeenergi

$$JQ = \int p dv,$$

hvorved Integrationen udstrækkes over hele Kurven, fra  $P_1$  over  $P_2, P_3, \dots, P_8$  tilbage til  $P_1$ . Arealet af den ved Kredsprocessen beskrevne lukkede Kurve er altsaa = den ved Kredsprocessen udefra tilførte Varmeenergi.

Naar Tilstandsforandringen foregaar uden Varmetilførsel eller Afgivelse af Varmen, kaldes den adiabatisk (isentropisk), og den Kurve, Tilstanden beskriver, den adiabatiske, hvis Ligning kun kan have til Variable 2 af Størrelserne  $p$ ,  $v$  og  $t$ . Ligningen er bestemt ved (I'), hvori  $dQ$  sættes = 0, i Forbindelse med Tilstandsligningen (1), altsaa, naar Tilstandsformen forblive uforandret, og  $\left(\frac{dw}{dv}\right)_t$  kan betragtes som forsvindende, ved

$$p = -Jc_v \frac{dt}{dv} = \Phi(v, t).$$

I Fig. 1 forestiller  $P_{10} - P_1 - P_9$  den gennem  $P_1$  gaende adiabatiske Kurve.

## III.

## Varmetheoriens 2den Hovedsætning,

hvorfor der vanskeligt lader sig føre noget strengt Bevis; men hvis Rigtighed tilstrækkeligt er bleven godtgjort ved Erfaringen, leder til, at man ved enhver Kredsproces har

$$\oint \frac{dQ}{\vartheta} = 0, \dots \dots \dots \quad (\text{II})$$

idet Integrationen udstrækkes over den hele ved Kredsprocessen af Tilstanden  $P$  beskrevne lukkede Kurve (i Fig. 1:  $P_1 - P_2 - \dots - P_8 - P_1$ ).

I (II) kaldes  $\left(\frac{dQ}{\vartheta}\right)$  den Entropitilvæxt, der samtidigt med  $dQ$  tilføres et Gram af Stoffet under Overgangen ved Temperaturen  $\vartheta = 273 + t$  fra et Punkt i Kredscurven til det konsekutive. (II) udtrykker da, at Entropien ikke forandres ved en Kredsproces.

Varmetheoriens 1ste og 2den Hovedsætning lede, naar de anvendes paa Kredsprocessen for en retvinklet Trekant, hvis Hypotenusen er et Element af den adiabatiske Kurve, og hvis Katheter ere Kurveelementets Projectioner  $dp$  og  $dv$  paa Koordinataxerne, til følgende for den adiabatiske Kurve gjældende Formler:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= \frac{J \cdot c_p}{\vartheta} \left(\frac{dt}{dv}\right)_p, \\ \frac{dv}{dt} &= -\frac{c_v}{c_p - c_v} \left(\frac{dv}{dt}\right)_p, \\ \frac{dp}{dv} &= -\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{J(c_p - c_v)}{\vartheta} \left(\frac{dt}{dv}\right)_p^2 = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{dp}{dv}\right)_t \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots \quad (\text{III})$$

## IV.

## Rumfangsforøgelsen ved Fordampning. Bevis for «Thomsons Formel».

Af (I) og (II) udledes en meget vigtig Relation mellem den med Fordampningen følgende Rumfangsforøgelse og Temperaturen ved hvilken Fordampningen finder Sted.

I Fig. 2 forestiller  $A, B, C, D$  Isothermen  $t$ ,  $\alpha$ : den Kurve, som Tilstanden for 1 Gram af Stoffet beskriver ved fortsat Varmetilførsel og konstant Temperatur. Naar Tilstanden, udgaaende under Vædskeform fra  $A$ , er naaet til  $B$ , hvor Trykket  $p$  har en alene ved Temperaturen bestemt Værdi  $f(t)$  eller  $f$ , der kaldes **Dampens Maximumsspænding** eller de mættede Dampes Tryk, og hvor Rumfanget  $v$  har en ligeledes af Temperaturen alene afhængig Værdi  $i(t)$  eller  $i$ , begynder Kogningen, eller den pludselige Fordampning af en med Varmetilførslen bestandigt voxende Del af Stoffet, indtil, naar der under Fordampningen er tilført en af Temperaturen alene afhængig Varmemængde  $L(t)$ , eller  $L$ , der kaldes **Fordampningsvarmen**,

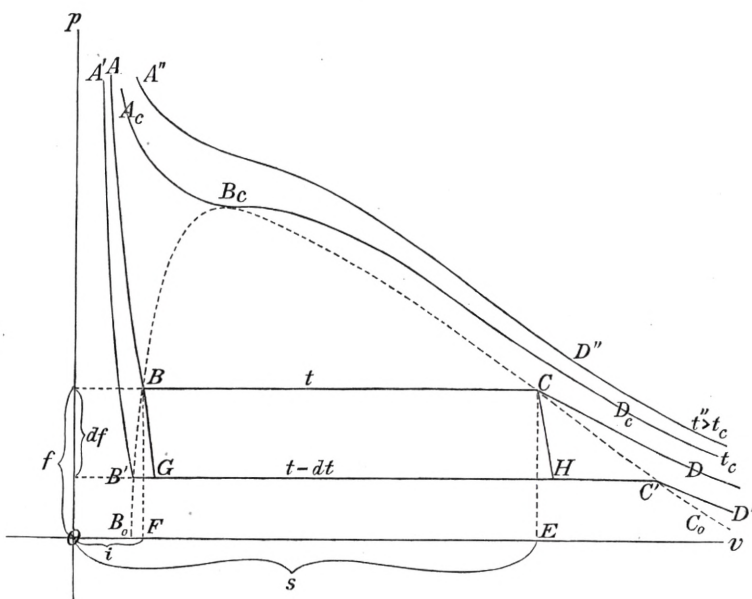


Fig. 2.

Alt vil være gaaet over i Dampform. Rumfanget vil da være voxet til  $s$ , der ligesom  $i$ ,  $f$  og  $L$  alene er en Funktion  $s(t)$  af  $t$ .

Under Fordampningen vedbliver  $p$  uforandret at være = de mættede Dampes Tryk  $f$ , og Isothermen vil derfor fra  $B$  til  $C$  være en med Abscisseaxen parallel ret Linie. — Under fortsat Varmetilførsel og uforandret Temperatur følger Tilstanden Kurven  $CD$ , for hvilken Ligningen mere

og mere nærmer sig Formen (2) eller (2'). — Kurven  $A'B'GHC'D'$  er Isothermen  $(t - dt)$ .

Vi ville nu forestille os, at Tilstanden, udgaaende fra  $B$ , gennemløber Kredsprocessen  $B - C - H - G - B$ , hvori  $CH$  og  $GB$  er adiabatiske Kurver. Under Overgangen fra  $B$  til  $C$  fordampes hele Massen under Tilførsel af Fordampningsvarmen  $L$ ; ved den adiabatiske Udvidelse ( $\rho$ : uden Varmetilførsel) fra  $C$  til  $H$  fortættes en Del af Massen; ved Overgangen fra  $H$  til  $G$  langs Isothermen  $(t - dt)$  fortsættes Fortætningen under Afgivelse til Omverdenen af Varmemængden  $M$  (Tilførsel af  $-M$ ); ved den adiabatiske Sammentrækning langs  $GB$  er Fortætningen fuldendt, og hele Massen vendt tilbage til Vædskeformen i Tilstanden  $B$ .

Ifølge den 1ste Hovedsætning skal den tilførte Varmemængde være lig Arealet af Figuren  $BCHGB$ , hvis Høide (Afstanden mellem Isothermerne) er  $df = \frac{df}{dt} dt$ , og hvori  $BC$  er  $= (s - i)$ . Da  $df$  er uendeligt lille, maa Figurens Areal ved enhver endelig Værdi af  $(s - i)$  være  $= (s - i) \cdot df$ . Naar  $(s - i)$  ved at aftage nærmer sig til 0, ville de adiabatiske Kurveelementer  $CH$  og  $BG$  mere og mere nærme sig til at blive parallelle, og ved  $(s - i) = 0$  vil  $CH$  falde ganske sammen med  $BG$ , der kan betragtes som værende paa det nærmeste  $\neq p$  Axen. Arealet kan derfor i alle Tilfælde sættes  $= (s - i) \cdot df$ , saa at man har

$$J(L - M) = (s - i) \cdot df,$$

eller

$$L - M = \frac{s - i}{J} \cdot \frac{df}{dt} dt.$$

Den 2den Hovedsætning, Ligning (II), giver

$$\int \frac{dQ}{\vartheta} = \frac{L}{\vartheta} + \frac{-M}{\vartheta - dt} = 0,$$

eller

$$\frac{L}{\vartheta} = \frac{M}{\vartheta - dt} = \frac{L - M}{dt}, \quad L - M = \frac{L}{\vartheta} dt.$$

Af disse 2 Udtryk for  $(L - M)$  udledes den for Fordampningsfænomenerne saa vigtige Lov:

$$s - i = \frac{J \cdot L}{\vartheta \cdot \frac{df}{dt}} = T, \quad \dots \dots \dots (7)$$

hvor i vi for Kortheds Skyld i Stedet for  $JL : \left( \vartheta \cdot \frac{df}{dt} \right)$  have indført og i det følgende ville anvende Betegnelsen  $T$ , der, naar  $L$  og  $f$  ere bekjendte Funktioner af  $t$ , vil være en bekjendt Funktion af  $t$ . Uheldigvis kjender man ikke Funktionsformerne for  $L$  og  $f$  og altsaa heller ikke Funktionen  $T$ . For  $f$  haves kun Observationer, hvorpaa der er bygget mere eller mindre unøjagtige aprioriske Formler; det samme gjælder om  $L$ , der dog kun for Vandets Vedkommende findes nogenlunde nøjagtigt bestemt for Temperaturer indtil henimod  $200^\circ$  Celsius.

Formlen (7) er et specielt Tilfælde af en mere almindelig Formel, der udledes paa samme Maade, idet man i Stedet for de 2 specielle Værdier  $i$  og  $s$  af  $v$  sætter  $v$  og  $(v + dv)$ , hvorved  $BC$  bliver det tilsvarende Bueelement af Isothermen  $t$ , og  $GH$  det dermed ved de adiabatisk Kurver  $BG$  og  $CH$  forbundne Element af Isothermen  $(t - dt)$ . Arealet af  $BCHGB$  kan da sættes  $= dv \cdot dp$ , idet der i Stedet for  $df = \frac{df}{dt} dt$  er traadt  $dp = \left( \frac{dp}{dt} \right)_v dt = - \left( \frac{dp}{dv} \right)_t \left( \frac{dv}{dt} \right)_p dt$ , hvilken sidste Relation erholdes for  $dv = 0$  af

$$dv = \left( \frac{dv}{dt} \right)_p dt + \left( \frac{dv}{dp} \right)_t dp.$$

Sættes endeligen, ifølge (I'), som for Overgangen fra  $B$  til  $C$  giver  $dt = 0$  og

$$JdQ = \left[ J \left( \frac{dw}{dv} \right)_t + p \right] dv,$$

i (7)  $dQ$  i Stedet for  $L$ , faaes af (7)

$$JdQ = \vartheta \left( \frac{dp}{dt} \right)_v dv = - \vartheta \left( \frac{dp}{dv} \right)_t \left( \frac{dv}{dt} \right)_p dv,$$

som i Forbindelse med ovenstaaende Formel og (I') giver den sidste (6) og (II''), der vare udledte af (I'') og Thomsons Formel, hvis Rigtighed saaledes er bevist.

## V.

## Den kritiske Temperatur.

Jo mere Temperaturen stiger, desto mindre bliver Rumfangsforøgelsen ( $s-i$ ), i Fig. 2 betegnet ved  $BC$ , ved Overgangen fra Vædske- til Dampformen, og ved en vis Temperatur, der kaldes den kritiske, og som vi ville betegne ved  $t_c$ , falder  $C$  sammen med  $B$ , idet  $s$  bliver  $= i = v_c$ , det kritiske Rumfang.

Den til  $t_c$  svarende Værdi af  $f(t)$  eller  $f$  kaldes det kritiske Tryk og betegnes ved  $f(t_c)$  eller  $f_c$ . Da  $t = t_c$  giver  $f = f_c$  og  $s = i = v_c$ , maa ogsaa, ifølge (7), Fordampningsvarmen  $L$  blive  $= 0$  for  $t = t_c$ . I Fig. 2 falder da  $C$  sammen med  $B$  i  $B_c$ , og Isothermen  $t_c$  bliver en kontinuerlig Kurve  $A_c B_c D_c$ , der i Punktet  $B_c$  ( $p$  eller  $p_c = f_c$ ,  $v = v_c$ ,  $t = t_c$ ) har  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_t = \left(\frac{dp}{dv}\right)_{t, v = v_c} = 0$  og  $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_t = \left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_{t, v = v_c} = 0$ . For  $t > t_c$  ville Isothermerne (i Fig. 2  $A''D''$ ) ligeledes være kontinuerlige og ikkun svare til Dampformen; deres Ligning vil ved voxende Værdier for  $t$  og  $v$  mere og mere nærme sig til Formen (2). — I Fig. 2 indeholder Kurven  $B_0 B' B B_c$  alle de Punkter, der svare til sammenhørende Værdier af  $f$  og  $i$ , og Kurven  $B_c C C' C_0$  alle de Punkter, der svare til sammenhørende Værdier af  $f$  og  $s$ . Ethvert Punkt indenfor disse 2 Kurver (den indre og den ydre Fordampningskurve) vil derfor svare til en Tilstand, der indeholder begge Tilstandsformer. Saaledes vil, naar  $i < v < s$ , den ved  $p = f$  og  $v$  betegnede Tilstand indeholde  $\frac{v-i}{s-i}$  Gram mættet Damp og  $\frac{s-v}{s-i}$  Gram Vædske,  $\frac{s(v-i)}{s-i}$  Rumfang mættet Damp og  $\frac{i(s-v)}{s-i}$  Rumfang Vædske. Ethvert Punkt til Venstre for Kurverne  $A_c B_c$  og  $B_c B' B B_0$  vil svare til en Tilstand i Vædskeformen, og ethvert Punkt til Højre for Kurverne  $A_c B_c$  og  $B_c C C' C_0$  svare til en Tilstand i Dampformen. Ethvert Punkt i  $A_c B_c$  (∴ for  $t = t_c$  og  $p \geq f_c$ ) vil svare til en Tilstand i en Mellemtilstandsform, hvor den mindste Formindskelse eller Forhøjelse af Temperaturen vil fremkalde en Overgang til Vædske eller — Dampformen.

I Punktet  $B_c$ , den kritiske Tilstand, vil Overgangen fra Vædske- til Dampform desuden kunne ske ved en uendelig lille Forøgelse af Rumfanget  $v$  uden Forandring i Temperaturen  $t_c$  (og Tryk  $f_c$ ).

For  $t > t_c$  eksisterer Vædskeformen ikke, altsaa heller ingen Overgang ved konstant Temperatur fra Vædske- til Dampform, altsaa ingen Fordampningsvarme  $L$ . Det sande Udtryk for  $L$  som Funktion af  $t$  maa derfor ikke blot give  $L = 0$  for  $t = t_c$ , men ogsaa gjøre  $L$  imaginær for  $t > t_c$ , eller, ifølge (7),  $T$  imaginær og ( $s-i$ ) imaginær. Derimod kan  $f$  meget godt være en altid reel Funktion af  $t$ , der voxer med  $t$  i det Uendelige.



## VI.

Fordampningsvarmen  $L$ .

Regnault har ved Forsøg bestemt den Varmemængde, som behøves for ved et konstant Tryk ( $p = f$ ) at opvarme 1 Gram Vand fra  $0^\circ$  til Vandets Kogepunkt ved den til Trykket  $f$  svarende Temperatur  $t$  og derefter omdanne Vandet ved samme Temperatur og Tryk til mættet Damp. Denne Varmemængde, der ifølge de tidligere Betegnelser er  $\left(\int_0^t c_p dt + L\right)$ , har han fundet at kunne sættes  $= 606,5 + 0,305 \cdot t$ .

Regnault sætter — forøvrigt i mindre god Overensstemmelse med andre Fysikere (Christiansen S. 224) — Vandets Varmefylde

$$c_p = 1 + 4 \cdot 10^{-5} \cdot t + 9 \cdot 10^{-7} \cdot t^2,$$

hvorved Regnaults Værdi for  $L$ , som vi ville betegne ved  $L_r$ , bliver ved Vand

$$L_r = 606,5 - 0,695 \cdot t - 2 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 - 3 \cdot 10^{-7} \cdot t^3 \dots \dots \dots (8)$$

Clausius foreslaar at sætte  $L = 607 - 0,708 \cdot t$ , og begge Formler kunne vistnok antages at give brugelige Resultater — i det Højeste dog med 3 betydende Ciffre — ved de lavere Temperaturer. Overstiger Temperaturen  $200^\circ$ , bliver Formlen ved stigende Værdier af  $t$  mindre og mindre paalidelig. Ved den kritiske Temperatur  $t_c = 365^\circ$  giver den  $L_r = 335,5$  i Stedet for 0, og for voxende Værdier af  $t$  ( $t_c < t < \infty$ ) vedbliver  $L_r$  at være reel (aftagende fra 335,5 til  $-\infty$ ) i Stedet for, at  $L$  ved disse Værdier af  $t$  skulde være imaginær. — Jeg antager, at man maa kunne komme Sandheden nærmere ved at give  $L$  Formen:

$$L = (a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + \dots) \cdot \sqrt{1 - \frac{t}{t_c}}$$

og paa Grundlag af denne Formel finder jeg, ifølge Betragtninger, som senere — i Afsnit XIV — ville blive omtalte, at man ved Vand kan for Fordampningsvarmen sætte

$$L = \left[ 607,748 + 0,83533 \frac{t}{100} + 35,62133 \left(\frac{t}{100}\right)^2 - 18,037333 \left(\frac{t}{100}\right)^3 + 3,498667 \cdot \left(\frac{t}{100}\right)^4 \right] \cdot \sqrt{1 - \frac{t}{365}} \dots \dots \dots (9)$$

Af omstaaende Værdier for  $L$  og  $L_r$ , beregnede henholdsvis af (8) og (9), vil det ses, at Uoverensstemmelserne mellem  $L$  og  $L_r$  ere for Værdier af  $t$  fra  $0^\circ$  til henimod  $125^\circ$  meget ringe og — maaske med Undtagelse af for  $t = 0^\circ$  — ganske betydningsløse, idet der i det Højeste kan ventes, at Antallet af hele Varmeenheder i  $L_r$  er paalideligt. Ved større Værdier af  $t$  voxer Uoverensstemmelsen og naaer ved  $200^\circ$  op til over 4% af  $L$ . Ved endnu større Værdier af  $t$  ophører (8) med at give en brugelig Tilnærmelse.

$t$	$L_r$	$L$	$L - L_r$	$t$	$L_r$	$L$	$L - L_r$
0	606,500	607,748	+ 1,248	125	518,727	517,146	- 1,581
25	589,107	588,655	- 0,452	150	500,788	495,749	- 5,039
50	571,663	571,356	- 0,307	175	482,655	472,165	- 10,490
75	544,136	554,341	+ 0,205	200	464,300	446,149	- 18,151
100	536,500	536,516	+ 0,016	365	335,5	0	- 335,5

## VII.

Dampens Maximumsspænding eller de mættede Dampes Tryk  $f$ 

er ligesom  $L$  en Funktion af  $t$ ; men Funktionsformen er — som foran bemærket — ubekjendt. De Formler, der haves, ere aprioriske, hvori Konstanterne søges bestemte saaledes, at Formlerne saa vidt muligt give Resultater, der stemme med de ved Forsøg erholdte Værdier for  $f$ . Den simpleste af disse Formler er

$$\log f = A - \frac{B}{t + c},$$

der skyldes Antoine (Christiansen S. 271), som har bestemt Værdierne af Konstanterne  $A, B, C$  (svarende til  $f$  i mm. Kviksølv) for en Række af Vædsker. For Vand skulde Formlen gjælde ved Værdier af  $t$  mellem  $0^\circ$  og  $230^\circ$ ; men ved de mindste og største af disse Temperaturer ere de Resultater, den giver, i mindre god Overensstemmelse med Observationsresultaterne. For Vandets Vedkommende skyldes disse først og fremmest Regnault, der har angivet Værdierne af  $f$  og  $\frac{df}{dt}$  for hver hel Grad fra  $t = 0$  til  $t = 200$ . For højere Temperaturer haves senere Observationer af Cailletet og Colardeau (Christiansen S. 27), hvorved Vanddampenes Maximumsspænding  $f$  erholdes udtrykt i hele og Tiendedele Atmosfærer for hver  $25^\circ$  fra  $t = 200^\circ$  til  $t = 350^\circ$  samt desuden for den kritiske Temperatur  $t_c = 365^\circ$ , ved hvilken Maximumsspændingen findes at være  $f_c = 200,5$  Atmosfærer.

Nedenstaaende Formel til Bestemmelse af Vanddampenes Maximumsspænding  $f$ , nemlig

$$\left. \begin{aligned} \log f &= 5,09753 - \frac{B}{229 + t} + a(t - 100)^4 \\ \log B &= 3,224556, \log a = 8,7536 - 20 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (10)$$

der giver

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{f} \frac{df}{dt} &= \frac{C}{(229 + t)^2} + b(t - 100)^3 \\ \log C &= 3,586772, \log b = 9,7179 - 20 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (10')$$

og er en Modification af Antoinets Formel, har jeg først og fremmest dannet paa Grundlag

af Observationerne, men dernæst ogsaa — ligesom Formel (9) for  $L$  og samtidig med denne — ved Hjælp af Betragtninger og Beregninger, som senere (i XIV) ville blive omtalte.

Formlen (10) giver, som efterstaaende Oversigt udviser, en fortrinlig Overensstemmelse med Observationsresultaterne for  $f$ , der i Oversigten ere betegnede ved  $f_r$ , hvad enten de skyldes Regnault (for  $0^\circ \leq t \leq 200^\circ$ ) eller Cailletet og Colardeau ( $225^\circ \leq t \leq 365^\circ$ ), til Forskel fra de ifølge (10) beregnede Værdier, der i Oversigten betegnes ved  $f$ .

$t$	$f_r$ (observ.)	$f$ (beregnet)	$f - f_r$
0	0,0060534	0,0059508	— 0,0001026
25	0,0309885	0,0312611	+ 0,0002726
50	0,12103	0,12204	+ 0,00101
75	0,37966	0,38087	+ 0,00121
100	1	1	0
125	2,2946	2,2904	— 0,0042
150	4,7119	4,7044	— 0,0075
175	8,8389	8,8410	+ 0,0021
200	15,382	15,445	+ 0,063
225	25,1	25,403	+ 0,3
250	39,2	39,735	+ 0,5
275	59,4	59,602	+ 0,2
300	86,2	86,357	+ 0,2
325	121,6	121,56	— 0,0
350	167,5	167,16	— 0,3
365	200,5	200,50	+ 0,0

### VIII.

#### Funktionen

$$F = \frac{K\vartheta}{f} \dots \dots \dots (11)$$

er altid større end Rumfanget  $s$  for den hele Masse i mættet Dampform ( $OE$  i Fig. 2). Forestiller man sig nemlig Isothermen, svarende til Ligning (2), som er Tilstandsligningen for Stoffet, naar dette tænkes befriet for de indbyrdes Tiltrækninger af Delene, som gjøre sig gjældende ved de mindre Rumfang og forarsage, at Isothermen i Virkeligheden faar Formen  $DCBA$  i Fig. 2, afsat i Fig. 2, saa vil den overalt ligge over (for samme  $v$ ), eller (for samme  $p$ ) til Højre for Isothermen  $DCBA$ . Medens der i denne til  $p = f$  svarer  $v = s$ , eller ifølge (7),

$$v = \frac{JL}{\vartheta \cdot \frac{df}{dt}} + i = T + i,$$

saa vil der i hin, ifølge (2), til  $p = f$  svare  $v = \frac{K\vartheta}{f}$ , eller, ifølge (11),  $v = F$ , som følgelig er større end  $v = s = T + i$ .

Man maa altsaa altid have

$$F > T + i > T \dots\dots\dots (12)$$

for reelle Værdier af  $i$  og  $T$ ,  $\vartheta$ : for  $t \leq t_c$ . Overhovedet maa ved samme Værdi for  $p$  og  $t$  (2) give en større Værdi for  $v$ , end den (1) giver for den største reelle eller eneste reelle Rod af  $v$  i (1).

(12) er en Følge af en Relation, som først senere — se Formel (20) i Afsnit XIX — kan udvikles, og som giver:

$$F = (T + 2i) + m + 2Y, \text{ hvori } (T + 2i), m \text{ og } 2Y \text{ altid ere reelle og } > 0.$$

IX.

**Beregningen af  $F$  og  $T$**

kan nu for Vandets Vedkommende udføres efter Formlerne (11) og (7), idet  $J$  har den i (4) angivne Værdi, og  $\log K$  for Vandet, ifølge (3), bliver 0,65859, eller 0,6586.

Regnaults Bestemmelser  $L_r$  og  $f_r$  for  $L$  og  $f$  ere foran angivne (under VI og VII).

Ifølge hans Bestemmelser for  $\frac{df}{dt}$ , som vi ville betegne ved  $\frac{dfr}{dt}$ , havest

$t$	$\log \frac{dfr}{dt}$	$t$	$\log \frac{dfr}{dt}$
0	6,6364 — 10	125	8,8500 — 10
25	7,2659 — 10	150	9,1023 — 10
50	7,7802 — 10	175	9,3188 — 10
75	8,2022 — 10	200	9,5056 — 10
100	8,5538 — 10		

De til Regnaults Bestemmelser  $L_r$ ,  $f_r$  og  $\frac{dfr}{dt}$  svarende Værdier af  $F$  og  $T$  ville vi betegne ved  $F_r$  og  $T_r$ ; de blive:

$t$	$F_r$	$T_r$	$F_r - T_r$	$t$	$F_r$	$T_r$	$F_r - T_r$
0	205500,0	210600,0	— 5100,0	125	790,3	755,4	+ 34,9
25	43810,0	43980,0	— 170,0	150	409,0	383,9	+ 25,1
50	12160,0	12050,0	+ 110,0	175	231,0	212,2	+ 18,8
75	4176,0	5102,0	+ 74,0	200	140,2	125,7	+ 14,5
100	1699,9	1649,0	+ 50,0				

Da  $F$  skal være  $> T$ , er det urigtigt, at  $F_r - T_r$  bliver negativ ved  $t = 0$  og  $t = 25$ ; men, da  $f_r$  og  $\frac{df_r}{dt}$  ved disse Værdier af  $t$  ere overordentligt smaa,  $F_r$  og  $T_r$  derfor meget store, vil en i absolut Forstand højst ubetydelig Forandring i Værdierne for  $f_r$  og  $\frac{df_r}{dt}$  kunne være forholdsvis betydende og væsentligt forandre Værdierne af  $F_r$  og  $T_r$ . Fejl paa  $L_r$  ville ogsaa paa Grund af den store Værdi af  $T_r$  kunne faa en stor, om end mindre Indflydelse. Dette ses let, naar man sætter  $F = F_r + \delta F_r$ ,  $T = T_r + \delta T_r$ , idet da (11) og (7) ved Bortkastelse af  $(\delta F_r)^2$  og  $(\delta T_r)^2$  give

$$\left. \begin{aligned} \delta F_r &= -\frac{F_r}{f_r} \cdot \delta f_r \\ \delta T_r &= \frac{T_r}{L_r} \cdot \delta L_r - \frac{T_r}{\frac{df_r}{dt}} \cdot \delta \frac{df_r}{dt} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (13)$$

Løvrigt ses det af Oversigten, bortset fra  $t = 0$  og  $t = 25$ , at  $(F_r - T_r)$  aftager, naar  $t$  voxer; men dette vil utvivlsomt i Virkeligheden finde Sted i en mindre fremtrædende Grad, idet  $L_r$  — som det af VI fremgaaer — er for stor og altsaa  $T_r$  for stor,  $(F_r - T_r)$  for lille ved de højere Temperaturer.  $(F_r - T_r)$ :  $F_r$  ses at voxe med Temperaturen.

Derimod erholdes med de ved (9) og (10) givne Bestemmelser af  $L$  og  $f$ :

t	F	T	F - T	t	F	T	F - T
0	209016,0	208638,0	+ 378,0	125	791,70	755,50	+ 36,20
25	43431,5	43340,7	+ 90,8	150	409,67	380,22	+ 29,45
50	12058,7	11992,3	+ 66,4	175	230,87	206,58	+ 24,29
75	4162,70	4107,58	+ 55,12	200	139,53	119,18	+ 20,35
100	1699,52	1654,60	+ 44,92	365	14,496	0	+ 14,496

$F$  og  $T$  ere her overalt givne ved 5 eller 6 Ciffre; men, da der paa log  $MK$  eller paa log  $J$  kan være en Fejl af henimod  $4 \cdot 10^{-4}$ , kan man ikke gjøre Regning paa at mere end 3, højst 4 af de første Ciffre i  $F$  og  $T$  skulle have Betydning. Herved indskrænkes Antallet af betydende Ciffre i  $(F - T)$  saaledes, at man heri for  $t = 0, 25, 50, 75, 100, 125, \dots, 200$  kun kan paaregne henholdsvis 1, 1, 1, 2, 2, 3, .. 3 betydende Ciffre og for  $t = t_c = 365$  højst 4 betydende Ciffre i  $(F_c - T_c)$ , eller i

$$F_c = \frac{K \vartheta_c}{f_c} = 4,5561 \cdot \frac{638}{200,52} = 14,496 = 14,50 \dots \dots \dots (14)$$

Oversigten viser, at  $(F - T)$  aftager; men at derimod  $(F - T)$ :  $F$  voxer, naar  $t$

voxer. Tages der Hensyn til, at Værdierne for  $(F_r - T_r)$  i den foregaaende Oversigt ere ganske urigtige for  $t = 0$  og  $t = 25$  og vistnok mindre paalidelige for  $t = 50$ , samt til, hvad der her er bemærket om Antallet af betydende Ciffre i denne Oversigts Angivelser for  $(F - T)$ , saa maa begge Oversigter siges at vise — bortset fra Temperaturerne indtil  $50^\circ$  — en Overensstemmelse saa god, som den kunde ventes, mellem Angivelserne for  $(F_r - T_r)$  og  $(F - T)$  ved Temperaturer, der ere lavere end  $150^\circ$ ; men fra denne Temperatur og opefter bliver  $(F - T) > (F_r - T_r)$ , og Forskjellen mellem dem stigende med Temperaturen, saa godt som udelukkende en Følge af, at  $L$  ved disse Temperaturer er (og bør være)  $< L_r$ .

## X.

## Kontinuerlige Isothermer.

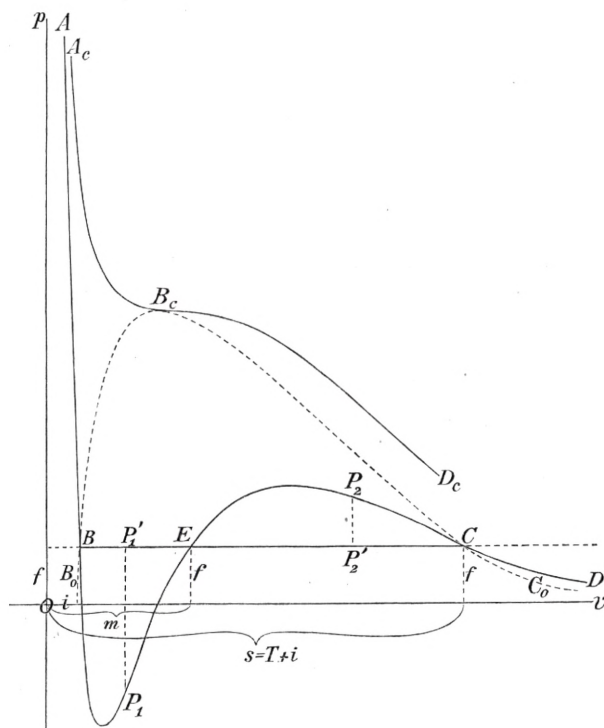


Fig. 3.

Naar  $t$  er  $< t_c$ , er (Fig. 3) — som under IV og V bemærket — den Del af  $BP_1EP_2C$  af Isothermen  $ABCD$ , som forbinder de Stykker  $AB$  og  $CD$  af Isothermen, der høre til henholdsvis Vædske- og Dampformen, en ret Linie, der parallelt med Abscisseaxen  $ov$ , i Afstanden  $p = f$  fra denne, gennemskjærer det af den ydre og indre Fordampningskurve  $B_0BB_cCC_0$  og Abscisseaxen indesluttede Areal.

James Thomson er den første, der i 1871 har fremsat den Formening, at den retlinede Del af Isothermen maatte kunne tænkes erstattet af Kurven  $BP_1EP_2C$ , der kontinuerligt forbinder de uendelige Dele  $AB$  og  $CD$  af Isothermen. Da ved de lavere Temperaturer  $f$  kan blive meget lille, medens Tangenten i  $B$

til Isothermen  $AB$  danner en Vinkel med den negative Retning  $vO$  af Abscisseaxen, som kun er lidet mindre end  $90^\circ$ , vil det let ses, at den kontinuerlige Isotherme  $BP_1EP_2C$  ved saadanne Temperaturer nødvendigvis maa skære Abscisseaxen, hvorved der fremkommer

et negativt Tryk, og Væsken vil da ved sin Udvidelse komme til at udføre et negativt Arbejde ( $p dv$ , saalænge  $p$  forbliver negativ. Naar derefter  $p$  voxer, vil den atter blive  $> 0$ , i  $E(v = m)$  naa Værdien  $f$ , erholde et Maximum ved en Værdi af  $v$ , beliggende mellem  $m$  og  $s = T + i$ , og derefter ved voxende Værdier af  $v$  bestandigt aftage, idet den ved  $v = T + i$  for tredje Gang faaer Værdien  $f$ . Under hele denne kontinuerlige Udvidelse maa Massen overalt forblive eensartet og til enhver Tid have den samme indre Varme i alle sine mindste, indbyrdes ligestore Dele, saa at ogsaa den tilførte Varme vedblivende maa fordeles ligeligt til disse. Men denne Fordeling er instabil og vil ophøre ved den ubetydeligste momentane Forstyrrelse i Ligevægtsbetingelserne, for Exempel, hvis man forøger det ydre Tryk eller Træk (negativt Tryk), naar Rumfanget netop er det, der svarer til et Maximum eller Minimum af  $p$ . «Mellemtilstandsformen» (eller «overudvidet Vædske» ved de Tilstande, der ligge nærmest ved  $B$ , «oversammentrykket eller overmættet Damp» ved de følgende Tilstande) vil da strax (uden Varmetilførsel, alsaadi adiabatisk) gaa over til en «blandet Tilstandsform» ved samme Temperatur (Tilstande paa den retlinede Isothermer  $BP_1P_1'EP_2'P_2C$  for samme Temperatur  $t$ ). Antager man nu, at den indre Varme  $w$  er en af Tilstandsformen uafhængig Funktion af  $v$ , og  $t$  altsaa (som i Afsnit II bemærket) en altid eentydig Funktion af  $v$  og  $t$ , saa vil, naar  $P_1P_1'$  og  $P_2P_2'$  ere parallele med Ordinataxten, ifølge den 1ste Hovedsætning (I), hvori  $Q = 0$ , Tilstanden  $P_1$  uden Arbejde og uden Energiforandring gaa over til Tilstanden  $P_1' \left( \frac{BP_1'}{BC} \right)$  Gram mættet Damp med Vægtfylden  $\frac{1}{T-i}$  og  $\frac{P_1'C}{BC}$  Gram Vædske med Vægtfylden  $\frac{1}{i}$ , og Tilstanden  $P_2$  gaa over til Tilstanden  $P_2'$ , idet den med Overgangen fra  $P_1$  til  $P_1'$  følgende Fordampning vil bringe Trykket til at stige til  $f$ , medens den med Overgangen fra  $P_2$  til  $P_2'$  følgende Fortætning vil medføre, at Trykket synker til  $f$ .

I Praxis vil det vistnok være umuligt at realisere en kontinuerlig Overgang fra Vædske- til Dampformen; men man kan dog maaske nærmest tænke sig den udført saaledes:

Væsken, der er fuldstændigt befriet for Luft og andre fremmede Bestanddele, er indesluttet i en Cylinder med et bevægeligt Stempel, slutter fuldstændigt til Cylindrens og Stemplets indadvendende Flader, til hvilke den har en meget stærk Vedhængning, og befinder sig i fuldstændig Ro, bortset fra den med en langsom og kontinuerlig Udvidelse følgende Bevægelse af Delene. Ved Varmetilførsel (eventuelt Varmerafgivelse) holdes Væsken — f. Ex. paa Grund af Cylindrens Nedsænkning i et stort Bad — ved konstant Temperatur  $t$ , og paa Stemplets Yderside virkes der med en Kraft, som kan kontinuerligt og langsomt varieres og gaa over fra et Tryk  $p$ , virkende indad mod Væsken, til et Træk (negativt Tryk), virkende udad, ligesom ogsaa omvendt Trækket kan forandres til et Tryk. Der begyndes med et Tryk  $p > f$ . Trykket aftager derefter til  $f$  (Tilstanden  $B$ ) og synker til 0, uden at der, paa Grund af den fuldstændige Tilslutning og Fjernelsen af alle, Ligevægten forstyrende Indflydelser, indtræder nogen Fordampning. Naar Trykket derefter

gaaer over til et Træk ( $p < 0$ ), vil Vædsken formedelst sin Vedhængning og indre Sammenhængskraft vedblive under sin Udvidelse at slutte fuldstændigt overalt til Stemplets og Cylindrens Inderflade, imod hvilken den som Reaktion mod det udadgaaende Tryk vil udøve et indadgaaende, negativt Tryk. Naar Trækket derefter aftager, bliver 0 og gaaer over til et positivt Tryk, er det fordi Vædskens Sammenhængskraft og maaske ogsaa Vedhængningskraft efterhaanden svækkes ved Forøgelsen af den indre Varme  $w$ . Samtidigt voxer Massens Udvidekraft, idet den «udvidede Vædskeform» efterhaanden gaar over til «overmættet Damp». — Ved Forsøg er det kun lykkedes at fremstille de Tilstande af «Mellemtilstandsformen», der grænse op til  $B$  og  $C$ , idet man ved at gaa ud fra Tilstanden  $B$  har kunnet lade Trykket synke under  $f$ , uden at der derved opstod Kogning (om end en mindre Fordampning), og ved at gaa ud fra Tilstanden  $C$  har kunnet lade Trykket stige over  $f$ , uden at der indtraadte nogen Fortætning (Taagedannelse).

Ved den blandede Tilstandsform (den retlinede Isotherme) bliver enhver uendelig lille Del  $dL$  af Fordampningsvarmen  $L$ , der tilføres Massen, ikke ligeligt fordelt, men optages udelukkende af en uendeligt lille (i Vædskeform værende) Del  $\frac{dL}{L}$  af Massen, som derved bringes til Fordampning, idet baade dens Rumfang og indre Varme forøges. Fordelt paa hele Massen giver denne Rumfangsforøgelse en Rumfangsforøgelse

$$dv = \frac{s-i}{L} \cdot dL = \frac{T}{L} \cdot dL.$$

Ved «Mellemtilstandsformen» bliver derimod — som foran bemærket — Varmetilførslen  $dL$  og den dermed følgende Energi- og Rumfangstilvæxt ligeligt fordelt over hele Massen.

## XI.

### Almindelige Betingelser, som Isothermens Ligning maa opfylde.

Sætter man Isothermens Ligning (1) under Formen

$$\frac{p}{f} = \varphi(v, t) = \varphi_t(v), \dots \dots \dots (15)$$

saa maa — ifølge det Foregaaende (Fig. 3) — Ligningen

$$1 = \varphi_t(v), \dots \dots \dots (a)$$

for  $t < t_c$  have de 3 reelle Rødder

$$v = i, v = m, \text{ og } v = s = T + i,$$

$$\text{og } \varphi_t(i) = \varphi_t(m) = \varphi_t(T + i) = 1$$

for  $t = t_c$  3 ligestore reelle Rødder  $v = i_c = m_c = s_c = v_c$ , idet  $T_c$  er = 0, og for  $t < t_c$  1 reel Rod  $m$ , og  $\varphi_t(m) = 1$



At det nemlig er Rødderne  $i$  og  $s$  af  $v$  i (a), der ved  $t > t_c$  maa blive imaginære, medens derimod Roden  $m$  vedbliver at være reel, vil blive nærmere paavist i Afsnit XIV.

Ved voxende Værdier af  $v$  skal (15) desuden nærme sig til Formen (2), eller, ifølge (11), til  $\frac{p}{f} = \frac{F}{v}$ . Man skal altsaa have

$$\lim_v (\varphi_t(v) \cdot v) = F \dots \dots \dots (b)$$

eller

$$\varphi_t(v) \cdot v = F \text{ for } v = \infty.$$

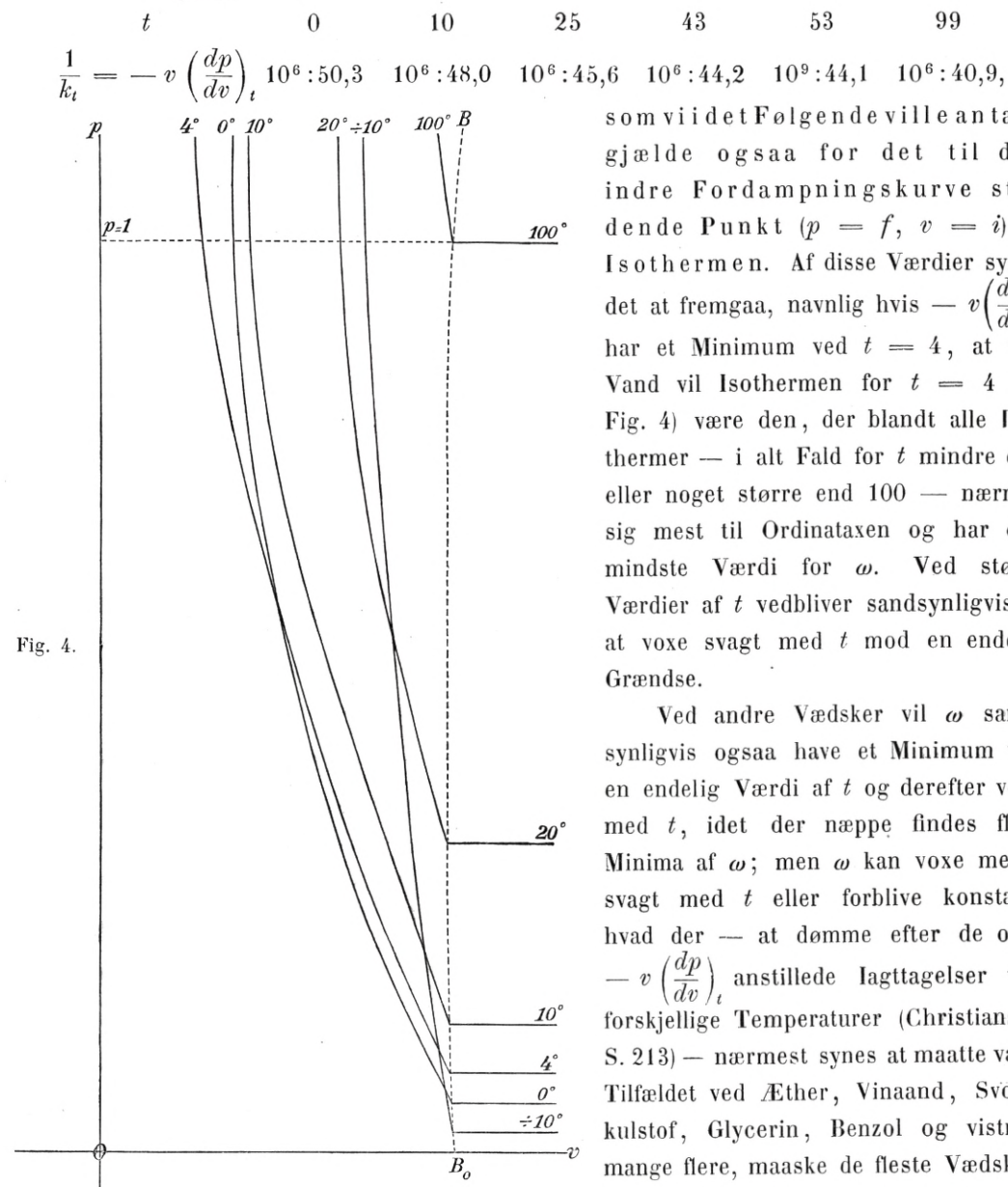
Tages der endvidere Hensyn til den overordentlig ringe Grad af Sammentrykkelighed, som er karakteristisk for Vædskeformen, saa ledes man til at antage, at det ikke ved nogetsomhelst Tryk vil være muligt at bringe Rumfanget ned under en bestemt Grænse  $\omega$ , Minimumsrumfanget ved Temperaturen  $t$ . Herved faaes Betingelserne

$$\text{og } \left. \begin{array}{l} \varphi_t(\omega) = \infty \\ \varphi_t(v < \omega) \text{ imaginær} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (c)$$

hvorved Isothermen erhoder til Asymptote en ret Linie parallel med Ordinataxten ( $p$  Axen) i Afstanden  $\omega$  fra denne og ophører at existere ( $p$  imaginær) ved  $v < \omega$ .

Naar Trykket ved konstant Temperatur stiger over, eller naar Temperaturen ved konstant Tryk falder under en vis Grænse, kan der indtræde en Formforandring som Overgang til den faste Tilstandsform. — Ved Vand sker Overgang, naar  $p$  er = 1, i Reglen ved  $t = 0$ ; men, naar Vædsken er i fuldstændig Ro, vil Temperaturen kunne synke til  $-10^\circ$ , forinden Frysningen indtræder. Allerede ved  $4^\circ$  maa der dog være begyndt en Formforandring af Vædskens mindste Dele, forsaavidt man heri vil se en Forklaring af den Kjendsgjærning, at Udvidekraften, naar Temperaturen er  $< 4^\circ$ , ikke mere forøges, men tværtimod formindskes ved en Varmetilførsel, der lader Temperaturen stige (til højst  $4^\circ$ ), medens Trykket forbliver uforandret. Ved Temperaturer under  $4^\circ$  er derfor  $\left(\frac{dv}{dt}\right)_{p=1}$  negativ, hvoraf følger, at Isothermerne for  $t < 4$  maa skære Isothermerne for  $t > 4$ , i det Mindste omtrent indtil  $t = 20,6$ , saaledes som det ses af Fig. 4, hvori den indre Fordampningskurve  $B_0B$  er punkteret. — Den Vinkel, som en Tangent til Isothermen danner med Abscisseaxens negative Retning  $vO$ , har til Tangens  $-\left(\frac{dp}{dv}\right)_t$ , som, saalænge den indre Formforandring ikke er begyndt eller væsentligt fremskreden, maa antages at voxe med  $p$  i det Uendelige. Ved Vand er der vel ikke ved  $-\left(\frac{dp}{dv}\right)_t$  bleven bemærket nogen væsentlig Afhængighed af  $p$ ; men Grunden hertil er vistnok den, at de anvendte Tryk ikke have været store nok. Ved Vinaand og især ved flydende Kulsyre har der derimod (Christiansen S. 214) vist sig en kjendelig Stigen af  $-\left(\frac{dp}{dv}\right)_t$  ved voxende Værdier af  $p$ , hvorimod det Modsatte,

om end i ringere Grad, har vist sig ved Svovlkulstof (Christiansen S. 213), vel sagtens en Følge af en begyndende indre Formforandring, der her giver sig til Kjende paa en anden Maade end ved Vandet. — For dette har man fundet følgende Værdier af  $-\left(\frac{dp}{dv}\right)_t$ , eller rettere af  $-v\left(\frac{dp}{dv}\right)_t = \frac{1}{k_t}$



som vi idet Følgende ville antage gjælde ogsaa for det til den indre Fordampningskurve stødende Punkt ( $p = f$ ,  $v = i$ ) af Isothermen. Af disse Værdier synes det at fremgaa, navnlig hvis  $-v\left(\frac{dp}{dv}\right)_t$  har et Minimum ved  $t = 4$ , at ved Vand vil Isothermen for  $t = 4$  (se Fig. 4) være den, der blandt alle Isothermer — i alt Fald for  $t$  mindre end eller noget større end 100 — nærmer sig mest til Ordinataxens og har den mindste Værdi for  $\omega$ . Ved større Værdier af  $t$  vedbliver sandsynligvis  $\omega$  at voxe svagt med  $t$  mod en endelig Grændse.

Ved andre Vædsker vil  $\omega$  sandsynligvis ogsaa have et Minimum ved en endelig Værdi af  $t$  og derefter voxe med  $t$ , idet der næppe findes flere Minima af  $\omega$ ; men  $\omega$  kan voxe meget svagt med  $t$  eller forblive konstant, hvad der — at dømme efter de over  $-v\left(\frac{dp}{dv}\right)_t$  anstillede Iagttagelser ved forskellige Temperaturer (Christiansen S. 213) — nærmest synes at maatte være Tilfældet ved Æther, Vinaand, Svovlkulstof, Glycerin, Benzol og vistnok mange flere, maaske de fleste Vædsker.

Overfor alt dette Ubekjendte og Uforklarlige i Fænomenerne og med vor Mangel paa Kjendskab til de molekylære Kræfters Natur og Varmens Indvirkning paa dem maa man sikkert opgive Haabet om at udtrykke Tilstandsligningen ved en apriorisk Formel, som ved bekjendte Funktioner tilfredsstiller alle Fænomener. Den aprioriske Formel maa, naar den skal svare til, hvad vi vide, og hvad vi ikke vide, paa een Gang indeholde noget Bekjendt og noget Ubekjendt. Det Ubekjendte maa indgaa paa en saadan Maade i en ufuldstændigt bestemt Funktion af  $v$  og  $t$ , at Tilstedeværelsen af denne Funktion ikke forhindrer, at det Bekjendte klart fremgaaer af andre i Formlen indgaaende fuldstændigt bestemte Funktioner.

Den Omstændighed, at der i Tilstandsligningen maa indgaa en tildels ubekjendt Funktion, vil dog, som det i Slutningen af denne Undersøgelse (Afsnit XVI) vil blive paavist, ikke være til Hinder for, at Ligningen kan være praktisk anvendelig, idet Funktionens Værdi ved de som Regel i Praxis forekommende Tilfælde enten kan bestemmes (ved Vædskeformen for de mindre Sammentrykninger) eller betragtes som forsvindende (ved Dampformen).

Da Overgangen ved konstant Temperatur  $t$ , absolut Temperatur  $\vartheta$ , fra Vædskeformen i Tilstanden  $B$  (Fig. 3), hvor  $p$  er  $= f$ ,  $v = i$ , til Dampformen i Tilstanden  $C$  ( $p = f$ ,  $v = T + i$ ) kan tænkes at foregaa saavel langs den retlinede Isotherme  $BEC$  som langs den krumlinede  $BP_1EP_2C$ , saa kan man ogsaa tænke sig Tilstanden at undergaa Kredsprocessen  $B-E-C-P_2-E-P_1-B$ . Den Varmemængde, der maa tilføres under den retlinede Bevægelse  $B-E-C$ , er  $L$ ; den Varmemængde, der maatte tilføres under en Bevægelse langs den krumlinede Isotherme fra  $B$  til  $C$ , ville vi betegne ved  $N$ , saa at der altsaa under den ved  $C-P_2-E-P_1-B$  betegnede Del af Kredsprocessen maa tilføres en Varmemængde  $-N$ . Ifølge Varmelærens 2den Hovedsætning skal man da have

$$\int \frac{dQ}{\vartheta} = \frac{L}{\vartheta} + \frac{-N}{\vartheta} = 0,$$

eller

$$\int dQ = Q = L - N = 0; N = L.$$

Der maa altsaa tilføres den samme Varmemængde  $L$ , hvad enten Overgangen ved konstant Temperatur  $t$  fra Vædskeformen til Dampformen foregaaer diskontinuerligt (langs den retlinede Isotherme  $BC$ ) eller kontinuerligt for hele Massen (langs den kontinuerlige krumlinede Isotherme  $BC$ ). — Den under Kredsprocessen tilførte Varmeenergi  $J \cdot \int dQ = J(L - N)$  er altsaa  $= 0$ , og da denne — ifølge den 1ste Hovedsætning — skal være = Arealet af den ved Kredsprocessen beskrevne lukkede Kurve, faaer man, idet i Fig. 3 Abscissedifferensen  $BC$  er  $= s - i = T$ , Ordinaterne til den retlinede Isotherme ere  $= f$ , og Ordinaterne til den kontinuerlige Isotherme betegnes ved  $p$ , at dette Areal bliver

$$\int_i^{s} (p - f) dv = \int_i^{T+i} (p - f) dv = 0$$

Ifølge (15) kan denne Betingelse ogsaa gives Formen

$$\int_i^{T+i} \frac{p}{f} dv - T = \int_i^{T+i} \varphi_i(v) dv - T = 0 \dots\dots\dots (d)$$

Ved Siden af disse almindelige Betingelser — (a), (b), (c) og (d) — bør Tilstandsligningen tilfredsstilles af de numerisk sammenhørende Værdier af  $t$ ,  $v$  og  $p$  eller  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_t$ , m. fl., der maatte være erholdte ved Forsøg, selvfølgeligen under tilbørligt Hensyn til den Nøjagtighed, som der kan tillægges Observationerne.

XII.

V. d. Waals og Clausius's Tilstandsligninger.

Med de foran anvendte Betegnelse  $K, F = K\vartheta : f$  og  $\omega$  kan den af v. d. Waal opstillede Tilstandsligning skrives saaledes:

$$p = \frac{K\vartheta}{v - \omega} - \frac{a}{v^2},$$

eller

$$\frac{p}{f} = \frac{F}{v - \omega} - \frac{a}{f \cdot v^2} = \varphi_i(v) \dots\dots\dots (16)$$

hvøri  $a$  og  $\omega$  skulde være konstante. (16) tilfredsstiller umiddelbart de under XI anførte Betingelser (b) og den 1ste (c). Til Tilfredsstillelse af Betingelsen (a) faas af Ligningen

$$1 = \varphi_i(v), \text{ eller } v^3 - (F + \omega) \cdot v^2 + \frac{a}{f} v - \frac{a}{f} \cdot \omega = 0 \text{ de 3 Relationer:}$$

$$\left. \begin{aligned} T + 2i + m &= \omega + F, \\ (T + i)(m + i) + mi &= \frac{a}{f}, \\ (T + i)mi &= \frac{a\omega}{f}, \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (17)$$

som for  $t = t_c, F = F_c, T = T_c = 0, i = m = v_c$  give

$$a = \frac{27}{64} f_c F_c^2, \omega = \frac{1}{8} F_c, v_c = \frac{3}{8} F_c, v_c - \omega = \frac{1}{4} F_c$$

Ved Vand er, ifølge (14),  $F_c = 14,50$ , som vilde give det mindste Rumfang  $\omega = 1,81$ , hvad der aabenbart er ganske urigtigt.

(16) giver for  $p = 0$

$$2Fv = \frac{a}{f} \pm \sqrt{\frac{a}{f} \left( \frac{a}{f} - 4\omega F \right)};$$

men  $\left(\frac{a}{f} - 4\omega F\right)$  er  $= \frac{KF_c}{64f} [27t_c - 32t]$ , saa at Isothermen (16) vil skære Abscisseaxen, naar  $t$  er  $< \frac{27}{32} t_c$ .

Hvis virkelig (16) var rigtig — hvad den altsaa ikke er —, vilde man i den have et Middel til at bestemme de hidtil ubekjendte Funktioner  $f$  og  $L$ , eller  $f$  og  $T$ ; thi (17) i Forbindelse med den af Betingelsen (d) i XI udledte Relation.

$$F \cdot \lg \frac{T+i-\omega}{i-\omega} - \frac{a}{f} \frac{T}{i(T+i)} - T = 0,$$

hvor  $\lg$  er den naturlige Logarithme, vilde give 4 Ligninger, hvorved, idet  $F$  er  $= K\vartheta:f$ , ikke blot  $i$  og  $m$ , men ogsaa  $T$  og  $f$ , eller  $L$  og  $f$  vilde være bestemte som Funktioner af  $\vartheta$  eller  $t$  og de foran bestemte Konstanter  $a$  og  $\omega$ . De herved bestemte Funktioner  $T$ ,  $f$  (og  $F$ ) maatte desuden være af den Beskaffenhed, at de reducerede de 4 fornævnte Ligninger til 2, indeholdende  $i$ ,  $m$ ,  $t$  og Konstanterne  $a$  og  $\omega$ , da i modsat Fald de 4 af disse 5 Størrelser vilde kunne udtrykkes ved én af dem, f. Ex.  $a$ . V. d. Waal har iøvrigt ikke ved Dannelsen af sin Tilstandsligning taget Hensyn til, at den største reelle Rod  $s$  i  $\varphi_t(v) = 1$  skal være  $= T+i$ .

Lignende Bemærkninger kunde gjøres ved den af Clausius opstillede Tilstandsligning

$$p = K\vartheta \left[ \frac{1}{v-\omega} - \frac{A\vartheta^{-n}-B}{(v+a)^2} \right],$$

hvor ligeledes  $\omega$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $n$  og  $a$  skulde være konstante.

### XIII.

#### Tilstandsligningens almindelige Form.

I Henhold til, hvad der i XI er anført om Nødvendigheden af, at der i Funktionen  $\varphi_t(v)$  i den supponerede Tilstandsligning (15):

$$\frac{p}{f} = \varphi_t(v)$$

indgaaer en ufuldstændigt bestemt Funktion, ville vi give Tilstandsligningen Formen:

$$\frac{p}{f} = \varphi_t(v) = \phi_t(v) + \Psi(\phi_t(v)) \cdot \phi_t^i(v), \dots \dots \dots (18)$$

hvor  $\phi_t(v)$  er en fuldstændigt bestemt Funktion af  $t$  og  $v$ ,  $\phi_t^i(v) = \left(\frac{d \cdot \phi_t(v)}{dv}\right)$  og  $\Psi(\phi_t(v))$  en Funktion af  $\phi_t(v)$ , om hvilken man kun ved, at den maa opfylde visse Betingelser, der afhænge af Formen af  $\phi_t(v)$ .

$\phi_t(v)$  ville vi bestemme saaledes, at den for  $t \leq t_c$  opfylder de i XI for  $\varphi_t(v)$  anførte

Betingelser (a) (b) og (d) og giver de bekjendte numeriske, sammenhængende Værdier af  $t$ ,  $v$  og  $p$  eller  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_i$ , ganske som om Funktionen  $\Psi$  i (18) for  $t \leq t_c$  var  $= 0$ , eller kunde betragtes som værende  $= 0$ , naar  $v$  har én af Værdierne  $i$ ,  $m$ ,  $s$  eller  $v_c$  og  $\infty$ . Derimod ville vi, efter hvad der viser sig at stemme bedst med Opfyldelsen af de numeriske Betingelser, lade den 1ste af Betingelserne (c) blive opfyldt enten ved  $\phi_i(\omega) = \infty$ , eller ved  $\Psi(\phi_i(\omega)) = \infty$ , eller ved begge Betingelser.

De numeriske Betingelser, vi herved ville søge opfyldte, ere følgende:

1. For en Række af Stoffer havest der ved Observation bestemt de kritiske Data  $t_c$ ,  $f_c$  og  $v_c$ ,  $\omega$ : Værdierne af  $t$ ,  $p$  og  $v$  ved den kritiske Tilstand. Man skal da have  $\phi_{t_c}(v_c) = \phi_{v_c}(v_c) = 1$  og altsaa tillige  $\Psi(1) = 0$ .

2. Betingelsen  $1 = \phi_i(i) = \phi_t(i)$ , der ligeledes fordrer  $\Psi(1) = 0$ , maa lede til en Relation mellem  $i$  og  $t$ , eller mellem  $i$  og de af  $t$  afhængige Funktioner  $F$  og  $T$ , hvilken sidste kun kjendes nogenlunde nøjagtig bestemt for Vandets Vedkommende. For dette havest Observationer af Rumfanget  $v$  ved forskjellige Temperaturer. Hvorvel disse Observationer ere foretagne ved et højere Tryk end  $p = f$ , hvortil svarer  $v = i$ , og derfor maa have givet Værdier af  $v$ , der ere  $< i$ , saa kan man dog paa Grund af Vandets (saa-velsom overhovedet Vædskers) overordentlig ringe Grad af Sammentrykkelighed (omtalt under XI) med en for denne Undersøgelse tilstrækkelig Nøjagtighed betragte de observerede Værdier af  $v$  som værende Værdier af  $i$ , der tilligemed de tilsvarende Værdier af  $F$  og  $T$  skulle tilfredsstille Betingelsen  $1 = \phi_i(i)$ . De Værdier af  $i$ , der herved ville blive benyttede, ere (Christiansen S. 218) for Vandet følgende:

$t$	$i$	$t$	$i$
0	1,00013	125	1,06478
25	1,00281	150	1,09129
50	1,01195	175	1,12022
75	1,02574	200	1,15780
100	1,04312		

3. De Observationer, der for Vædskeformen havest af  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_i$ , kunne — som i XI bemærket — ligeledes betragtes som gjældende for Punktet ( $p = f$ ,  $v = i$ ). De ville, eftersom den 1ste af Betingelserne (c) i XI skal opfyldes ved enten  $\phi_i(\omega) = \infty$ , eller ved  $\Psi(\phi_i(\omega)) = \infty$  eller ved begge i Forening, afgive Betingelser, som skulle opfyldes enten af  $\phi$  eller af  $\Psi$ , eller af baade  $\phi$  og  $\Psi$ .

4. Til disse 3 Klasser af numeriske Betingelser kommer der endelig endnu en, hidrørende fra observerede Damptætheder.

De almindelige Betingelser:

Betingelsen (a) i XI skal altsaa opfyldes ved, at  $\Psi(\phi_t(v))$  kun er = 0, naar  $\phi_t(v)$  er = 1 ved  $t \leq t_c$ , eller ved:

$$\left. \begin{aligned} \Psi(1) &= 0 \text{ for } t \leq t_c, \text{ idet} \\ 1 &= \phi_t(i) = \phi_t(m) = \phi_t(T+i) \text{ for } t < t_c, \\ 1 &= \phi_t(v_c) \text{ for } t = t_c \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (a)'$$

Ved  $t > t_c$  maa  $\Psi(\phi_t(v)) = 0$ , ligesom  $\phi_t(v) = 1$ , kun tilfredsstilles ved een reel Værdi af  $v$ , der saalænge  $m$  er  $> \omega$ , kan være = eller  $> m$ ; men som, naar  $m$  bliver  $\leq \omega$ , maa være  $> \omega$ , hvilket senere vil blive godtgjort.

Betingelsen (b) i XI, eller  $\phi_t(v) \cdot v = F$  for  $v = \infty$ , eller  $t = \infty$  ville vi tilfredsstille ved

$$\left. \begin{aligned} \phi_t(v) \cdot v &= F \\ \Psi(\phi_t(v)) \cdot \phi_t'(v) : \phi_t(v) &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ for } v = \infty, \text{ eller } t = \infty \dots\dots\dots (b)'$$

Betingelsen (d) i XI vil ifølge (18), idet  $\int \Psi(\phi_t(v)) \cdot \phi_t'(v) \cdot dv$  er en Funktion af  $\phi_t(v)$ , og  $\phi_t(i)$  er =  $\phi_t(m) = \phi_t(T+i) = 1$ , hvorved faaes

$$\int_i^m \Psi(\phi_t(v)) \cdot \phi_t'(v) \cdot dv = \int_m^{T+i} \Psi(\phi_t(v)) \cdot \phi_t'(v) \cdot dv = \int_i^{T+i} \Psi(\phi_t(v)) \cdot \phi_t'(v) \cdot dv = 0,$$

give

$$\int_i^{T+i} \frac{P}{f} \cdot dv - T = \int_i^{T+i} \phi_t(v) \cdot dv - T = 0 \dots\dots\dots (d)'$$

XIV.

Bestemmelse af den bekendte Funktion  $\phi_t(v)$  i Tilstandsligningen (18).

Udledning af Formlerne (9) og (10).

Betingelserne (a)' og (b)' i XIII lede Tanken hen paa at give  $\phi_t(v)$  een af følgende 4 Former:

$$\begin{aligned} \frac{F}{v} - \frac{X}{(Y+v)^2}, \text{ eller } \frac{F}{v-\omega} - \frac{X^*}{(Y^*+v-\omega)^2}, \\ \frac{F}{v} - \frac{Z}{v^2} + \frac{U}{v^3}, \text{ eller } \frac{F}{v-\omega} - \frac{Z^*}{(v-\omega)^2} + \frac{U^*}{(v-\omega)^3}, \end{aligned}$$

idet man ved enhver af disse Former, af hvilke den 2den og 4de vilde give  $\phi_t(\omega) = \infty$ , vil kunne omforme  $\phi_t(v) = 1$  til en Ligning af 3die Grad med Hensyn til  $v$  (eller  $v-\omega$ ) i Overensstemmelse med (a)', ligesom de ogsaa alle tilfredsstille den 1ste af Betingelserne (b)'. Funktionerne  $X$  og  $Y$ , eller  $X^*$  og  $Y^*$  og  $Z$  og  $U$ , eller  $Z^*$  og  $U^*$  saavel som  $\omega$  ere alle Funktioner alene af  $t$ , altsaa konstante for Isothermen  $t$ .  $F$  har sin ved (3) og (11) bestemte Værdi  $K\theta:f$ .

Valget imellem de 4 anførte Former for  $\phi_t(v)$  maa træffes ved en Undersøgelse af, hvorvidt de tilfredsstille de i XIII under 1. og 2. anførte numeriske Betingelser, og det viser sig da herved, at alene den 1ste af Formerne, nemlig

$$\phi_t(v) = \frac{F}{v} - \frac{X}{(Y+v)^2} \dots \dots \dots (19)$$

kan anvendes, men at den ogsaa giver en saa god Overensstemmelse med disse Betingelser, at man vanskeligt kan nære Tvivl om, at den virkelig er rigtig. — Bringer man  $\phi_t(v) = 1$  paa Formen af en 3die Grads Ligning med Hensyn til  $v$ , saa give, idet Rødderne betegnes ved  $i$ ,  $m$  og  $s = T+i$ , Koefficienterne til  $v^2$ ,  $v$  og  $v^0$  de 3 Betingelser

$$\left. \begin{aligned} T + 2i + m &= F - 2Y \\ (T+i)(m+i) + mi &= Y^2 + X - 2FY \\ (T+i)mi &= F \cdot Y^2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (20)$$

Til disse 3 Relationer mellem  $i$ ,  $m$ ,  $X$  og  $Y$  kommer endnu ifølge Betingelsen (d)' i XIII Relationen

$$F \lg \frac{T+i}{i} = F \frac{\log(T+i) - \log i}{\log e} = -X \left[ \frac{1}{T+i+Y} - \frac{1}{i+Y} \right] + T = T \left[ \frac{X}{(Y+i)(Y+i+T)} + 1 \right],$$

hvori  $X$  og  $Y$  kunne bortskaffes, saa at man alene faaer en Relation mellem  $i$ ,  $F$  og  $T$ , hvorved  $i$  er bestemt som en Funktion af  $t$ . Af  $\phi_t(i) = \phi_t(T+i) = 1$  faaes nemlig ifølge (19):

$$\frac{\sqrt{X}}{Y+i} = \sqrt{\frac{F-i}{i}} \text{ og } \frac{\sqrt{X}}{Y+i+T} = \sqrt{\frac{F-T-i}{T+i}},$$

hvorved Betingelsen (d)' antager Formen

$$\left. \begin{aligned} \frac{F}{T} \lg \frac{T+i}{i} &= \frac{F \log(T+i) - \log i}{T \log e} = \sqrt{\frac{(F-i)(F-T-i)}{i(T+i)}} + 1, \\ \{F-T\} &= i + \frac{i(T+i)}{F-i} \left[ \frac{F \log(T+i) - \log i}{T \log e} - 1 \right]^2 \end{aligned} \right\} \dots \dots (21)$$

Ved den heri anvendte Parenthesform  $\{ \}$  er der betegnet, at Differensen  $\{F-T\}$  er den Værdi, der erholdes ved i højre Side at indsætte de Værdier af  $F$  og  $T$ , som følge af de Observationer eller Bestemmelser, man har for  $f$ ,  $\frac{df}{dt}$  og  $L$ , og som ved Subtraktion give den ved  $(F-T)$  betegnede Differens. Hvis disse sidste Værdier for  $F$  og  $T$  saavel som de i (21) anvendte Værdier for  $i$ , der for Vandets Vedkommende ere anførte i XIII, vare fejlfrie, skulde man



have  $(F - T) = \{F - T\}$ , altsaa f. Ex. ved Anvendelse af Regnaults Bestemmelser for Vandet, som vi i VI, VII og VIII have betegnet ved  $L_r, f_r, \frac{df_r}{dt}, F_r$  og  $T_r, (F_r - T_r) = \{F_r - T_r\}$ ; men Observationsstørrelserne  $L_r, f_r$  og  $\frac{df_r}{dt}$  have Fejl og maa korrigeres med henholdsvis  $\delta L_r, \delta f_r$  og  $\delta \frac{df_r}{dt}$ , hvortil for  $F_r$  og  $T_r$  ifølge (11) og (17) maa svare Korrektionerne

$$\left. \begin{aligned} \delta F_r &= -\frac{F_r}{f_r} \cdot \delta f_r \\ \delta T_r &= \frac{T_r}{L_r} \cdot \delta L_r - \frac{T_r}{\frac{df_r}{dt}} \cdot \delta \frac{df_r}{dt} \end{aligned} \right\},$$

forat give deres sande Værdier

$$\left. \begin{aligned} L &= L_r + \delta L_r \\ f &= f_r + \delta f_r \\ \frac{df}{dt} &= \frac{df_r}{dt} + \delta \frac{df_r}{dt} \\ F &= F_r + \delta F_r = F_r - \frac{F_r}{f_r} \cdot \delta f_r \\ T &= T_r + \delta T_r = T_r - \frac{T_r}{\frac{df_r}{dt}} \cdot \delta \frac{df_r}{dt} + \frac{T_r}{L_r} \cdot \delta L_r \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (22)$$

Hvis det nu viser sig, at Korrektionerne  $\delta f_r$  og  $\delta L_r$  ved alle Temperaturer blive i numerisk Henseende mindre end de sandsynlige Observationsfejl paa  $f_r$  og  $L_r$ , saa er det dermed bevist, at saavel (21) som (19) og Tilstandsligningen (18) ere rigtige, idet de stemme med Iagttagelserne. — Samtidigt med at bestemme Værdier af  $\delta f_r$  og  $\delta L_r$ , der tilfredsstille (21), ville vi søge at bringe  $(f_r + \delta f_r)$  og  $(L_r + \delta L_r)$  i Overensstemmelse med aprioriske Formler for  $f$  og  $L$ , nemlig med de i VII og VI anførte Formler (10) og (9), gjældende for Vand.

Til Bestemmelse af Korrektionerne faaes altsaa Betingelserne:

$F_r - T_r - \{F_r - T_r\} = -\delta F_r + \delta T_r$ , eller, da det viser sig, at Værdien af  $\{F_r - T_r\}$  ikke for den samme Værdi af  $i$  undergaaer nogen væsentlig Forandring, naar der i højre Side af (21) i Stedet  $F_r$  og  $T_r$  anvendes Værdier  $F$  og  $T$ , der — saaledes som de i IX angivne Værdier  $F$  og  $T$  — give meget smaa Værdier for Forholdene  $\frac{F - F_r}{F}$  og  $\frac{T - T_r}{T}$ ,

$$F_r - T_r - \{F - T\} = \frac{F_r}{f_r} \cdot \delta f_r - \frac{T_r}{\frac{df_r}{dt}} \cdot \delta \frac{df_r}{dt} + \frac{T_r}{L_r} \cdot \delta L_r,$$

hvori altsaa  $\{F - T\}$  kun er meget lidt forskjellig fra  $\{F_r - T_r\}$  og kan betragtes som værende Differensens sande Værdi.

Naar man i Stedet for Regnaults Bestemmelser  $f_r$  og  $\frac{df_r}{dt}$  anvender andre med dem nært eller ganske sammenfaldende Værdier  $f_0$  og  $\frac{df_0}{dt}$ , hvortil svarer  $F_0$  og  $T_0$ , og som ere fremgaaede af foreløbigt bestemte Værdier for Konstanterne i en apriorisk Formel for  $f$ , bliver Ligningen forandret til:

$$F_0 - T_0 - \{F - T\} = \frac{F_0}{f_0} \delta f_0 - \frac{T_0}{\frac{df_0}{dt}} \cdot \delta \frac{df_0}{dt} + \frac{T_0}{L_r} \cdot \delta L_r \dots \dots \dots (23)$$

Heraf skulde da Korrektionerne findes, efterat først disses Koefficienter og Ledene paa venstre Side ere blevne beregnede. At  $\{F - T\}$ , beregnet af (21), kun varierer meget lidt med  $F$  og  $T$ , vil sees af nedenstaaende Oversigt, hvori  $\{F_r - T_r\}$  og  $\{F - T\}$  (med de i XIII angivne Værdier for  $i$ ) ere beregnede af de i IX anførte Værdier for  $F_r$  og  $T_r$  samt  $F$  og  $T$ .

$t$	$\{F_r - T_r\}$	$\{F - T\}$	$t$	$\{F_r - T_r\}$	$\{F - T\}$
0	124,2	128,1	125	36,21	36,20
25	94,56	95,01	150	29,50	29,52
50	73,00	72,54	175	24,22	24,26
75	56,71	56,61	200	20,10	20,25
100	45,07	44,92			

At føre Regningen videre end til  $t = 200$  lader sig ikke gjøre, da der ikke ved højere Temperaturer haves paalidelige Bestemmelser af  $i$ .

For  $f$  ville vi opstille den aprioriske Formel:

$$\log f = \frac{B}{C + 100} - \frac{B}{C + t} + a(t - 100)^n,$$

idet  $n$  er positiv hel. Som Tilnærmelsesværdier benyttes først med *Antoine*

$$B_0 = 1638 \text{ og } C_0 = 225.$$

Dernæst søges  $a$  og  $n$  saaledes bestemte, at Formlen saavidt muligt tilfredsstillere de i VII anførte observerede Værdier  $f_r$ , fornemmeligen de største af disse. Herved findes  $n = 4$  og for  $a$  en Tilnærmelsesværdi  $a_0$ , der for  $\log f_0$  (svarende til  $B = B_0$ ,  $C = C_0$  og  $a = a_0$ ) ved  $t = t_c = 365$  giver  $\log f_c = \log 200,5$ .

Nu sættes  $B = B_0 + \delta B_0$ ,  $C = C_0 + \delta C_0$ ,  $a = a_0 + \delta a_0$  og  $\log f = \log(f_0 + \delta f_0)$   
 $= \frac{B_0 + \delta B_0}{C_0 + \delta C_0 + 100} - \frac{B_0 + \delta B_0}{C_0 + \delta C_0 + t} + (a_0 + \delta a_0)(t - 100)^4$ , hvoraf  $\delta f_0$  og  $\delta \frac{df_0}{dt}$  kunne findes

udtrykte ved  $\delta B_0$ ,  $\delta C_0$  og  $\delta a_0$  og indsættes i (23), i hvilken Formel  $\delta L_r$  ved de mindre Værdier af  $t$  (0, 25, 50, 75, 100) foreløbigt sættes = 0, saa at  $T_0$  beregnes af  $\frac{df_0}{dt}$  og  $L_r$ . Med Hensyn til, hvad der i IX er anført angaaende det Antal af betydende Cifre, der kan paaregnes ved  $F$  og  $T$ , maa det ved Tilfredsstillelsen af (23) ikke saa meget komme an paa, at venstre Side bliver saa lille som muligt, som paa, at dette bliver Tilfældet med den i dens Forhold til  $F$  (eller  $T$ , naar Temperaturen ikke er meget høj). Med dette Hensyn for Øje søges  $\delta B_0$ ,  $\delta C_0$  og  $\delta a_0$  saaledes bestemte, at Betingelserne (23) med tilstrækkelig Tilnærmelse tilfredsstilles, fornemmeligen ved de lavere Temperaturer. Derved kommer jeg til Formlen (10) i VII for  $\log f$ , der altsaa ikke blot tilfredsstiller (23) med stor Tilnærmelse ved lavere Temperaturer, men tillige — som paavist i VII — giver en fortrinlig Overensstemmelse med Observationerne  $f_r$ . Med de saaledes fundne Værdier for  $f$  og  $\frac{df}{dt}$  bestemmes dernæst  $\delta L_r$  af (23) for alle de 9 Temperaturer: 0, 25, 50 . . . . 200, hvorpaa Koefficienterne  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  og  $a_4$  findes ved Hjælp af de 9 Ligninger

$$L_r + \delta L_r = (a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4) \sqrt{1 - \frac{t}{365}} = L,$$

der søges tilfredsstillede saaledes, at de numeriske Værdier af  $(F - T - \{F - T\}) : F$  blive = 0 for  $t = 100$  og  $t = 125$  og saa smaa som muligt ved de øvrige Værdier af  $t$ .

Derved kommer jeg til Formlen (9) i VI for  $L$ .

Samtlige foran anførte Beregninger have været saa vidtløftige, at det har været nødvendigt her kun at antyde Hovedgangen af dem.

De ved Hjælp af (9) og (10) fundne, i IX anførte Værdier for  $F$ ,  $T$  og deres Differens  $(F - T)$  give nu i Forbindelse med de ved Hjælp af dem foretagne endelige Beregninger af  $\{F - T\}$ , der — som foran vist — kun lidet afvige fra de først beregnede og benyttede Værdier af  $\{F_r - T_r\}$ , nedenstaaende Værdier for Differensen  $(F - T - \{F - T\})$ , for  $(F - T - \{F - T\}) : F$  og for den tilsvarende Fejl paa  $\log F$  (ved  $T$  fejlfri) eller paa  $\log T$  (ved  $F$  fejlfri).

$t$	$F - T - \{F - T\}$	$(F - T - \{F - T\}) : F$	Fejl paa $\log F$ (ved $T$ fejlfri) eller $\log T$ (ved $F$ fejlfri)
0	+ 250,	+ 0,00112	± 0,00052
25	— 4,2	— 0,00001	∓ 0,00000
50	— 6,1	— 0,00051	∓ 0,00022
75	— 1,49	— 0,00036	∓ 0,00016
100	0	0	0
125	0	0	0
150	— 0,07	— 0,00017	∓ 0,00007
175	+ 0,03	+ 0,00013	± 0,00006
200	+ 0,10	+ 0,00072	± 0,00031
365	0	0	0

Da man -- som i II og IX bemærket -- kan vente en Fejl af henimod  $4 \cdot 10^{-4}$  paa log  $K$  og log  $J$ , maa den opnaaede Overensstemmelse mellem  $(F - T)$  og  $\{F - T\}$  betegnes som særdeles god. Den største Uoverensstemmelse findes ved  $t = 0$ , og da ligeledes  $(L - L_r)$  ved denne Værdi af  $t$  er forholdsvis stor (se Oversigten i VI), er der Grund til at antage, at de Værdier, man ved  $t = 0$  erhoder af (10) og (10)' for  $f$  og  $\frac{df}{dt}$ , ere forholdsvis mindre nøjagtige, om de end -- som ovenfor bemærket -- maa i Forhold til Nøjagtigheden af Værdierne for  $J$  og  $K$  ansees som tilstrækkeligt nøjagtigt. Ligningen (21) kan altsaa siges at være ved alle Temperaturer tilfredsstillet ved de Værdier for  $f$  og  $L$ , som følge af Formlerne (10) og (9), eller ved Observationsstørrelserne  $f_r$  og  $L_r$ , naar disse først korrigeres henholdsvis med  $\delta f_r = (f - f_r)$  og  $\delta L_r = (L - L_r)$ . Da nu -- som det af Oversigterne i VII og VI utvivlsomt fremgaaer -- disse Korrektioner i numerisk Henseende ikke ere større, men snarere mindre end de sandsynlige Observationsfejl paa  $f_r$  og  $L_r$ , saa forekommer det mig at være derved bevist, at Relationen (21) og dermed ogsaa Funktionsformen (19) for  $\phi_t(v)$ , hvorefter (21) er udledet, er rigtig, i alt Fald for Vandets Vedkommende; men gjælder (21) -- og dermed (19) -- for een Vædske, saa maa man formode, at den gjælder for alle Vædsker med deres Dampe, og denne Formodning finder fuld Bekræftelse, naar man gaaer over til at undersøge, hvorvidt ogsaa den anden -- i XIII ved 1. betegnede -- af de der anførte numeriske Betingelser er opfyldt, nemlig at  $\phi_{t_c}(v_c) = 1$  skal tilfredsstilles ved de for forskjellige Stoffer foretagne Observationer af de sammenhørende kritiske Data ( $t = t_c$ ,  $p = f = f_c$  og  $v = v_c$ ).

I den kritiske Tilstand er  $T = T_c = 0$ ,  $F = F_c$ ,  $i = v_c$ . Formlen (21) kan da ikke umiddelbart anvendes, men først efter en Omformning, grundet paa en Rækkeudvikling efter Potenser af  $T$ .

Derved erhoides som gjældende for Værdier af  $t$ , der ligge meget nært ved  $t_c$ , af (21) Formlen

$$i = \frac{1}{4} F - \frac{(4i - F)^2 + 3F(F - 2i)}{16(F - i)i} \cdot T + \dots = \frac{1}{4} F - \frac{1}{2} T + \dots \quad (21)'$$

som for den kritiske Tilstand giver den simple og vigtige Formel

$$v_c = \frac{1}{4} F_c = \frac{K \vartheta_c}{4f_c} \dots \dots \dots (24)$$

Ganske det samme Resultat erhoides af Formlerne (20), som for  $t = t_c$ ,  $T = T_c = 0$ ,  $F = F_c$ ,  $i = m = v_c$ ,  $X = X_c$  og  $Y = Y_c$  give

$$\left. \begin{aligned} X_c &= \frac{27}{64} \cdot F_c^2 \\ Y_c &= \frac{1}{2} v_c = \frac{1}{8} F_c \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (25)$$

Vi ville nu gaa over til at undersøge, hvorledes Formlen (24), eller den

$$\text{kritiske Vægtfylde } \frac{1}{v_c} = \frac{4f_c}{K\theta_c}$$

stemmer med Iagttagelserne. Over disse (Temperatur  $t_c$ , Tryk  $f_c$  og Vægtfylde  $\frac{1}{v_c}$ ) har Heilborn i Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 7, S. 601, 1891 givet efterstaaende Oversigt, i hvilken der ved Siden af den observerede Vægtfylde er stillet den af (24), ved Hjælp af de observerede Værdier for  $t_c$  og  $f_c$ , beregnede Vægtfylde. Den sidste Kolonne angiver for hvert Stof Differensen mellem den beregnede og observerede Vægtfylde, eller disses Middeltal, for saa vidt der haves mere end een Observation af Vægtfylden. Observationerne ere i det Hele taget vanskelige at anstille, og der kan derfor ikke tillægges dem stor Nøjagtighed. Dette gjælder især om Vægtfylden, alene af den Grund, at (se Fig. 2)  $\left(\frac{dv}{dp}\right)_t$  og  $\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$  ere uendelige for  $t = t_c$  og  $p = f_c$  og ville have henholdsvis negative og positive meget store Værdier ved Værdier af  $t$  og  $p$ , der ligge i Nærheden af  $t_c$  og  $f_c$ . Heraf følger, at enhver Fejl i Bestemmelsen af  $t_c$  og  $f_c$  eller i Bedømmelsen af, om den kritiske Situation er indtraadt, maa kunne medføre en forholdsvis meget stor Fejl i Bestemmelsen af  $v_c$  eller af Vægtfylden  $\frac{1}{v_c}$ . Uheldigvis giver Heilborns Oversigt ingen Oplysning om Observationernes Nøjagtighed, og ved de fleste Stoffer anføres kun een Bestemmelse af de 3 kritiske Data ( $t_c, f_c$  og  $\frac{1}{v_c}$ ); men de 4 Tilfælde, i hvilke der haves mere end een Bestemmelse af den sidste, bekræfte dog i det Hele, at man ikke kan vente sig nogen stor Nøjagtighed, i alt Fald af Vægtfyldbestemmelserne, og tjene til at give et Begreb om Størrelsen af disses sandsynlige Fejl. Der haves nemlig:

Stof	Observerede Vægtfylder	Største Fejl	Middeltal af Observationerne
Ilt . . . . .	0,60; 0,65; 0,65	0,05	0,63
Æthylen . . . . .	0,22; 0,32; 0,36	0,14	0,30
Kulsyre . . . . .	0,30; 0,44; 0,46; 0,64	0,35	0,46
Æther . . . . .	0,246; 0,267; 0,208	0,06	0,2405

Sammenligner man hermed de i efterstaaende Oversigt, i hvilken der for de 4 foran anførte Stoffer er opført Observationernes Middeltal som observeret Vægtfylde, angivne Differenser mellem de beregnede og de observerede Vægtfylder, maa vistnok Overensstemmelsen mellem disse Vægtfylder betegnes som saa god, at der ikke kan være Tvivl om Rigtigheden af den af (21) udledede Formel (24). Differenserne ere snart positive, snart negative og i numerisk Henseende gennemgaaende meget mindre, end der kunde ventes. Den største Forskjel findes ved Ilt og Vand, nemlig henholdsvis — 0,13 og — 0,15;

men disse Differenser ere dog ikke større, end at de meget vel kunne tilskrives Observationerne. Ved Ilt, hvor disse for Vægtfyldernes Vedkommende stemme godt indbyrdes, maa Uoverensstemmelsen vistnok fornemlig tilskrives de 2 andre observerede kritiske Data og vel især  $f_c$ . Da Rigtigheden af (21), hvoraf (24) er udledet, netop er paavist ved Observationer, foretagne med Vandet, kan den mindre gode Overensstemmelse ( $-0,15$ ) mellem den beregnede og den observerede kritiske Vægtfylde, som denne sidste Formel i dette Tilfælde giver, næppe vække Betænkeligheder; den skyldes vistnok fornemmeligen Fejl ved Observationerne af Vægtfylden.

Kritiske Elementer. Observerede og beregnede kritiske Vægtfylder.

Stof	Kemisk Sammensæt- ning	Molekular- vægt $M$	$\log K$	Observeret			Beregnet Vægtfylde $\frac{1}{v_c}$	Differens mellem beregnet og observeret Vægtfylde
				Tempe- ratur $t_c$	Tryk $f_c$	Vægtfylde $\frac{1}{v_c}$		
Kvælstof . . .	$N_2$	28	0,4667	- 146	33	0,44	0,3549	- 0,09
Ilt . . . . .	$O_2$	32	0,4088	- 118	50	0,63	0,5034	- 0,13
Æthylen . . .	$C_2 H_4$	28	0,4667	+ 10	51	0,30	0,2461	- 0,05
Kulsyre . . . .	$CO_2$	44	0,2704	+ 31	77	0,46	0,5437	+ 0,08
Klorbrinte . .	$HCl$	36,5	0,3516	+ 52	96	0,61	0,5258	- 0,08
Svovlsyrting .	$SO_2$	64	0,1077	+ 155	79	0,49	0,5763	+ 0,09
Æther . . . . .	$C_4 H_{10} O$	74	0,0447	+ 194	36	0,2405	0,2783	+ 0,038
Vinaand . . . .	$C_2 H_6 O$	46	0,2511	+ 244	63	0,288	0,2734	- 0,015
Benzol . . . . .	$C_6 H_6$	78	0,0218	+ 281	50	0,355	0,3434	- 0,012
Vand . . . . .	$H_2 O$	18	0,6586	+ 365	200,5	0,43	0,2760	- 0,15
Kvælstofforlte	$N_2 O$	44	0,2704	+ 36	73	0,41	0,5070	+ 0,10

Heilborns Fortegnelse over observerede kritiske Data omfatter endnu flere Stoffer; men, da der for hvert af disse kun har været observeret 2 af de 3 kritiske Elementer, have disse ikke kunnet benyttes ved den forudgaaende Prøve paa Rigtigheden af (24). Efterat denne nu formentligen kan betragtes som tilstrækkeligt godtgjort, ville vi ved en Beregning efter (21) af det for disse Stoffer ikke observerede af de 3 kritiske Elementer fuldständiggjøre Fortegnelsen over alle herefter bekendte kritiske Elementer.

## Kritiske Elementer. 2 observerede og 1 beregnet.

Stof	Kemisk Sammensæt- ning	Molekular- vægt $M$	log $K$	Observeret			Beregnet	
				Tempe- ratur $t_c$	Tryk $f_c$	Vægtfylde $\frac{1}{v_c}$	Tryk $f_c$	Vægtfylde $\frac{1}{v_c}$
Kulilte . . . . .	$CO$	28	0,4667	- 141	36	—	—	0,373
Kvælstoftveilte . .	$NO$	30	0,4368	- 94	71	—	—	0,580
Methan . . . . .	$CH_4$	16	0,7098	- 82	55	—	—	0,225
Svovlbrinte . . . .	$H_2S$	34	0,3824	+ 100	89	—	—	0,396
Ammoniak . . . . .	$NH_3$	17	0,6835	+ 131	113	—	—	0,232
Klor . . . . .	$Cl_2$	70	0,0688	+ 141	84	—	—	0,693
Svovlkulstof . . . .	$CS_2$	76	0,0331	+ 272	75	—	—	0,510
Salpeterundersyre	$N_2O_4$	92	9,9501-10	+ 171	—	0,66	65,3	—
Brom . . . . .	$Br_2$	160	9,7098-10	+ 302	—	1,18	87,0	—

Beregning for  $t \leq t_c$  af  $t =$  Funktionerne  $X$  og  $Y$  i  $\phi_t(v)$  saavel som af de til  $p = f$  svarende reelle Rumfang  $i$ ,  $m$  og  $s = T + i$ :

Maximumsrumfanget  $i$  ved Vædskeformen er bestemt ved (21); men Betingelsen for, at denne Formel kan anvendes i Praxis til Beregning af  $i$ , er at  $F$  og  $T$  ere (igjennem  $f$  og  $L$ ) bestemte med saa mange rigtige Cifre, at det i deres Differens ( $F - T$ ), i (21) betegnet ved  $\{F - T\}$ , tilbageblivende Antal af rigtige Cifre er  $\geq$  det Antal af Cifre, hvormed man ønsker at kunne angive den søgte Værdi af  $i$ .

Idet vi nu forudsætte  $i$  saavel som  $F$  og  $T$  bekendte, ville vi først udtrykke  $Y$  ved  $i$ ,  $F$  og  $T$  og derpaa  $X$  og  $m$  ved  $Y$ ,  $i$ ,  $F$  og  $T$ .

De søgte Relationer, der erholdes af (19) for  $v = i$  og  $v = s = T + i$  samt af den 1ste (20), blive for  $t \leq t_c$ :

$$\left. \begin{aligned} F \cdot Y &= -i(T+i) + \sqrt{i(F-T-i)(T+i)(F-i)} \\ X &= \frac{F-i}{i}(Y+i)^2 = \frac{F-T-i}{T+i}(Y+T+i)^2 \\ m &= F-T-2(Y+i) \\ s &= T+i \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (26)$$

Da der i disse Formler indgaaer saavel  $i$  som Differensen ( $F - T$ ), gjælder med Hensyn til deres praktiske Anvendelse det Samme, som foran er bemærket angaaende Anvendelsen af (21) til Beregning af  $i$ . Er  $i$  bekendt ved lagttagelser, og Unøjagtighederne af de, ved Hjælp af  $f$ ,  $\frac{df}{dt}$  og  $L$ , beregnede Værdier af  $F$  og  $T$  ikke ere større, end at disse i Forbindelse med  $i$  kunne anvendes i (21) til en tilstrækkelig nøjagtig Beregning

af  $\{F-T\}$ , saa maa denne Værdi indføres i det 2det af de 2 foranstaaende Udtryk for  $X$  i Stedet for  $(F-T)$ . Herved faas til Bestemmelsen af  $Y$  Ligningen

$$[FT + i(F-T - \{F-T\})](Y+i)^2 - 2iT[\{F-T\} - i](Y+i) - iT^2[\{F-T\} - i] = 0;$$

men heri vil  $i(F-T - \{F-T\}) : FT$ , naar ikkun de benyttede Værdier af  $F$  og  $T$  ere nogenlunde nøjagtige, være en overordentlig lille Størrelse (ved  $t = t_c$  ubestemt), saa at Ligningerne (26) for  $t \leq t_c$  antage Formen:

$$\left. \begin{aligned} Y+i &= S + \sqrt{S(S+T)}; S = \frac{i[\{F-T\} - i]}{F} \\ X &= \frac{F-i}{i}(Y+i)^2 = \frac{\{F-T\} - i}{T+i}(Y+i+T)^2 \\ m &= \{F-T\} - 2(Y+i) \\ s &= T+i \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (26)'$$

Af disse Formler erholdes da — ved Hjælp af de i IX, XIII og XIV (dette Afsnit) anførte Værdier af  $F$ ,  $T$  i og  $\{F-T\}$  — for Vandet:

$t$	$\log X$	$Y$	$m$	$t$	$\log X$	$Y$	$m$
0	7,4234	10,26	105,6	125	4,4298	4,957	24,16
25	6,6102	8,697	75,61	150	4,0446	4,351	18,64
50	5,9340	7,480	55,56	175	3,6972	3,809	14,40
75	5,3598	6,489	41,58	200	3,3853	3,349	11,24
100	4,8642	5,661	31,51	365	1,9479	1,812	3,625 = $v_c$

Det ses heraf blandt Andet, at, naar  $(t_c - t)$  ikke er en meget lille positiv Størrelse, vil  $m$  ligge meget nærmere ved  $i$  end ved  $s = T + i$ , saa at Forholdet  $(m - i) : (s - m)$  bliver meget lille og desto mindre, jo mindre  $t$  er; men heraf følger da atter — i Henhold til Betingelsen (d) i XI —, at samtidigt Forholdet  $(f - p') : (p'' - f)$ , hvori  $p'$  er Minimum og  $p''$  Maximum af  $f$ , maa være meget stort. Værdierne af  $Y$  vise, at denne Størrelse, der kun er en Brøkdelt af  $m$ , ved voxende Værdier af  $v$  snart taber sin Betydning.

Beregning for  $t \geq t_c$  af  $t =$  Funktionerne  $X$  og  $Y$  i  $\psi_t(v)$  saavel som af de til  $p = f$  svarende Rumfang, 1 reelt og 2 imaginære:

Naar Temperaturen overstiger den kritiske Temperatur  $t_c$ , maa Fordampningsvarmen  $L$ , som vi have givet Formen:  $L = (a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \dots) \sqrt{1 - t : t_c}$  blive imaginær af Formen:  $L = A \cdot \sqrt{-1}$ , hvori  $A$  er en reel Funktion af  $t$ , og sætter man nu  $J \cdot A : \left( \vartheta \cdot \frac{df}{dt} \right) = 2V$ , saa faaes ligeledes, ifølge (7),

$$T = 2V \cdot \sqrt{-1}$$



hvori  $V$  er en positiv reel Funktion af  $t$ . Da Vædskeformen ikke eksisterer, naar  $t$  er  $> t_c$ , maa ved saadanne Temperaturer Maximumsrumfanget  $i$  for Vædskeformen ophøre at have en reel Betydning;  $i$  maa derfor — ligesom  $T$  og  $s = T + i$  — blive imaginær, hvorfor vi sætte

$$\begin{aligned} i &= j - \frac{1}{2}T = j - V\sqrt{-1}, \\ \text{altsaa:} \quad s &= T + i = j + \frac{1}{2}T = j + V\sqrt{-1}, \end{aligned}$$

i hvilke Formler  $j$ , ligesom  $V$ , er en positiv reel Funktion af  $t$ .

Indsætter man disse Udtryk for  $T$  og  $i$  i Formlerne (21), den 1ste (26), og den 1ste og 2den (20) og bemærker, at den naturlige Logarithme:

$$\operatorname{tg} \frac{T+i}{i} = \operatorname{tg} \frac{j + V \cdot \sqrt{-1}}{j - V \cdot \sqrt{-1}} \text{ er } = 2\sqrt{-1} \cdot \operatorname{arc} \left( \operatorname{tg} = \frac{V}{j} \right),$$

saa faar man, i Stedet for (21) og (26), nedenstaaende for  $t \geq t_c$  gjældende Formler:

$$\left. \begin{aligned} V &= T:2\sqrt{-1} \\ \frac{F}{V} \cdot \operatorname{arc} \left( \operatorname{tg} = \frac{V}{j} \right) - 1 &= \sqrt{\frac{(F-j)^2 + V^2}{j^2 + V^2}} \\ F \cdot Y &= -(j^2 + V^2) + \sqrt{(j^2 + V^2)[(F-j)^2 + V^2]} \\ X &= (j + Y)(2F - Y - 3j) + V^2 \\ m &= F - 2(j + Y) \\ i &= j - V\sqrt{-1} \\ s &= T + i = j + V\sqrt{-1} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (27)$$

ved Hjælp af hvilke  $V$ ,  $j$ ,  $Y$ ,  $X$ ,  $m$ ,  $i$  og  $s$  efterhaanden kunne beregnes. Den af de 3 Rødder i  $\psi_i(v) = 1$  ved  $v = m$  betegnede Rod er altsaa reel ved alle Værdier af  $t$ .  $\operatorname{arc} \left( \operatorname{tg} = \frac{V}{j} \right)$  ligger kun i 1ste Kvadrant,  $\alpha$ : mellem 0 og  $\frac{\pi}{2}$ .

Til Værdier af  $t$ , der kun ere meget lidt  $> t_c$ , svare Værdier af  $V$ , der kun ere meget lidt  $> 0$ . For saadanne Temperaturer erhoides af den 2den (27) ved Udvikling efter Potenser af  $V$

$$j = \frac{1}{4}F - \frac{(11F - 15j)(F - j)^3 - 15j^4}{80(F - j)^2 \cdot F \cdot j^2} \cdot V^2 + \dots = \frac{1}{4}F - \frac{16}{15} \frac{V^2}{F} + \dots,$$

som for  $t = t_c$ ,  $T = 0$ ,  $V = 0$ ,  $F = F_c$ ,  $j = v_c$  giver Relationen (24) mellem  $v_c$  og  $F_c = K\vartheta_c : f_c$ .

Af den 2den (27) fremgaar, at Forholdet

$$\frac{F}{V} = \frac{K\vartheta}{f} \cdot \frac{T}{2\sqrt{-1}} = \frac{K\vartheta}{f} \cdot \frac{J \cdot L}{2\sqrt{-1} \cdot \vartheta \frac{df}{dt}} = 2K\vartheta^2 \cdot \frac{1}{f} \frac{df}{dt} \cdot J \frac{L}{\sqrt{-1}}$$

skal være positivt konstant og endeligt for  $t = \infty$ . Sættes nemlig  $j:V = a$ ,  $\text{arc} \left( \text{tg} = \frac{V}{j} \right) = \text{arc}(\cot = a) = a$  for  $t = \infty$ , saa giver den anden Ligning (27) for  $t = \infty$  dels  $F:V = 0$ , som dog ikke kan bruges, da derved  $m:V$  vilde blive  $< 0$ , dels

$$\frac{F}{V} = \frac{2[a - \frac{1}{2} \sin 2a]}{a^2 - \sin^2 a}$$

Heri kan  $a$  ikke være  $= 0$ ,  $a = \infty$ , da man derved vilde faa  $V:F = 0$ , som vilde give  $i:F = s:F = j:F$ ,  $\vartheta$ :  $i$  og  $s$  reelle.  $a$  kan altsaa kun have en endelig positiv Værdi eller være  $= 0$ . Af  $j:V = a = 0$  vilde man faa  $a = \frac{\pi}{2}$  og  $F:V = 4\pi:(\pi^2 - 4) = 1,274$ . Da  $F$  bliver  $= 0$  for  $t = \infty$ , maa ogsaa  $t = \infty$  gjøre  $V = 0$ ; men derved blive ogsaa, ifølge (27),  $Y = 0$ ,  $X = 0$  og  $m = 0$ , idet  $Y:V$ ,  $X:V^2$  og  $m:V$  erholde endelige positive Værdier for  $t = \infty$ . Heraf følger da atter, at  $X:F$  er  $= 0$  for  $t = \infty$ , saa at  $f \cdot \phi_t(v)$  ved endelige Værdier af  $v$ , altsaa ved  $v > \omega$ , reduceres til  $f \cdot \frac{F}{v} = \frac{K\vartheta}{v}$ ,  $\phi_t(v)$  til  $F:v = 0$  og  $\phi_t'(v)$  til  $F:v^2 = 0$ .

Formlerne (9) og (10)' for  $L$  og  $\frac{1}{f} \frac{df}{dt}$  tilfredsstille ikke Betingelsen: ( $F:V$  endelig for  $t = \infty$ ) og kunde jo heller ikke ventes at være brugelige ved Værdier af  $t$ , der meget overstige  $t_c = 365$ . Hvis aprioriske Former for  $\log f$  og  $L$  skulde tilfredsstille Betingelsen: ( $F:V$  endelig for  $t = \infty$ ), og man vilde for  $\log f$  beholde et med Formlen (10) overensstemmende Udtryk af Formen:

$$\log f = \frac{B}{C+t_0} - \frac{B}{C+t} + a(t-t_0)^4,$$

saa maatte man sætte:

$$L = (b_0 + b_1 t + \dots + b_4 t^4) \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{t}{t_c}\right)^2}$$

i Stedet for, at vi have sat

$$L = (a_0 + a_1 t + \dots + a_4 t^4) \cdot \sqrt{1 - \frac{t}{t_c}}$$

Naar  $t$  voxer fra  $t_c$  til  $\infty$ , aftager altsaa  $m$  fra  $\frac{1}{4} F_c$  til 0 og vil ved en vis Værdi for  $t$ , som vi ville betegne ved  $t'$ , hvortil svarer  $\omega = \omega'$ , blive  $= \omega'$ .

$$\begin{aligned}
&\text{Ved } t_c < t < t' \text{ er } \omega < m, \phi_t(\omega) > 1 \\
&» \quad t = t' \quad » \quad \omega' = m, \phi_t(\omega') = 1 \\
&» \quad t' < t \quad » \quad \omega > m, \phi_t(\omega) < 1 \\
&» \quad t = \infty \quad » \quad \omega > m, \phi_t(\omega) = 0.
\end{aligned}$$

Det bemærkes endvidere, at

$$\begin{aligned}
t_c < t < t', \quad v > m > \omega &\text{ giver } \phi_t(v) < 1 < \phi_t(\omega), \\
t_c < t < t', \quad m > v > \omega &» \quad 1 < \phi_t(v) < \phi_t(\omega), \\
t' < t < \infty, \quad v > \omega > m &» \quad \phi_t(v) < \phi_t(\omega) < 1,
\end{aligned}$$

samt at

$$t = \infty, v > \omega > m = 0 \text{ giver } \phi_t(\omega) = 0, \text{ men } \frac{\phi_t(\omega)}{\phi_t(v)} = \frac{v}{\omega}.$$

### XV.

#### Om Formen af den ubekjendte Funktion $\Psi$ i Tilstandsligningen (18). «Det ideale Tryk» $y$ . Grafisk Fremstilling af «den ideale» og den sande Isotherme.

Funktionen  $\Psi$  i Tilstandsligningen (18) skal — ifølge Betingelserne (a)' og (b)' i XIII — for  $t < t_c$  give  $\Psi(1) = 0$  og  $\Psi(0) = C_t$ , der er endelig eller  $= 0$ , og maa desuden, da  $\phi_t(\omega)$  ikke er uendelig, ifølge Betingelsen (c) i XI, blive  $\infty$  for  $v = \omega$  og imaginær for  $v < \omega$ .

Hvis Betingelsen  $\Psi(1) = 0$  for  $t < t_c$  skulde være opfyldt ved, at  $\Psi$  indeholdt Faktoren  $(\phi_t(v) - 1)$ , saa kunde denne Faktor kun forekomme i 1ste Potens, idet en Potens-exponent, der er  $\begin{matrix} > \\ < \end{matrix} 1$ , vilde for  $v = i$  enten give  $\frac{1}{f} \left( \frac{dp}{dv} \right)_t = \phi_t'(i)$ , hvilket vilde medføre en meget for lille Værdi for  $\frac{1}{k_t} = -v \left( \frac{dp}{dv} \right)_t$  ved  $v = i$  (se Bemærkningerne til (c) og Tabellen over  $\frac{1}{k_t}$  ved Vand i XI), eller give  $\left( \frac{dp}{dv} \right) = \infty$  for  $v = i$ , hvilket ogsaa strider mod Iagttagelserne af Vædskers Sammentrykkelighed.

Det vil dog af det Følgende fremgaa, at  $\Psi(\phi_t(m)) = \Psi(1)$  ikke kan være  $= 0$ , naar  $t$  nærmer sig til eller overstiger Værdien  $t'$ , ved hvilken  $m$  er  $= \omega'$ , idet den Værdi af  $v$ , som gjør  $\Psi$  til 0, altid maa være  $> \omega$ . I Stedet for Faktoren  $(\phi_t(v) - 1)$  i  $\Psi$  ville vi derfor sætte Faktoren  $(\phi_t(v) - 1 + \alpha)$ , hvori  $\alpha$  er en saadan positiv Funktion af  $t$ , at den for  $t \leq t_c$  kan betragtes som forsvindende eller sættes  $= 0$ ;  $\alpha$  voxer med  $t$  og naaer først ved  $t = \infty$  Værdien 1. Den numeriske Værdi af  $p - f \cdot \phi_t(v) = f \cdot \Psi(\phi_t(v)) \cdot \phi_t'(v)$  maa utvivlsomt aftage, naar  $t$  voxer, og det kan ogsaa antages, at  $\Psi$  maa forsvinde med  $\omega$ , som nærmest har nødvendiggjort, at  $\Psi$  indgaar i Tilstandsligningen (18).

Sættes derfor i Tilstandsligningen (18)

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{F}(\phi_t(v)) \cdot \phi_t^1(v) &= \Pi(\phi_t(v)) \cdot (1 - \phi_t(v) - \alpha) \cdot \phi_t'(v) \\ &= \Pi(\phi_t(v)) \cdot (-\phi_t'(v)) [\phi_t(v) - 1 + \alpha] \\ &= P \cdot [\phi_t(v) - 1 + \alpha], \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (28)$$

saa maa man have:

$\Pi(\phi_t(v)) \cdot \phi_t^1(v) : \phi_t(v)$  aftagende i numerisk Henseende til 0, naar  $v$  eller  $t$  voxer i det Uendelige, og  $= 0$  for  $\omega = 0$  eller  $\phi_t(\omega) = \infty$ ,

$\Pi(\phi_t(v < \omega))$  imaginær,

$\Pi(\phi_t(\omega)) = +\infty$ ,

$\Pi(\phi_t(v > \omega))$  endelig og  $> 0$ , hvilket dog først skal bevises,

$\Pi(\phi_t(\infty)) = \Pi(0)$  endelig og  $\geq 0$ .

Ved Antagelsen  $\Pi(\phi_t(v > \omega)) > 0$  bliver, naar  $v$  er  $> \omega$ ,  $P = \Pi(\phi_t(v))(-\phi_t'(v))$  altid  $> 0$ , saa at  $\mathcal{F}(\phi_t(v)) \cdot \phi_t^1(v)$  vil have samme Tegn (+ eller -) som  $[\phi_t(v) - 1 + \alpha]$ .

At  $\Pi(\phi_t(v > \omega))$  maa være endelig og  $> 0$ , vil formentligen fremgaa af følgende Betragtninger:

Hvis Minimumsrumfanget  $\omega$  ved Temperaturen  $t$  var  $= 0$ , vilde en saadan Modifikation af Stoffet, som vi ville kalde «det ideale Stof», have «den ideale Tilstandsligning»

$$\frac{y}{f} = \phi_t(v) = \frac{F}{v} - \frac{X}{(Y + v)^2} \dots \dots \dots (29)$$

hvori  $y$  er «det ideale Tryk», som fremkommer ved, at man i Tilstandsligningen (18) sætter  $\omega = 0$ .

Afsætter man nu i et retvinklet Koordinatsystem  $v$ 'erne som Abscisser og de tilsvarende Værdier af  $y = f \cdot \phi_t(v)$  som Ordinater, faar man en Kurve, som forestiller «den ideale Isotherme  $t$ », der har Koordinataxerne til Assymptoter og ved endelige positive Værdier af  $v$  kun har 2 Vendepunkter (svarende til  $(\frac{d^2 y}{dv^2})_t = 0$ ), 1 Minimumspunkt (svarende til  $(\frac{dy}{dv})_t = 0$ ) ved  $v = v'$  og  $y = y'$ , idet  $i < v' < m$ , og 1 Maximumspunkt (svarende til  $(\frac{dy}{dv})_t = 0$ ) ved  $v = v''$  og  $y = y''$ , idet  $m < v'' < s = T + i$ .

Det er da naturligt at antage, at den sande Isotherme, der, afsat i samme Koordinatsystem med  $v$ 'erne som Abscisser og de tilsvarende Værdier af  $p$ , bestemt ved

$$\left. \begin{aligned} \frac{p}{f} = \varphi_t(v) &= \frac{y}{f} + \Pi(\phi_t(v)) \cdot (1 - \phi_t(v) - \alpha) \phi_t'(v) \\ &= \frac{y}{f} + P \cdot [\phi_t(v) - 1 + \alpha] \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (30)$$

som Ordinater, skjærer (for  $t < t_c$ ,  $\alpha = 0$ ) en Parallel med Abscisseaxen i de samme Punkter

( $v = i, m, s$ ) som den ideale Isotherme og ligesom denne har Abscisseaxen til Asymptote, medens den anden Asymptote er (i Afstanden  $\omega$ ) parallel med den ideale Isothermes anden Asymptote, maa indenfor de samme Intervaller af  $v$  ( $\infty > v > s, s > v > m, m > v > i$ ) og indenfor det til den ideale Isothermes Interval ( $i > v > 0$ ) svarende Interval ( $i > v > \omega$ ) have lignende geometriske Egenskaber som den ideale Isotherme og ligesom denne kun have 2 Vendepunkter, 1 Maximums- og 1 Minimumspunkt; men i saa Fald kan der (ved  $t \leq t_c, a = 0$ ) ikke være andre Skæringer mellem de 2 Kurver end de, der, ifølge (30), faas for Rødderne af  $v$  i  $\phi_i(v) = 1$  og  $\phi_i'(v) = 0$ , saa at Funktionen  $\Pi(\phi_i(v))$  ikke kan skifte Tegn for  $v > \omega$ . Da ved  $t \leq t_c$  ( $\therefore a = 0$ ) og  $\omega < v < i$ , Faktorerne  $(1 - \phi_i(v))$  og  $\phi_i'(v)$  til  $\Pi(\phi_i(v))$  begge ere negative, medens  $p$  maa være  $> y$ , bliver altsaa  $\Pi(\phi_i(v > \omega))$  altid positiv reel.

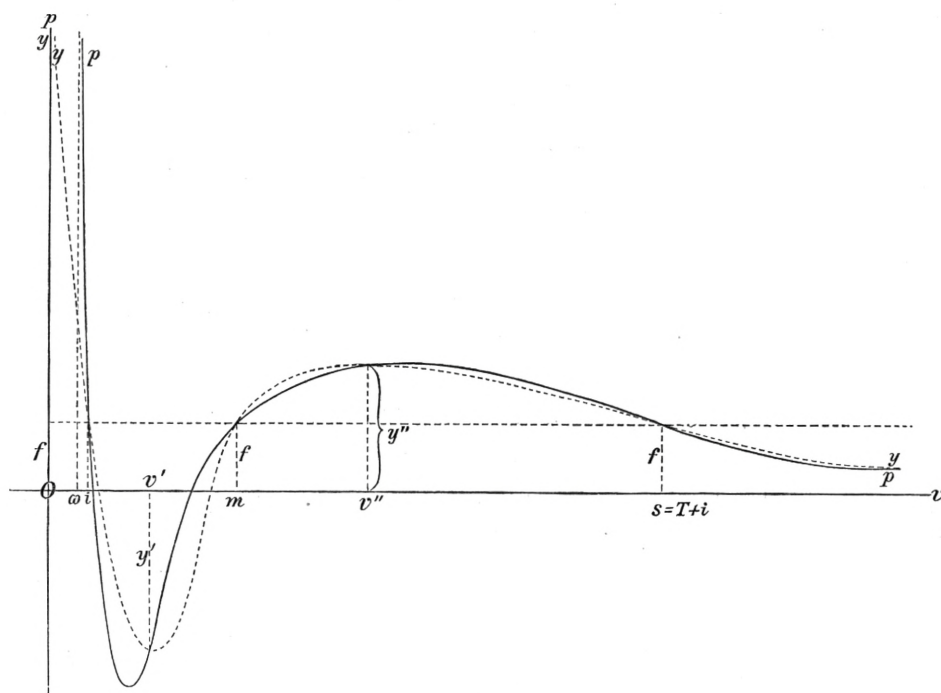


Fig. 5,

I Fig. 5 forestiller den punkterede, ved  $yy$  betegnede, Kurve den ideale Isotherme, hvis Ligning er  $y = f \cdot \phi_i(v)$ , og den fuldt optrukne, ved  $pp$  betegnede, Kurve den sande Isotherme, hvis Ligning er  $p = f \cdot \phi_i(v)$ , for  $t < t_c$ . De 2 Kurver skjære hinanden i 5 Punkter, hvis Abscissers Endepunkter (Ordinaters Fodpunkter) i Figuren ere betegnede ved de som Betegnelser for Abscissernes Størrelser anvendte Bogstaver, nemlig ved  $i, m$  og  $s = T + i$ , der ere  $v$ -Rødderne i Ligningerne:

$\frac{p}{f} = \frac{y}{f} = 1 = \phi_t(v)$ , samt ved  $v'$  og  $v''$ , der ere  $v$ -Rødderne i  $\frac{1}{f} \cdot \frac{dy}{dv} = \phi_t'(v) = 0$ , og svare henholdsvis til Minimum  $y'$  og Maximum  $y''$  af det ideale Tryk  $y$  og henholdsvis ere mindre og større end  $m$ . — De imellem de 2 Kurver liggende 4 Arealer med endelige Dimensioner ere to og to ligestore med modsatte Tegn, nemlig

$$-\int_i^{v'} (p-y) dv = +\int_{v'}^m (p-y) dv \quad \text{og} \quad -\int_m^{v''} (p-y) dv = +\int_{v''}^s (p-y) dv,$$

hvor  $(p-y)$  er bestemt ved (30) og væsentligen vil komme til at afhænge af den for  $v > \omega$  altid positivt reelle Værdi af  $II(\phi_t(v))$ ; men, hvorledes denne end er beskaffen, kan det anses for sikkert, at Værdierne af de 5 endelige numeriske Maxima (det sidste og mindste ved  $v > s$ ) af  $(p-y)$  ville aftage stærkt ved voxende Værdier af  $v$ ; ved  $v > s$  er  $(p-y) < 0$ .

Minimum af  $p$  vil i numerisk Henseende være desto større, jo mindre  $t$  er, eller aftage, naar  $t$  voxer, indtil det ved en vis Værdi af  $t$  bliver  $= 0$ , hvorved Isothermen kommer til at røre Abscisseaxen. Da man ikke kjender  $II$ , kan denne Værdi af  $t$  ikke i Almindelighed bestemmes; men, naar den ideale Isotherme skjærer Abscisseaxen, vil denne ogsaa skjæres af den sande Isotherme.

Dette finder Sted, naar Rødderne for  $v$  i

$$\frac{y}{f} = 0 = \phi_t(v)$$

ere reelle; men ifølge (29), ere Ligningens Rødder

$$v = \frac{1}{2} \left( \frac{X}{F} - 2Y \right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{X}{F} \left( \frac{X}{F} - 4Y \right)},$$

saa at den ideale Isotherme vil skjære, røre eller ikke skjære Abscisseaxen, eftersom

$$\frac{X}{F} - 4Y \text{ er } \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0 \quad \dots \dots \dots (31)$$

Venstre Side heraf skal under alle Omstændigheder være  $< 0$  for  $t = t_c$ ; man faar ogsaa af (25) for  $t = t_c$ :

$$\frac{X_c}{F_c} - 4Y_c = -\frac{5}{64} F_c,$$

eller — i Følge (14) — for Vandet ( $t = t_c = 365$ )

$$\frac{X_c}{F_c} - 4Y_c = -1,132.$$

Ligeledes faas for Vandet (se Tableauerne for  $F$  i IX og for  $X$  og  $Y$  i XIV saavel som de senere (i XVI) beregnede Værdier af disse Størrelser)

$$\begin{aligned}\frac{X}{F} - 4Y &= +4,00 \text{ for } t = 200, \\ &= +1,44 \text{ for } t = 250,\end{aligned}$$

saa at den Værdi af  $t$ , som gjør  $\left(\frac{X}{F} - 4Y\right) = 0$ , og ved hvilken den ideale Isotherme rører Abscisseaxen, sandsynligvis ved Vand vil falde omtrent midt imellem 250 og  $t_c = 365$ . Ved en Værdi af  $t$ , der ligger endnu noget nærmere ved  $t_c$ , rører den sande Isotherme Abscisseaxen; ved større Værdier af  $t$ , ligger Isothermen overalt over Abscisseaxen.

Naar  $t$  er  $= t_c$ , falde de 5 Skjæringspunkter mellem den ideale og den sande Isotherme sammen i eet, der bliver et Rørings- og Vendepunkt og har Abscissen  $m = v_c$  og Ordinaten  $y = f_c$ .

Da  $\Pi$  altid er  $> 0$ , og da, naar  $v$  er  $> s = T + i$  ved  $t < t_c$ , eller  $> v_c$  ved  $t = t_c$ , eller  $> m$  ved  $t > t_c$ ,  $\phi'_t(v) < 0$ , vil ved saadanne Værdier af  $v$  Faktoren  $P = \Pi(\phi_t(v)) \cdot (-\phi'_t(v))$  være  $> 0$ , saa at  $(p - y)$  vil have samme Fortegn (+ eller -) som  $\frac{p - y}{f \cdot P} = \phi_t(v) - 1 + \alpha$ , idet  $1 > \alpha \geq 0$ .

Da  $\phi_t(\infty)$  er  $= 0$ , maa, saaledes som det sees af Fig. 5, ved  $v = \infty$  det ideale Tryk  $y$  være større end det sande  $p$ , eller  $(p - y)$  være  $< 0$ ; men, da  $p$  skal være  $+\infty$  for  $v = \omega$ , hvortil, idet  $\phi'(\omega)$  er negativ, svarer  $fP = +\infty$ , maa man derimod altid have

$$\phi_t(\omega) - 1 + \alpha > 0 \dots\dots\dots (32)$$

Saalænge  $t$  er  $\leq t_c$ , ere Rødderne  $i$ ,  $m$  og  $s$ , eller  $v_c = i_c = m_c = s_c$  i  $\phi_t(v) = 1$  altid  $> \omega$ , altsaa  $\phi_t(\omega) > 1$ , hvorved Betingelsen (32) er opfyldt. Dette vil ligeledes være Tilfældet naar  $t$  er  $\geq t_c$ , men  $< t'$ , ved hvilken Værdi af  $t$ , den reelle Rod,  $m$  af  $v$  i  $\phi_t(v) = 1$  er  $= \omega$ , idet  $m$  for  $t < t'$  er  $> \omega$ , altsaa  $\phi_t(\omega) > \phi_t(m) = 1$ .

Er  $t = t'$ , bliver  $m = \omega'$ , og  $\phi_t(\omega') = 1$ , hvorved Betingelsen kun kan opfyldes, naar  $\alpha$  ved  $t = t'$  er  $> 0$  og har en positiv Værdi  $\frac{\alpha}{1 + \alpha}$ , der ikke kan være uendelig lille. Betegner man nemlig den Værdi af  $v$ , som ved  $t = t'$  giver Skjæring mellem den ideale og den sande Isotherme, eller som tilfredsstillter Ligningen  $\phi_t(v) - 1 + \alpha = 0$ , ved  $(\omega' + \Delta v)$ , saa er det klart, at  $\Delta v$  vel kan være en meget lille positiv Størrelse, men ikke uendeligt lille, eller  $= 0$ , hvilket altsaa heller ikke kan være Tilfældet med den tilsvarende Værdi af  $\alpha$ , som bliver  $\alpha : (1 + \alpha) = 1 - \phi_v(\omega' + \Delta v) = -\phi'_v(\omega') \cdot \Delta v + \dots$ , hvori  $\phi'_v(\omega')$  vel er en meget lille, men ikke uendeligt lille negativ Størrelse.

Er endelig  $t > t'$ , saa er  $m < \omega$ ,  $\phi_t(\omega) < 1$ , aftagende med voxende Værdier af  $t$  og bliver  $= 0$  ved  $t = \infty$  (se Slutningen af Afsnit XIV). Betingelsen (32) vil da være opfyldt ved Værdier af  $\alpha$ , der, mere eller mindre pludseligt, voxe fra  $\alpha : (1 + \alpha)$  til 1, naar  $t$  voxe fra  $t'$  til  $\infty$ . Faktoren  $(1 - \phi_t(v) - \alpha)$  i (30) er altsaa  $= 0$  for  $t = \infty$ , idet  $\phi_{t=\infty}(v)$  er  $= 0$ .

De foran anførte Betingelser, som  $\alpha$  skal tilfredsstillende, vilde f. Ex. være opfyldte ved

$$\alpha = \frac{\alpha}{(\psi_t(\omega))^n + \alpha}, \dots \dots \dots (33)$$

hvori  $n$  er et saa stort positivt Tal, at

$$\alpha : (\psi_{t_c}(\omega_c))^n$$

kan betragtes som forsvindende, hvorved altsaa ogsaa  $\alpha$  kan betragtes som værende  $= 0$  for  $t \leq t_c$ , idet  $\psi_t(\omega)$  voxer, naar  $t$  aftager.

I Afsnit XVI findes for Vand  $\omega_c = 0,87$  og  $\psi_{t_c}(\omega_c) = 4,34$ .

Faktoren  $[\psi_t(v) - 1 + \alpha]$  i (30) vilde ved (33) antage Formen:

$$\psi_t(v) - 1 + \alpha = \psi_t(v) - \frac{(\psi_t(\omega))^n}{(\psi_t(\omega))^n + \alpha},$$

der bliver  $= 0$  for  $t = \infty$ , idet saavel  $\psi_t(\omega)$  som  $\psi_t(v)$  ere  $= 0$ ,  $\alpha$  altsaa  $= 1$ , naar  $t$  er  $= \infty$ . Den for  $t = t'$ , foran ved  $\alpha : (1 + \alpha)$  betegnede Værdi af  $\alpha$  erhoides af (33), idet  $\psi_{t'}(\omega')$  er  $= 1$ .

Selv om Værdien  $\alpha_c$  af  $\alpha$  ved  $t = t_c$  ikke skulde kunne betragtes som forsvindende, saa vilde Relationen (24) mellem de kritiske Elementer dog ligefuldt vedblive at bestaa, eftersom  $\psi'_{t_c}(v_c)$  er  $= 0$ , saa at  $\psi_{t_c}(v_c) = 1$ , eller  $t = t_c$ ,  $v = v_c$ , ifølge (30) giver  $p = y = f_c$ , selv om  $\alpha_c$  ikke er forsvindende.

Da  $t = \infty$  skal gjøre  $II(\psi_t(v))$  endelig eller  $= 0$ ,  $(1 - \psi_t(v) - \alpha) = 0$  og  $\psi'_t(v) : \psi_t(v) = -1 : v$ , (se Afsnit XIV), bliver, ifølge (30),

$$P \cdot [\psi_t(v) - 1 + \alpha] : \frac{y}{f} = 0$$

saavel for  $t = \infty$  som for  $v = \infty$ , saa at Ligningen (2), eller

$$p = \frac{K\vartheta}{v}$$

er den Form, hvortil Tilstandsligningen nærmer sig, hvad enten  $t$  eller  $v$  voxer i det Uendelige.

Ihvorvel man jo ikke kan have nogen bestemt begrundet Formodning om Formen af Funktionen  $II$ , saa synes det dog, som om en Tilstandsligning af Formen:

$$\frac{p - y}{f} = \frac{p}{f} - \psi_t(v) = \beta \cdot \psi_t(\omega) \cdot \lg \left[ 1 - \left( \frac{\psi_t(v)}{\psi_t(\omega)} \right)^2 \right] \psi'_t(v) \cdot [\psi_t(v) - 1 + \alpha], \dots (34)$$

hvori  $\beta$  er en med  $t$  svagt varierende positiv Funktion af  $t$ , der ved  $t = \infty$  er endelig, vilde kunne tilfredsstillende ikke blot alle hidtil behandlede Betingelser, men ogsaa



de endnu resterende, nemlig dem, der ere opførte i Afsnit XIII som den 3die og 4de Klasse af numeriske Betingelser. — I den hypothetiske Formel (34) betyder  $\beta$  et Rumfang.

Ved  $t = \infty$  bliver  $\phi'_t(v) : \phi_t(v) = -\frac{1}{v}$ ,  $\phi_t(v) : \phi_t(\omega) = \omega : v$ , og begge Faktorerne i Produktet  $\phi_t(\omega) \cdot [\phi_t(v) - 1 + \alpha]$  blive  $= 0$ , saa at højre Side af (34) vil konvergere stærkt mod 0 ved voxende Værdier af  $t$ .

$$\omega = 0, \alpha : \phi_t(\omega) = \infty, \text{ giver ligeledes } p = f\phi_t(v) = y.$$

XVI.

**Om Muligheden af en Bestemmelse af Minimumsrumfanget  $\omega$  og af de andre ubekjendte Størrelser i en Tilstandsligning af Formen (34). Resultaternes Sammenligning med Iagttagelserne og Anvendelse i Praxis, hvor det i Reglen vil være tilstrækkeligt kun at tage Hensyn til det ideale Tryk  $y$ .**

Ihvorvel det kun er den 1ste af de i Begyndelsen af Afsnit XIV anførte 4, nærmere undersøgte Former for  $\phi_t(v)$ , der er befunden at kunne tilfredsstille alle Betingelser, saa synes det dog, som om den 2den af de der anførte Former, nemlig

$$\frac{F}{v - \omega} - \frac{X^*}{(Y^* + v - \omega)^2}$$

ved en ringe, overfor de sandsynlige Observationsfejl tilladelig Forandring i Værdierne for Fordampningsvarmen  $L$  (eller  $L_r$ ) og derved ogsaa i Værdierne for  $T$  (eller  $T_r$ ), —  $F$  ville vi lade forblive uforandret, altsaa ogsaa  $f$  og  $\frac{df}{dt}$  uforandrede —, vil ved de lavere Temperaturer — for Vandet ved Temperaturer indtil mindst  $50^\circ$  — kunne bringes i god Overensstemmelse med Betingelserne, saa at man sandsynligvis ved disse Temperaturer maa med tilstrækkelig Tilnærmelse kunne, i Lighed med Tilstandsligning (18) sætte

$$\left. \begin{aligned} \frac{p}{f} &= \xi_t(x) + \Xi(\xi_t(x)) \cdot \xi'_t(x), \\ \text{idet vi benytte Betegnelserne:} \\ \xi_t(x) &= \frac{F}{x} - \frac{X^*}{(Y^* + x)^2} \\ \text{og} \\ v - \omega &= x \\ i - \omega &= \iota \\ m - \omega &= \mu \\ s - \omega &= \varsigma = T^* + \iota \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (e)$$

Heri maa naturligvis  $\Xi$  være en anden Funktion af  $\xi_t(x)$  end  $\Psi$  i Tilstandsligning (18) var af  $\phi_t(x)$ , idet der er den væsentlige Forskjel mellem  $\phi_t(v)$  og  $\xi_t(x)$ , at  $-f \cdot \xi'_t(\iota)$  vil

kunne blive mange Gange større end  $-f \cdot \psi'_t(i)$ , da  $t:i = (i - \omega):i$  maa være en lille Størrelse, og der er derfor Intet til Hinder for, at  $-f \cdot \xi'_t(t)$  kan antage de store Værdier, som  $-\left(\frac{dp}{dv}\right)_t$  ifølge Observationerne skal have ved Vædskeformen, altsaa ogsaa for  $v = i$ , eller  $x = t$ . Vi ville derfor gjøre en Antagelse, hvorved Bestemmelsen af  $\omega$  muliggjøres, nemlig at  $\left(\frac{d \cdot \Xi(\xi(x)) \cdot \xi'(x)}{dx}\right)_t$  enten bliver  $= 0$ , eller kan betragtes som forsvindende for  $x = t$ , en Betingelse, der jo f. Ex. vilde være opfyldt ved, at der i  $\Xi(\xi(x))$  indgik en Faktor  $(\xi_t(x) - 1 + \alpha^*)^n$ , hvori  $\alpha^*$  er forsvindende for  $t \leq t_c$  og  $n$  et positivt helt Tal  $\geq 2$ . Derved erholdes for  $v = i$ ,  $x = t$ , af den 1ste (e)

$$\frac{1}{f} \left(\frac{dp}{dv}\right)_{t, v=i} = \xi'_t(t) = -\frac{F}{(i-\omega)^2} + \frac{2X^*}{(Y^*+t)^3} = -\frac{1}{fik_t},$$

idet vi, i Overensstemmelse med, hvad der i Afsnit XI er anført, sætte den observerede Sammentrykningskoefficient

$$k_t = -\frac{1}{i} \left(\frac{dp}{dv}\right)_{t, v=i}$$

Af

$$\frac{F}{(i-\omega)^2} = \frac{1}{fik_t} + \frac{2X^*}{(Y^*+t)^3},$$

eller

$$\frac{K\vartheta}{(i-\omega)^2} = \frac{1}{ik_t} + \frac{2fX^*}{(Y^*+t)^3}, \dots \dots \dots (f)$$

hvori det sidste Led er forholdsvis lille, kan ved Udeladelse af dette Led en foreløbig Værdi for  $\omega$  bestemmes og benyttes til Bestemmelsen af  $X^*$  og  $Y^*$ , hvornæst man ved Indsættelse af disses Værdier i (f) erholder en nøjagtigere Værdi for  $\omega$ .

Til den foreløbige Bestemmelse af  $\omega$  ville vi sætte

$$t = i - \omega = \frac{i}{c}, \quad \omega = \frac{c-1}{c} \cdot i,$$

hvorved man af (f) faaer

$$c = \sqrt{\frac{i}{k_t K\vartheta}} = \frac{i}{t} + \dots \dots \dots (g)$$

Heraf erhoides for Vandet ved Hjælp af Observationsværdierne for  $i$  (Afsnit XIII) og for  $k_t$  (Afsnit XI)

$t$	$k_t \cdot 10^6$	$c$
0°	50,3	4,00
25°	45,6	4,02
50°	44,1	3,95
100°	40,9	3,88

Værdien af  $c$  ved  $25^\circ$  er her aabenbart for stor i Forhold til Værdien af  $c$  ved  $0^\circ$ . Betragtes derfor denne sidste som forholdsvis rigtig, maa man ved  $t = 25$  erholde en noget for stor Værdi for  $\omega$ , saa at Værdien  $45,5 \cdot 10^{-6}$  for  $k_t$  ved  $t = 25$  maa antages at være noget for lille.

De Ligninger, der skulle tjene til Bestemmelsen af  $t$ -Funktionerne  $\iota$ ,  $\mu$ ,  $\varsigma$  =  $T^* + \iota$  og  $Y^*$  ere ganske de samme som dem, der have tjent til Bestemmelsen af  $i$ ,  $m$ ,  $s$  =  $T + i$ ,  $X$  og  $Y$ , nemlig (21) og (26)', kun med den Forskjel, at man overalt i disse Ligninger sætter:

$$\begin{array}{l} \{F - T^*\} \text{ i Stedet for } \{F - T\} \\ \iota \quad \text{ " " " } \quad i \\ \mu \quad \text{ " " " } \quad m \\ \varsigma \quad \text{ " " " } \quad s \\ Y^* \quad \text{ " " " } \quad Y \\ \text{og } X^* \quad \text{ " " " } \quad X. \end{array}$$

Betegner man den Værdi, som man — efter disse Indsættelser i (21) og (26)' — maa give  $L$ , for at (21) kan blive tilfredsstillet af (e), ved  $L^*$  og sætter

saa er

$$L^* = L + \Delta L,$$

og

$$T^* = T + \Delta T = T + \frac{T}{L} \cdot \Delta L + \dots$$

eller

$$\{F - T^*\} = \{F - T\} - \frac{F}{L} \cdot \Delta L,$$

$$\Delta L = \frac{L}{T} (\{F - T\} - \{F - T^*\}) \dots \dots \dots (h)$$

Vi ville da først finde  $\{F - T^*\}$  udtrykt ved  $\{F - T\}$  og  $c$ , bestemt ved (g), og derpaa af (h) beregne  $\Delta L$ . Saalænge (o: indtil den Temperaturgrænse, ved hvilken) Værdien af  $\Delta L$  ikke overskrider den, der kunde tilskrives sandsynlige Fejl paa  $L$ , eller tilsvarende sandsynlige Observationsfejl paa  $L_r$ , ville vi antage, at Tilstandsligningen (e), med den supponerede Beskaffenhed af Funktionen  $\Xi$ , kan anvendes med tilstrækkelig Nøjagtighed og tjene til Bestemmelsen af  $\omega$ .

Da det til denne Undersøgelse vil være tilstrækkeligt at finde gode Tilnærmelsesværdier for  $\{F - T^*\}$  saavel som for  $X^*$  og  $Y^*$ , der kun indgaa i (f) i et Led af forholdsvis ringe Værdi, og da der jo kun er Tale om lavere Temperaturer. vil man i Formlerne (21) og (26)' kunne sætte  $i:F = 0$ ,  $i:T = 0$ ,  $T:F = 1$  og i visse Tilfælde  $i:\{F - T\} = 0$ , idet der med Hensyn til Berettigelsen heraf for Vandets Vedkommende henvises til Tabetterne i IX og XIII over  $F$ ,  $T$ ,  $\{F - T\}$  og  $i$  saavel som til de foran beregnede Værdier af  $c$ .

Herved faaes af (21) og (g):

$$\begin{aligned} \frac{(\log e)^2}{i} \{F - T\} &= (\log e)^2 + (\log T - \log e - \log i)^2 + \dots, \\ \frac{(\log e)^2}{t} \{F - T^*\} &= \frac{c \cdot (\log e)^2}{i} \{F - T^*\} = (\log e)^2 + [(\log T - \log e - \log i) + \log c], \\ \frac{c (\log e)^2}{i} \{F - T^*\} &= \frac{(\log e)^2}{i} \{F - T\} + 2 \log c \cdot \log e \sqrt{\frac{\{F - T\}}{i}} - 1 + (\log c)^2, \\ c \{F - T^*\} &= \{F - T\} + 2 \frac{\log c}{\log e} \sqrt{i \{F - T\}} + \dots \dots \dots (i) \end{aligned}$$

hvoraf  $\{F - T^*\}$  kan beregnes, hvornæst  $Y^*$  og  $X^*$  erholdes af (26)', som i Forbindelse med (i) giver:

$$\begin{aligned} Y^* + t &= S^* + \sqrt{S^* \cdot T^*}, \text{ idet } S^* = \frac{t}{F} (\{F - T^*\} - t), \\ Y^* + t &= \sqrt{S^* \cdot T^*} + \dots = \sqrt{S^* \cdot T} + \dots = \sqrt{\frac{T}{F} \{F - T^*\}} + \dots, \\ Y^* + t &= \sqrt{\frac{i}{c} \{F - T^*\}} + \dots \dots \dots (j) \\ X^* &= \frac{F - t}{t} (Y^* + t)^2 = \frac{F \cdot c}{i} (Y^* + t)^2 + \dots, \\ X^* &= F \cdot \{F - T^*\} + \dots, f \cdot X^* = K\vartheta \{F - T^*\} + \dots \dots \dots (k) \end{aligned}$$

Af (f), (j) og (k) erholdes da endeligen  $\omega$  bestemt ved

$$\omega = i - \sqrt{ik_i K\vartheta \left[ 1 - 2 \sqrt{\frac{i}{c \{F - T^*\}}} \right]} \dots \dots \dots (l)$$

i Forbindelse med (g) og (i), forsaavidt  $\Delta L$ , bestemt ved (h) og (i), erholder en tilstrækkelig lille Værdi. Til Besvarelsen af dette sidste Spørgsmaal finder man da, at for Vandets Vedkommende Formlerne (i) og (h) give:

$t$	$\{F - T^*\}$	$\Delta L$
0	39,9	+ 0,252
25	30,4	+ 0,878
50	24,3	+ 2,30
100	16,4	+ 9,25
150	11,6	+ 23,4
200	8,61	+ 43,6

idet den foran fundne Værdi for  $c$  ved  $t = 100$  er bleven benyttet ogsaa ved de højere Temperaturer. Allerede den Omstændighed, at de Korrektioner  $\Delta L$ , man maatte give  $L$ , der ved Temperaturer under  $125^\circ$  paa det Nærmeste falder sammen med  $L_r$  (ved  $t = 150$  er derimod  $L - L_r = -5$  ved  $t = 200^\circ$  er  $L - L_r = -10$ ), for at (e) som Tilstandsligning skulde kunne bringes i Overensstemmelse med Betingelserne, alle ere  $> 0$ , viser, at (e) ikke kan være nogen rigtig Tilstandsligning, og dette fremgaar især af de store Værdier, som  $\Delta L$  antager ved  $t > 100^\circ$ , idet de langt overstige de Fejl, som kunne tænkes at hvile paa Bestemmelserne af saavel  $L$  som  $L_r$ . Derimod kunne Værdierne af  $\Delta L$  ved  $t = 0$  og  $t = 25$  betragtes som betydningsløse overfor rimelige Observationsfejl paa  $L_r$ , eller Fejl paa  $L$ ; Værdien 2,30 af  $\Delta L$  ved  $t = 50$  staaer vel omtrent ved Grænsen for disse.

Vi ville derfor antage, at (e) overhovedet kan anvendes med Tilnærmelse som Tilstandsligning ved lavere Temperaturer, der for Vandets Vedkommende maa i det Mindste kunne naa op til  $50^\circ$ .

Beregning af  $\omega$  ved Formlen (l) giver for Vandet

$t$	$\omega$
0	0,7706
25	0,7773
50	0,7835
100	0,8109

men af disse Værdier for  $\omega$  er — efter hvad der foran er anført — den for  $t = 25$  maaske lidt for stor, og den for  $t = 100$  mindre paalidelig.

Det synes herefter, som om  $\omega$  maa voxe med Temperaturen, sandsynligvis — som i Afsnit XI bemærket — mod en endelig Grændse. Vi skulle senere søge at bestemme denne Grænseværdi.

Det skal derefter paavises, at en Tilstandsligning af Formen (34), hvori  $\beta$  er en med  $t$  svagt varierende positiv Størrelse, kan bringes i god Overensstemmelse med de fundne Bestemmelser af  $\omega$ . Da  $\alpha$  ved  $t \leq t_c$  er forsvindende, faaes for  $v = i$  ved Differentiation af (34)

$$\frac{1}{f} \left( \frac{dp}{dv} \right)_{t, v=i} = -\frac{1}{f i k_t} = \psi_i'(i) + \beta \cdot \psi_i(\omega) \cdot \lg \left[ 1 - \left( \frac{1}{\psi_i(\omega)} \right)^2 \right] (\psi_i'(i))^2,$$

eller, da  $1 : (\psi_i(\omega))^2$  her er en meget lille Størrelse, saa at  $\lg \left[ 1 - \left( \frac{1}{\psi_i(\omega)} \right)^2 \right]$  kan sættes

$$= -\frac{1}{(\psi_i(\omega))^2},$$

$$\text{idet } \left. \begin{aligned} f \cdot \phi_t(\omega) &= \frac{-\varepsilon \cdot f \cdot \phi_t'(\dot{i})}{1-\varepsilon} \cdot \beta, \\ \varepsilon &= -f k_t \phi_t'(\dot{i}) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (m)$$

Naar man nu for  $t = 0$ ,  $t = 25$  og  $t = 50$  med de foran anførte tilsvarende Værdier for Vand af  $k_t$  og  $\omega$  beregner  $f \cdot \phi_t'(\dot{i})$ ,  $\varepsilon$  og  $f \cdot \phi_t(\omega)$ , saa finder man af den 1ste (m)  $\beta = 5,712$  for  $t = 0$ ,  $\beta = 5,928$  for  $t = 25$  og  $\beta = 6,099$  for  $t = 50$ , hvorfra sluttes at  $\beta$  maa kunne sættes  $= A \cdot \gamma$ , hvori  $A$  er en Konstant og  $\gamma$  en Funktion af  $t$ , der voxer svagt med  $t$ , eller en Funktion af en eller flere af de altid reelle Størrelser  $F$ ,  $T + 2i$ ,  $X$ ,  $Y$  og  $m$ , hvis Værdier tidligere ere beregnede for Vandet ved Værdierne 0, 25, 50, . . . 200, 365 af  $t$ . Ved en nærmere Undersøgelse heraf viser det sig da, at man kan sætte

$$\beta = A \cdot \left(\frac{Y}{m}\right)^{\frac{1}{2}} = 9,116 \left(\frac{Y}{m}\right)^{\frac{1}{2}};$$

thi, naar man indsætter de heraf for  $t = 0$ ,  $t = 25$ ,  $t = 50$  og  $t = 100$  beregnede Værdier af  $\beta$  eller af  $\log \beta$ , der henholdsvis blive 0,7573, 0,7720, 0,7856 og 0,8107, i (m) og derpaa beregner  $\omega$  af (m) eller af

$$\frac{K\vartheta}{\omega} = \frac{-\varepsilon f \phi_t'(\dot{i})}{1-\varepsilon} \cdot \beta + \frac{fX}{(Y+\omega)^2},$$

idet man i det sidste Led paa højre Side, nemlig  $f \cdot X : (Y + \omega)^2$ , som er af en forholdsvis ringe Størrelse, indsætter de foran fundne Værdier af  $\omega$ , saa finder man:

$t$	$\omega$
0	0,7707
25	0,7776
50	0,7836
100	0,8162

hvilke Værdier for  $\omega$  ved  $t = 0$ ,  $t = 25$  og  $t = 50$  stemme saa godt som fuldstændigt med de tilsvarende ved Hjælp af den approximative Tilstandsligning (e) foran fundne Værdier 0,7706, 0,7773 og 0,7835 og endogsaa ved  $t = 100$  give en saare ringe Afgivelse fra den tilsvarende — ligeledes ved Hjælp af (e) — fundne mindre paalidelige Værdi 0,8109 af  $\omega$ . Den herved erholdte Værdi af  $\omega$  for  $t = 25$  er dog — efter hvad der foran er bemærket ved Værdierne af  $c$  — maaske ogsaa her noget for stor.

Herefter skulde altsaa, idet  $\frac{9,116}{\log e}$  er  $= 20,99 = 21 - \dots$ , Tilstandsligningen kunne — i hvert Fald for Vand — have Formen:

$$\frac{p-y}{f} = \frac{p}{f} - \phi_t(v) = 21 \cdot \left(\frac{Y}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \phi_t(\omega) \cdot \log \left[ 1 - \left(\frac{\phi_t(v)}{\phi_t(\omega)}\right)^2 \right] \cdot \phi_t'(v) [\phi_t(v) - 1 + a] = Z_t(v), \quad (34')$$

og man vilde da kun, naar  $f$  og  $L$  — og dermed  $F, T, X, Y$  og  $m$  — betragtes som bekendte, behøve at kjende  $\omega$  for at have  $p$  fuldstændigt bestemt ved enhver Værdi af  $v$  og af  $t \leq t_c$ . Kjendtes ogsaa  $a$  (se Formel (33)), vilde  $p$  være bestemt ogsaa ved Temperaturer, der ere  $> t_c$ .

Ifølge Bemærkningerne i XIV til (27) er ved alle Stoffer Forholdet  $Y:m$  endeligt ved  $t = \infty$ , idet  $V, F, Y, X, m$  og  $X:V$  tilligemed  $X:F$  alle ere 0, men derimod Forholdene  $F:V, Y:V, m:V$  og  $X:V^2$  alle endelige, hvad enten  $j:V$  er  $= a$  (endelig), eller  $= 0$ . I sidste Tilfælde, der er det sandsynligste, blive Værdierne af de fornævnte 5 Forhold henholdsvis: 1,274, 0,4866, 0,301 og 2,003. Forholdet  $Y:m$  ved  $t = \infty$  bliver da  $= 0,487:0,301 = 1,617$  og  $(Y:m)^{\frac{1}{2}} = 1,10$ . Ved  $t = t_c$  er  $Y:m = Y_c:v_c = \frac{1}{2}$ ,  $(Y:m)^{\frac{1}{2}} = 0,873$ .

Der staar alsa — bortset fra  $a$  — endnu kun tilbage at forsøge en Bestemmelse af  $\omega$  som Funktion af  $t$ . Den simpleste Funktion, der tilfredsstiller de i Afsnit XI anførte sandsynlige Egenskaber ved  $\omega$ , vilde være:

$$\log(A - \omega) = B - (t - t_0)^2 \cdot C, \dots \dots \dots (n)$$

hvor  $A, B$  og  $C$  ere konstante for det samme Stof, og  $t_0$  den Temperatur, der giver Minimum af  $i$ .

Ved Vand maa  $t_0$  antages at være  $= 4$ , idet der ved denne Temperatur for det samme Tryk er observeret det mindste Rumfang  $v$ , hvortil vi have forudsat at svare Minimum af  $i$  og Minimum af  $\omega$ .

For Vandet finder man da, ved Hjælp af de sidst anførte Værdier af  $\omega$  ved  $t = 0$ ,  $t = 50$  og  $t = 100$ , Formlen:

$$\log(0,8699 - \omega) = (8,9974 - 10) - (t - 4)^2 \cdot 29 \cdot 10^{-6}, \dots \dots \dots (n)'$$

som giver

$t$	$\omega$	$t$	$\omega$
0	0,7706	125	0,8325
4	0,7705	150	0,8460
25	0,7734	175	0,8558
50	0,7836	200	0,8623
75	0,7989	250	0,8682
100	0,8162	365	0,8699
		$\infty$	0,8699

hvorefter Minimum og Maximum af  $\omega$  ved Vand alsa skulde være henholdsvis 0,77 og 0,87. Ved  $t = 25$  faaes  $\omega = 0,7734$  i Stedet for den af (34)' erholdte Værdi 0,7766; men, da Forskjellen kun er ringe, og, da der — som foran anført — er Grund til at

antage, at den sidste Værdi af  $\omega$  er noget for stor, maa den i  $(n)'$  indeholdte Bestemmelse af Konstanterne  $A$ ,  $B$  og  $C$  betragtes som tilfredsstillende, saa at der navnlig ikke skjønnes at være Anledning til en Ombestemmelse af disse Konstanter som Elementer i en Udjevning, der skulde gjøre Summen af Kvadraterne paa Differenserne mellem Værdierne af  $\omega$  (de af  $(34)'$  og de af  $(n)$  erholdte) til et Minimum.

Ved Tilstandsligningen  $(34)'$  i Forbindelse med  $(n)'$  og de tidligere Formler, kan man nu for Vandets Vedkommende for enhver Værdi af  $t$  beregne enten  $p$ , naar  $v$  er given, eller  $v$ , naar  $p$  er given, og der kunde da være Grund til at undersøge, hvorledes Formlerne stemme med Iagttagelserne. De af disse, der ere anstillede for Vædskeformen (Værdierne af  $i$  og  $k_i$ ) eller for den kritiske Tilstand, ere allerede benyttede til Formlernes Dannelse. Der bliver derfor kun tilbage de Iagttagelser, der have været anstillede ved Dampformen, og disse have for Vandets Vedkommende næsten udelukkende gaaet ud paa ved 1 Atmosfæres Tryk ( $p = 1$ ) at bestemme  $\varphi$ : Vanddampenes Vægtfylde i Forhold til den atmosfæriske Lufts Vægtfylde ved samme Tryk ( $p = 1$ ) og Temperatur  $t$ , idet den atmosfæriske Luft er antagen — hvad der i Virkeligheden ikke er nøjagtigt — at have Tilstandsligningen (2), eller

$$pv = K_0 \vartheta,$$

hvori (se Afsnit I)  $K_0$  er  $= \frac{1}{0,00129278 \cdot 273}$ , eller  $\log K_0 = 0,4523128$

Vanddampenes relative Vægtfylde  $\varphi$  er da bestemt ved

$$\varphi = \frac{K_0 \vartheta}{p} : v, \dots \dots \dots (o)'$$

hvori  $v$  er Vanddampenes Rumfang, bestemt ved  $(34)'$ , for Trykket  $p$  og Temperaturen  $t$ .

Naar for højre Side af  $(34)'$  benyttes den forkortede Betegnelse  $Z_i(v)$ , bliver  $v$  bestemt ved

$$pv = K\vartheta - v \cdot \frac{fX}{(Y+v)^2} + v \cdot f \cdot Z_i(v), \dots \dots \dots (o)$$

hvori man i de to sidste, forholdsvis smaa ( $\vartheta$ : naar Temperaturen ikke er for høj) Led kan i Stedet for  $v$  indsætte en approximativ Værdi for  $v$ , hvortil — i alt Fald som første Tilnærmelse — kan anvendes  $v = \frac{K\vartheta}{p}$ .

Omstaaende Iagttagelser af Vanddampenes Rumfang  $v$  eller relative Vægtfylde  $\varphi$  ere alle anstillede ved 1 Atmosfæres Tryk ( $p = 1$ ). Observators Navn er anført over Observationsrækken.



Hirn (Rühlmann S. 697)		Cahours (Christiansen S. 157)		Horstmann (Rühlmann S. 697)	
$t$	$\frac{1}{10}v$	$t$	$\varphi$	$t$	$\varphi$
100	165	107	0,645	100	0,667
118,5	174	150	0,6198	110	0,648
141	185	200	0,6192	120	0,640
148,5	187	250	0,6182	130	0,633
162	193			140	0,628
200	208			150	0,625
205	214			200	0,625
246,5	229				

For at kunne sammenligne disse Observationer indbyrdes og med de Bestemmelser for  $v$  og  $\varphi$ , som Formlerne (o) og (o)' give, har jeg ved Interpolation henført dem alle til Temperaturerne  $t = 100$ ,  $t = 125$ ,  $t = 150$ ,  $t = 175$ ,  $t = 200$  og  $t = 250$ , for Horstmanns Observationers Vedkommende dog kun til  $t = 200$ . Rækken af Cahours og Horstmanns Bestemmelser af  $\varphi$  frembyder hver for sig en regelmæssig Gang, sandsynligvis som Følge af en forudgaaende Udjevning af de observerede Værdier for  $\varphi$ . Interpolationen har derfor for deres Vedkommende kunnet foretages paa sædvanlig Maade. Anderledes forholder det sig med Hirns Bestemmelser, der øjensynligen ere de oprindelige, ikke udjevnede Observationsværdier, idet de give en stor Uregelmæssighed i Gangen af de ved dem bestemte Værdier af  $\varphi$  og derved slaaende vise, hvor ringe Nøjagtighed der i det Hele kan tillægges den Slags Observationer. Ved Interpolationen mellem Hirns Observationer har jeg derfor ved Siden af den sædvanlige Interpolationsmethode maattet benytte Formlen  $v = C_t \cdot \vartheta$ , hvori  $C_t$  bestemmes ved Observationerne. Ved Interpolation mellem Værdierne af  $C_t$  kunne da de søgte Interpolationsværdier  $v = C_t \vartheta$  bestemmes.

Til Beregningen af  $v$  for  $t = 250$  af Formlen (o) bliver det nødvendigt først at bestemme  $t$ -Funktionerne i  $\varphi_t(v)$  ved denne Temperatur, hvilket ikke hidtil er sket, fordi de som Værdier benyttede Observationer af  $v$  eller  $i$  kun gaa indtil for  $t = 200$ .

Ved Hjælp af Formlerne (10) og (9) erholder man for  $t = 250$

$$F = 59,968, T = 44,799, F - T = 15,169.$$

Til Beregning af  $\{F - T\}$  ved (21) maatte man kjende  $i$ , der jo tilnærmelsesvis kan bestemmes ved den i XIII anførte Række af Værdier af  $i$  for  $t = 0, 25, \dots, 175, 200$ . Af disse erholder man som sandsynlig Værdi  $i = 1,285$  for  $t = 250$  og finder derved  $\{F - T\} = 15,80$ , som giver en ret god Overensstemmelse med den foran fundne Værdi  $15,169 = (F - T)$ . Ved at tage en mindre Værdi for  $i$  vilde man naturligvis kunne

have bragt en fuldstændig, men vistnok temmelig illusorisk Overensstemmelse til Veje. Med de foran anførte Værdier for  $F$ ,  $T$  og  $\{F - T\}$  finder man derpaa af (26)' for  $t = 250$

$$\log fX = 4,4748, Y = 2,770, m = 7,69.$$

Ved den Beregning, der derefter maa foretages for af (o) at bestemme  $v$  for  $p = 1$  og  $t = 100, 125, 150, 175, 200$  og  $250$ , viser det sig, at det sidste Led:  $vfZ_t(v)$  i højre Side af (o) bliver næsten fuldstændigt forsvindende overfor det næstsidste Led, som atter i numerisk Henseende er mindre end (men ikke forsvindende overfor) det første Led  $K\vartheta$  paa højre Side. At Leddet  $vfZ_t(v)$  bliver saa forsvindende, ligger fornemmeligen i, at Faktoren  $\log [1 - (\phi_t(v) : \phi_t(\omega))^2]$  i  $Z_t(v)$  bliver en saa overordentlig lille Størrelse. Forholdet  $\phi_t(v) : \phi_t(\omega)$  faaer nemlig for alle Værdierne af  $t$ , fra 100 til 250, paa det Nærmeste Værdien  $5 \cdot 10^{-4}$ , som, idet  $.21 \cdot (Y : m)^{\frac{1}{2}}$  voxer til 17,11 ved  $t = 250$ , giver  $84 : 10^{-7}$  som numerisk Maximum for Faktoren  $.21 \cdot (Y : m)^{\frac{1}{2}} \cdot \log [1 - (\phi_t(v) : \phi_t(\omega))^2]$  i  $Z_t v$ .

For Værdierne af  $t$  fra 125 til 250 varierer  $\phi_t(\omega)$  fra 851,7 til 52,82,  $f\phi_t'(v)$  fra  $-5,309 \cdot 10^{-6}$  til  $-4,150 \cdot 10^{-6}$ ,  $[\phi_t(v) - 1 + a] = [\phi_t(v) - 1]$  fra  $-0,5715$  til  $-0,9750$ . Det numeriske Maximum af Leddet  $v \cdot f \cdot Z_t(v)$  i (o) faas for Værdier af  $t$  fra 100 til 250 ved  $t = 125$ , som giver  $v \cdot f \cdot Z_t(v) = -0,003817$ , der er forsvindende i Sammenligning med de 2 andre Led i højre Side af (o). Maximum af  $-(p - y)$  og af  $-(p - y) : y$  faas begge ved  $t = 125$ , idet man faar Maximum af

$$\text{og af } \left. \begin{array}{l} -(p - y) = f \cdot Z_t(v) = 2 \cdot 10^{-6} \\ -(p - y) : y = Z_t(v) : \phi_t(v) = 2 \cdot 10^{-6} \end{array} \right\}$$

Det sande Tryk  $p$  kan altsaa her betragtes som sammenfaldende med det ideale Tryk  $y = f \cdot \phi_t(v)$ , og en nærmere Undersøgelse vil vise, at man overhovedet ved Dampformen, naar ikke Tætheden er overordentlig stor ( $(v - \omega)$  meget lille), kan betragte  $p$  som sammenfaldende med  $y$ .

Resultatet af Beregningen er fremstillet i nedenstaaende Tableau:

Vanddampenes relative Vægtfylde  $\varphi$  og Rumfang  $v$  ved 1 Atmosfæres Tryk ( $p = 1$ ).

$t$	$\varphi$				Efter Formel (o):
	efter Hirn	efter Cahours	efter Horstmann	efter Formel (o)	$v = \frac{1}{p} K\vartheta - \frac{v}{p} \frac{fx}{(Y + v)^2}$
100	0,6400	0,6513	0,667	0,6383	1655,6 = 1699,4 - 43,8
125	0,6364	0,6372	0,636	0,6339	1779 = 1813 - 34,4
150	0,6387	0,6198	0,625	0,6304	1901 = 1928 - 27,3
175	0,6397	0,6196	0,625	0,6284	2020 = 2042 - 21,7
200	0,6443	0,6192	0,625	0,6272	2137 = 2155 - 17,5
250	0,6430	0,6182	—	0,6253	2370 = 2383 - 12,6
$\infty$	—	—	—	0,6219	$\infty = \infty - 0$

Rigtigheden af de foran gjorte Bemærkninger med Hensyn til Beskaffenheden af Observationerne fremgaar klart af denne Oversigt, der viser en stor Uregelmæssighed (svarende til Observationernes Nøjagtighed) ved Hirns Observationer, hvor f. Ex.  $\varphi$  for  $t = 200$  og  $t = 250$  endogsaa er større end  $\varphi$  for  $t = 100$ , og en ligesaa paafaldende Regelmæssighed ved Cahours og Horstmanns Observationer. Der kan ikke være Tvivl om, at Bestemmelsen efter Formlerne  $(o)$  og  $(o)'$  af  $v$  og  $\varphi$  ved  $t = 100$ , hvor  $v$  er de mættede Dampes Rumfang ( $T + i = s$ ), er særligt nøjagtig—Fejlen paa  $\log T$  er  $< 4 \cdot 10^{-4}$ —, og hermed stemmer jo ogsaa Hirns Observation særdeles godt; Cahours og Horstmanns Værdier af  $\varphi$  ved denne Temperatur ere derfor sikkert lidt for store. Ved de øvrige Temperaturer er der i det Hele en meget god Overensstemmelse, saa god, som det paa nogen Maade kunde ventes, mellem paa den ene Side Cahours og Horstmanns Bestemmelser af  $\varphi$  og paa den anden Side Formlernes Bestemmelse af  $\varphi$ ; dog ere de første (især Cahours) fra  $t = 150$  til  $t = 200$  eller 250 gennemgaaende lidt mindre end Formlernes Bestemmelse, der ikke er langt fra at være Middeltallet af alle 3 Observationsrække's tilsvarende Værdier af  $\varphi$ .

Tilstandsligningen nærmer sig jo, saavel naar  $t$ , som naar  $v$  voxer i det Uendelige, til Formen:  $pv = K\vartheta$ , der giver

$$\varphi = 0,6219$$

Observationerne bekræfte dette saavel for de voxende Rumfangs som for de voxende Temperaturers Vedkommende, idet Middeltallet af dem for  $t = 200$ ,  $v = 2137$  giver  $\varphi = 0,629$  (Middeltallet af Cahours og Horstmanns er  $\varphi = 0,622$ ; Formlerne  $(o)$  og  $(o)'$  giver  $\varphi = 0,627$  for  $t = 200$ ), og der af Cahours og Horstmanns Observationer følger, at  $\varphi$  maa vedblive at aftage, om end meget svagt, ved voxende Rumfang og Temperaturer. — En Bekræftelse ved Observationer paa, at  $\varphi$  ogsaa ved lavere Temperaturer maa ved voxende Værdier af  $v$ , for  $v = \infty$ , (ifølge Avogadros Lov og den deraf følgende Værdi for  $K$ ) antage Værdien 0,6219, haves ved en af Regnault, ifølge Observationer (Christiansen, S. 157), given Bestemmelse af Vanddampenes relative Vægtfylde  $\varphi$  ved en lav Temperatur og en meget stor Værdi af  $v$ . Han fandt nemlig

$$\varphi = 0,621 \text{ for } t = 50 \text{ og } p = 36:760 = 0,04737,$$

medens Formlerne  $(o)$  og  $(o)'$  for de samme Værdier af  $t$  og  $p$  give

$$v = 31070 - 7,1 \text{ og } \varphi = 0,6220.$$

Det er jo ganske vist højst usandsynligt, at Funktionen

$$\frac{p-y}{f} = \frac{p}{f} - \phi_t(v),$$

som, efter hvad der i XI er udviklet, maa være i Besiddelse af flere ubekjendte Egenskaber, skulde kunne være sammenfaldende med den Funktion, som vi i  $(34)'$  have betegnet ved

$$Z_t(v);$$

men jeg anser det, ifølge det Foregaaende, for utvivlsomt, at den sande Funktion  $\left(\frac{p}{f} - \phi_t(v)\right)$  er ligesom  $Z_t(v)$  forsvindende overfor Værdien af  $\phi_t(v)$  ved Dampformen, naar dennes Tæthed ikke er meget stor ( $(v - \omega)$  meget lille) i Forhold til Temperaturen. Jo højere Temperaturen er, desto større vil Tætheden kunne være, idet  $Z_t(v)$  aftager med voxende Værdier af  $t$  saavel som af  $v$ .

Af den Maade, hvorpaa  $Z_t(v)$  er dannet (ved andre Vædsker end Vand maa  $Z_t(v)$  kunne dannes paa samme Maade som ved Vand), følger, at  $Z_t(v)$  ved Værdier af  $v$ , der grænse op til  $i$ , maa med tilstrækkelig Tilnærmelse (for Vandets Vedkommende i hvert Fald ved  $t \leq 100$ ) kunne træde i Stedet for den sande Funktion  $\left(\frac{p}{f} - \phi_t(v)\right)$ .

Begge disse Egenskaber ved  $Z_t(v)$  kunne udtrykkes mere bestemt saaledes:

$$\text{For } t \leq t_c \text{ er } \frac{p}{f} - \phi_t(v) = Z_t(v) = 0 \text{ eller forsvindende ved } (i - dv) \leq v \leq (i + dv), \\ \text{og ved } v \geq s = T + i,$$

for  $t > t_c$  er  $\frac{p}{f} - \phi(v) = 0$  eller forsvindende for  $v \geq$  Roden  $\rho$  i Ligningen  $\phi_t(\rho) - 1 + \alpha = 0$ , idet  $\alpha$  (Formel (33)) varierer fra 0 til 1 (ved  $t = \infty$ ),  $\rho$  fra  $v_c$  til  $\omega$ .

De to sidste Sætninger, der begge angaa Dampformen, kunne ogsaa, idet det, naar det skal være tilstrækkeligt at tage Hensyn til det ideale Tryk  $y = f \cdot \phi_t(v)$ , mindre kommer an paa, at den absolute Værdi  $(p - y)$  af den bortkastede Del af Trykket  $p$  er lille, end paa, at Forholdet  $(p - y):y$  kan betragtes som forsvindende, udtrykkes saaledes:

Forholdet  $\frac{p - y}{y}$  kan ved Dampformen i Reglen betragtes som forsvindende, naar ved  $t \leq t_c$  Rumfanget  $v$  er  $\geq s$  (de mættede Dampes Rumfang ved Temperatur  $t$ ) altsaa, naar  $p$  er  $\leq f$ , og naar ved  $t \geq t_c$  Rumfanget  $v$  er  $\geq$  Roden  $\rho$  i  $\phi_t(\rho) - 1 + \alpha = 0$ , altsaa naar  $p$  er  $\leq f \cdot \phi_t(\rho) < f \cdot \phi_t(\omega)$ .

Maximum af Forholdet  $(y - p):y$  findes for saadanne Værdier af  $v$  ved Temperaturer, der ligge i Nærheden af  $t_c$ , og vil kun være lidt større end 0,01 og ved voxende Værdier af  $\sqrt{(t - t_c)^2}$  hurtigt aftage til en ganske forsvindende Størrelse.

Rigtigheden af dette simple Theorem, hvorefter man ved saa godt som alle Damp-tilstande, idet Rumfanget  $\rho$ , som falder mellem  $v_c$  og  $\omega$  jo altid er meget lille, kun behøver at tage Hensyn til det ideale Tryk  $y = f \cdot \phi_t(v)$ , kan vel ikke strengt bevises, men kan gøres i høj Grad indlysende, naar man vil gaa ud fra, at  $(p - y):y$ , som vi i (34)' have sat  $= Z_t(v):\phi_t(v)$ , er forsvindende, naar  $Z_t(v):\phi_t(v)$  er forsvindende, en Antagelse, som dog ikke behøves, naar enten  $t$  eller  $v$  er  $= \infty$ , eller naar  $v$  er sammenfaldende med Roden i  $\phi_t(\rho) - 1 + \alpha = 0$ , idet da  $(p - y):y$  altid vil være  $= 0$ . Af de forudgaaende Bereg-

ninger af  $v$  fremgik, at  $Z_t(v):\phi_t(v) = \frac{p}{f\phi_t(v)} - 1 = \frac{p}{y} - 1$  antager en aldeles forsvindende lille Værdi ( $2 \cdot 10^{-6}$ ), naar enten  $s$  eller  $v$  er  $\geq 1655,6$ , og Temperaturen hvilkensomhelst; men det var jo muligt, at Forholdet  $(p-y):y$  kunde voxe stærkt, naar  $s$  blev mindre, omendskjøndt hermed jo maatte følge, at  $t$  blev større, hvilket for den samme Værdi af  $v$  medfører, at Forholdet bliver mindre. Dette opklares bedst ved at gaa til en Værdi af  $t$ , ved hvilken  $-\frac{ds}{dt}$  er et Maximum, det vil sige til  $t = t_c$ , som giver  $-\frac{ds}{dt} = \infty$ .

Jeg har derfor for  $t = t_c = 365$  ved Vandet beregnet nedenstaaende Værdier af  $y$ ,  $(p-y)$ ,  $p$  og  $(p-y):y$ .

Sammenhørende Værdier af Rumfanget  $v$ , det ideale Tryk  $y$  og det sande Tryk  $p$  ved den kritiske Temperatur  $t = 365$  for Vandet:

$v$	$y = f\phi_t(v)$	$p-y = f \cdot Z_t(v)$	$p$	$(p-y):y = Z_t(v):\phi_t(v)$
$\omega = 0,8699$	870,2	$+\infty$	$\infty$	$\infty$
1	659,7	+ 78560	79220	+ 119,1
$v_c = 3,625$	200,5	0	200,5	0
7	186,2	- 0,8341	185,4	- 0,004478
10	163,2	- 1,717	161,5	- 0,01052
20	108,0	- 0,9546	107,0	- 0,008837
50	51,46	- 0,08017	51,38	- 0,001558
100	27,34	- 0,007044	27,33	- 0,0002575

Det fremgaar heraf, at Forholdet  $-(p-y):y$  virkeligen vil kunne voxe meget stærkt, naar  $s$  aftager fra 1655 til  $v_c = 3,625$ ; men Maximum, der, naar  $t$  er  $= t_c = 365$ , haves omtrent ved  $v = 10$ , er dog kun lidet større end  $\frac{1}{100}$  og kan derfor, forsaavidt det enten er lig med eller kun lidet mindre end det absolute Maximum af Forholdet  $(y-p):y$ , ikke siges at rokke ved det foran opstillede Theorem, og der kan næppe være Tvivl om, at denne Betingelse virkeligen er til Stede; thi, naar Temperaturen voxer fra  $t_c$  til  $\infty$ , undergaar Værdien  $\rho$  af  $v$  i:  $\phi_t(\rho) - 1 + a = 0$  kun en meget ringe Forandring, nemlig fra  $v_c = 3,625$  ved  $t = t_c$  til  $\omega = 0,87$  ved  $t = \infty$ . Temperaturen vil derfor faa en stadig stigende Indflydelse paa Formindskelsen af Forholdet  $(y-p):y$ , der jo ved  $t = \infty$  bliver  $= 0$ . — Jeg mener altsaa at kunne fastholde Rigtigheden af det fornævnte Theorem, hvorefter man ved Dampformen, naar Nøjagtighedsfordringen ikke er meget stor, altid kun behøver at tage Hensyn til «det ideale Tryk»:

$$y = f \cdot \phi_t(v) = K\vartheta - fX:(Y+v)^2.$$

Skal Nøjagtighedsfordringen være større, skal f. Ex.  $(y-p):y$  være  $< 0,001$ , saa synes dette at maatte kunne for alle Temperaturer opnaaes ved  $v > F + 20 \cdot (Y + \omega)$ ;

men for Temperaturer, der ikke falde i Nærheden af  $t_c$  bliver jo — som foran bemærket — Maximum af  $(y - p) : y$  betydeligt mindre.

Den Værdi af  $v$ , som ved Temperaturen  $t$  giver Maximum af  $(y - p) : y$ , er vistnok  $\leq (F + \omega)$ .

Beregningen af de numeriske Værdier af  $Z_t(v)$  vil herefter ved Dampformen i Almindelighed kunne betragtes som overflødig, hvorimod den ved Vædskeformen, naar Sammentrykningen kun er ringe, vel vil kunne anvendes, men ikke have nogen praktisk Betydning, da de Værdier, Beregningen vil give, forud ere benyttede som fremgaaende af Iagttagelserne.

Derimod vilde jo en Beregning af  $Z_t(v)$  for Mellemtilstandsformen ( $i < v < s$ ) kunne bringe noget Nyt, som dog kun vilde have en ren theoretisk Interesse. Den vilde ved de laveste Temperaturer og ved Værdier af  $v$ , der kun er lidt større end  $i$ , kunne give meget store Værdier af «Trækket» —  $p$ . Dette vil allerede, om end i ringere Grad, bevirkes alene ved «det ideale Tryk»:

$$y = f \cdot \phi_t(v) = \frac{K\vartheta}{v} - \frac{fX}{(Y + v)^2},$$

hvoraf man f. Ex. ved Vand for  $t = 0$  faaer:

$y = 1245, \dots - 1245, \dots$	$= f = + 0,00595$	for $v = i = 1,000129$
$y = 343,2 - 818,3$	$= - 475,1$	» $v = v_c = 3,625$
$y = 110,5 - 340,7$	$= - 230,2$	» $v = i + Y = 11,26$
$y = 23,34 - 39,04$	$= - 15,70$	» $v = \frac{1}{2}(i + m) = 53,30$
$y = 11,77 \dots - 11,76 \dots$	$= f = + 0,00595$	» $v = m = 105,6$
$y = 10,732 - 9,913$	$= + 0,82$	» $v = m + Y = 115,9$
$y = 0,01192 - 0,00001$	$= + 0,01191$	» $v = \frac{1}{2}(m + s) = 104372,3$
$y = 0,005962 \dots - 0,000003 \dots$	$= f = + 0,00595$	» $v = s = T + i = 208639,0$

Denne Oversigt giver et Billede af den ideale Isothermes Form ved  $t = 0$  for  $v$  varierende fra  $i$  til  $s$ , hvoraf man let (se Fig. 5) vil kunne danne sig en Forestilling om Formen af den sande Isotherme, uden at det dertil vil være nødvendigt at beregne de til Mellemtilstandsformen hørende, i praktisk Henseende uvæsentlige Værdier af  $Z_t(v)$ .

## XVII.

### Resultaterne

af den hele foregaaende Undersøgelse kunne i Korthed udtrykkes saaledes:

Det fremgaaer af de foreliggende Iagttagelser — om end ikke med absolut Vished, saa dog med en Sandsynlighed, som grænser meget nær til Vished —, at der virkeligen

existerer en for Vædsker og deres Dampe fælles Tilstandsligning, hvorfra følger, at der maa kunne tænkes en kontinuerlig Overgang gennem en Mellemtilstandsform fra Vædske til Dampformen. Denne Mellemtilstandsform hviler paa en ustadig Ligevægt mellem de Kræfter, som betinge den, og vil ved den ubetydeligste Forstyrrelse øjeblikkeligen, uden Afgivelse eller Modtagelse af Varme, uden Forandring af Temperaturen  $t$  og uden Forandring af Rumfanget  $v$  af den hele Masse (= 1 Gram) slaa over i en blandet Tilstandsform (Vædske og mættet Damp), idet Trykket  $p$  forandres til  $f$ , som er de mættede Dampes Tryk ved Temperaturen  $t$  (absolut Temperatur  $\vartheta = 273 + t$ ).

Naar  $f$  og  $L$  (Fordampningsvarmen) ere bekjendte eller kunne beregnes for Temperaturen  $t$ , vil «det ideale Tryk»  $y$ , der fremkommer, naar Minimumsrumfanget  $\omega$  for 1 Gram af Stoffet ved Temperaturen  $t$  sættes = 0, være fuldstændigt bestemt, idet de i «den ideale Tilstandsligning»

$$y = f \cdot \phi_t(v) = f \cdot \left[ \frac{F}{v} - \frac{X}{(Y+v)_2} \right] = \frac{K\vartheta}{v} - \frac{f \cdot X}{(Y+v)^2},$$

i hvilken  $v$  er Rumfanget for 1 Gram af Stoffet, indgaaende  $t$ -Funktioner  $F$ ,  $X$  og  $Y$  alle ville kunne beregnes, ligeledes  $t$ -Funktionerne  $i$ ,  $m$  og  $T = s - i$ , hvori  $s$  er de mættede Dampes og  $i$  Vædskens Rumfang ved Temperaturen  $t$  og Trykket  $p = f$ .

$i$ ,  $m$  og  $s$  ere de 3 Rødder i Ligningen

$$\frac{p}{f} = \frac{y}{f} = \phi_t(v) = 1;$$

$m$  er altid reel;  $i$  og  $s$  ere reelle eller imaginære, eftersom  $t$  er  $<$  eller  $>$   $t_c$ , den kritiske Temperatur. Naar  $t$  er  $<$   $t_c$ , er  $i$  den mindste og  $s$  den største af Rødderne. Ved  $t = t_c$  blive  $i = m = s = v_c$ ,  $L = L_c = 0$  og  $T = T_c = 0$ . Selv om de foreliggende Bestemmelser af  $f$  og  $L$ , hvorfra  $F = K\vartheta : f$  og  $T = JL : \left( \vartheta \frac{df}{dt} \right)$  afhænge, ikke skulde være tilstrækkeligt gode til, at man ved Hjælp af dem kan med fyldestgørende Nøjagtighed finde  $i$  af den Relation (21), som udledes mellem  $F$ ,  $T$  og  $i$ , — og de ere i Virkeligheden ikke tilstrækkeligt gode hertil og have kun ved Vandet —, saa ville de dog, saaledes som de kjendes fra Vandet, være gode nok til, at man ved Hjælp af dem, naar  $i$  gennem Observationer af Vædskens Rumfang  $v$  ved Temperaturen  $t$  kan betragtes som bekjendt, vil kunne med stor Skarphed af (21) beregne Differensen  $\{F - T\}$  og derved erholde et Middel til at bedømme Nøjagtigheden af de foreliggende Værdier  $f$  og  $L$ ,  $F$  og  $T$  og tildels til at korrigere disse Værdier; for Vandet findes saaledes  $L$  og  $f$  bestemte ved (9) og (10). Ved Hjælp af (21) kommer man til en meget vigtig og simpel Relation (24) mellem de Værdier  $f_c$ ,  $t_c$  og  $v_c$  af  $p$ ,  $t$  og  $v$ , der betinge den kritiske Tilstand.

Det sande Tryk  $p$  er vel en Sum af det ideale Tryk  $y$  og en tildels ubekjendt Funktion, der forsvinder ved  $\omega = 0$ , ved  $v = \infty$ , ved  $t = \infty$  og ved de Værdier af  $v$ , som gjøre

$\phi_i'(v) = 0$  og  $(\phi_i(v) - 1 + \alpha) = 0$ , idet  $\alpha$  er forsvindende for  $t \leq t_c$  og  $= 1$  ved  $t = \infty$ ; men denne Funktion, som endvidere har den Egenskab at blive uendelig ved  $v = \omega$  og imaginær ved  $v < \omega$ , kan betragtes som forsvindende overfor  $y$  ved Dampformen, naar Tæthederne ikke ere overordentligt store ( $v < \text{den ved } \phi_i(v) - 1 + \alpha = 0 \text{ bestemte Rod}$ , der for  $t \geq t_c$  er  $\leq v_c$ ), og kan ved Vædskeformen tilstrækkeligt tilnærmelsesvis beregnes, naar Rumfanget  $v$  kun er lidt mindre end  $i$  (ved  $v = i$  er Funktionen  $= 0$ ), altsaa naar Forholdet  $p:f$ , der ved Vædskeformen altid er  $\geq 1$ , ikke er meget stort, eller — hvad der kommer ud paa det Samme — naar Forholdet  $(i-v):(i-\omega)$  er lille.

Dampenes Rumfang  $v$  og relative Vægtfylde  $\varphi$  (i Forhold til Vægtfylden af atmosfærisk Luft ved samme Temperatur og Tryk) kan altsaa — saaledes som det for Vandets Vedkommende er udført i Afsnit XVI — med tilstrækkelig Nøjagtighed beregnes alene ved Hjælp af den foran anførte «ideale Tilstandsligning»; men en nødvendig Betingelse for, at saavel denne som den sande Tilstandsligning skal kunne anvendes, er, at man har tilstrækkeligt gode Observationer eller Midler til Bestemmelse af  $f$  og  $L$ , en Betingelse, som hidtil, saa vidt vides, kun er opfyldt for Vandets Vedkommende. Ved den kritiske Tilstand, hvor  $L$  er  $= 0$ , vil Relationen (24) dog kunne finde Anvendelse paa alle de Stoffer, for hvilke man kjender 2 af de 3 Størrelser  $f_c$ ,  $t_c$  og  $v_c$ .

Kjøbenhavn, December 1895.



## Les liquides et leurs vapeurs peuvent-ils avoir une équation commune relative à leur état?

Etude mathématique basée sur une exposition succincte des principes de la théorie mécanique de la chaleur.

Par

**F. Buchwaldt.**

Si j'ai traité la théorie mécanique de la chaleur plus en détail qu'il ne serait nécessaire pour que le sujet principal de mon mémoire pût être compris par des physiciens, c'est parce que, comme le dit une Préface de ce même mémoire, je désirais qu'il fût lu aussi par d'autres, tout spécialement par des mathématiciens plus ou moins versés dans la connaissance de la nouvelle théorie mécanique de la chaleur.

Tout en devant renvoyer au texte danois de mon mémoire pour l'ensemble du développement nécessaire à la compréhension, je vais tâcher de donner un exposé succinct du contenu principal des diverses sections.

I. La pression  $p$  est indiquée en atmosphères (la pression de 1 atmosphère, par 1); le volume  $v$ , pour 1 gramme de la substance, en centimètres cubes; la température  $t$ , en degrés centigrades. En outre, on désigne la température absolue par

$$\vartheta = 273 + t.$$

L'équation relative à l'état de la substance (pour abréger, nous dirons l'équation d'état) est la relation existant entre les trois quantités  $p$ ,  $v$  et  $t$  ou  $\vartheta$ .

L'équation (2) est la forme dont s'approche l'équation d'état, si  $v$  ou  $t$  croissent infiniment. D'après la loi Avogadro, la constante  $K$  qui entre dans cette équation, est déterminée par (3), où  $M$  désigne le poids moléculaire.

II.  $p$  étant un nombre d'atmosphères,  $J$ , équivalent mécanique de la chaleur, est exprimé par (4).

Les formules (1), (1)', (1''), (6) et (6)', où  $w$  est la quantité de chaleur intrinsèque,  $Jw$  l'énergie calorique,  $Q$  la quantité de chaleur reçue de dehors,  $c_p$  et  $c_v$  les chaleurs spécifiques à pression et à volume respectivement constants, — ces formules expriment le principe premier de la théorie mécanique de la chaleur, combiné avec la formule Thomson.

En renvoyant à la fig. 1 (p. 114 (12)) on expose les lois des cycles fermés des états successifs et des changements d'état adiabatiques.

III. Le principe second (celui de M. Carnot) de la théorie mécanique de la chaleur, formule (II). Les formules (III) ont trait à des changements de volume adiabatiques.

IV. Dans la fig. 2 (p. 116 (14))  $ABCD$  représente l'isotherme de la température  $t$ ;  $A_c B_c C_c$  et  $A'' D''$  sont les isothermes continues respectives de la température critique  $t_c$  et d'une température  $t'' > t_c$ . Les principes premier et second de la théorie mécanique de la chaleur permettent de démontrer que, dans la vaporisation, l'accroissement de volume ( $s-i$ ) est  $= T$ , ce dernier étant déterminé par (7). Démonstration de l'exactitude de la formule Thomson.

V. Température critique  $t_c$ . Si  $t = t_c$ , la chaleur latente de vaporisation  $L$ , ainsi que  $T$ , doit être  $= 0$ . Pour  $t > t_c$ ,  $L$  et  $T$  sont imaginaires.

VI. La chaleur latente de vaporisation  $L$  a été déterminée par Regnault pour l'eau. On désigne par  $L_r$  ses déterminations—formule (8). Conformément à un développement donné en XIV, je détermine par la formule (9) la valeur  $L$  pour l'eau. Un tableau des valeurs de  $L_r$  et de  $L$  montre qu'elles concordent bien, pour  $t < 150$ , tandis qu'elles diffèrent de plus en plus à des températures croissantes, auxquelles la formule (8) n'est pas applicable; car cette dernière ne fait pas  $L_r = 0$  pour  $t = t_c = 365$ , ni imaginaire pour  $t > t_c$ .

VII. On désigne par  $f_r$  les valeurs, déterminées pour l'eau par Regnault et d'autres observateurs, de la pression des vapeurs saturées. Je détermine  $f$  et  $\frac{df}{dt}$  pour l'eau au moyen des formules (10) et (10)', déduites, comme (9), dans la section XIV. Le tableau montre une excellente concordance entre  $f_r$  et  $f$  à toutes les températures depuis  $t = 0$  jusqu'à  $t = t_c = 365$ .

VIII. La fonction  $F = K\vartheta : f$  est toujours  $> T + i > T$ .

IX. Calcul de  $F_r$  et de  $T_r$  dépendant de  $f_r$  et de  $L_r$ , ainsi que de  $F$  et de  $T$ ,  $f$  et  $L$  se laissant calculer au moyen de (10), de (10)' et de (9). —  $F_c = 14,50$  est la valeur de  $F$  pour l'eau à  $t = t_c = 365$ .

X. Des isothermes continues (fig. 3, p. 124 (22)) déterminent une transition continue de la forme liquide à la forme gazeuse. On démontre comment cette transition peut être supposée avoir lieu, alors même que, pendant cette dernière,  $p$  devient négative aux températures peu élevées.

XI. Si l'équation de l'isotherme continue revêt la forme (15):  $p : f = \varphi_i(v)$ , on aura  $i$ ,  $m$  et  $s = T + i$  comme racines de  $v$  en  $\varphi_i(v) = 1$ . En outre,  $\varphi_i(v)$  doit satisfaire aux conditions (b), (c) et (d). — La fig. 4 (p. 128 (26)) montre que les isothermes de températures basses peuvent se couper, et qu'en général le volume minimum  $\omega$  doit varier avec  $t$  et, vraisemblablement, avoir un minimum à la température (+ 4 pour l'eau), qui donne le minimum de  $i$ .

XII. Les équations d'état de MM. v. d. Waal et Clausius ne peuvent pas être exactes.

XIII. On peut donner à l'équation d'état (15) la forme (18), où  $\phi_i(v)$  est une

fonction qu'on peut parfaitement déterminer, tandis que  $\Psi$  est une fonction partiellement indéterminée qui doit pourtant satisfaire à certaines conditions. Comme

$$\int_i^{s=T+i} \Psi(\phi_t(v)) \cdot \phi_t'(v) \cdot dv = 0,$$

si  $\phi_t(v)$  satisfait à la condition

$$\phi_t(i) = \phi_t(m) = \phi_t(s) = 1,$$

il suffira, pour satisfaire aux conditions établies en XI pour  $\varphi_t(v) = \phi_t(v) + \Psi(\phi_t(v)) \phi_t'(v)$ , que  $\Psi(1) = 0$ , et que

$$\Psi(\phi_t(v)) \cdot \phi_t'(v) : \phi_t(v)$$

soit négligeable, tant pour  $v = \infty$  que pour  $t = \infty$ , pourvu que  $\phi_t(v)$  satisfasse d'ailleurs aux conditions (b) et (d) établies pour  $\varphi_t(v)$ , et que la condition (c) soit satisfaite ou par  $\phi_t(v)$  ou par  $\Psi(\phi_t(v))$ .

Les fonctions  $\phi$  et  $\Psi$  en (18) doivent satisfaire non seulement à ces conditions générales, mais encore à celles qui résultent d'observations connues et que voici :

- 1° On a, pour une série de substances, des observations des trois éléments critiques  $t_c$ ,  $f_c$  et  $v_c$ , valeurs qui doivent satisfaire à l'équation  $\phi_{t_c}(v_c) = 1$ .
- 2° Il faut que la condition  $\phi_t(i) = 1$  mène à une relation entre  $i$  et les fonctions  $F$  et  $T$ , qui dépendent de  $t$ . On peut, avec une approximation suffisante, substituer à  $i$  les valeurs de  $v$  observées pour la forme liquide, valeurs qui pour la part de l'eau sont données en XIII. Ces valeurs, ainsi que celles qui sont calculées pour  $F$  et  $T$ , doivent satisfaire à la relation susmentionnée.
- 3° Les coefficients de compression  $k_t = -\frac{1}{v} \left( \frac{dv}{dp} \right)_t$ , observées pour la forme liquide (et données, pour la part de l'eau, en XIII) mènent à des valeurs de  $\left( \frac{dp}{dv} \right)_t$  à  $v = i$ ; l'équation d'état (18) doit satisfaire à ces valeurs.
- 4° Les observations faites sur la densité des vapeurs donnent une quatrième catégorie de conditions numériques.

XIV. Comme l'équation  $\phi_t(v) = 1$  doit avoir trois racines  $v$ , que nous avons désignées par  $i$ ,  $m$  et  $s = T + i$ , on est conduit à supposer pour  $\phi_t(v)$  une des quatre formes données au commencement de XIV, et où les quantités  $X$ ,  $Y$ ,  $\omega$ , ... sont toutes des fonctions de  $t$ ; mais en examinant de plus près on verra que seulement la forme

$$\phi_t(v) = \frac{F}{v} - \frac{X}{(Y+v)^2} \dots \dots \dots \quad (19)$$

peut être mise en pleine concordance avec les conditions numériques données sous 1° et 2° de la section XIII. De  $\phi_t(i) = \phi_t(m) = \phi_t(T+i) = 1$ , ainsi que de la condition (d) en XIII, on obtient les relations (20) et (21). Dans cette dernière formule, les accolades  $\{ \}$  indiquent que la différence  $\{F - T\}$  est la valeur qu'on obtient en introduisant, dans le membre de droite de l'équation, les déterminations qu'on a pour les observations de  $i$ ,

comme pour  $T$  et  $F$ ; alors il faut tout d'abord appliquer les valeurs  $F_r$  et  $T_r$  à ces dernières. Pour la même valeur de  $i$  (21) donne des valeurs relativement faibles à  $\frac{d\{F-T\}}{dF}$  et à  $\frac{d\{F-T\}}{dT}$ , en sorte que, pourvu que (21) soit juste, la véritable valeur  $\{F-T\}$  de la différence  $(F-T)$  peut être déterminée d'une manière très accentuée. Or, le contrôle de la concordance de (21) avec les observations consiste à chercher si, en donnant aux valeurs d'observation  $f_r$  et  $L_r$  les corrections  $\delta f_r$  et  $\delta L_r$ , qui sous le rapport numérique sont moindres que les erreurs d'observation probables, on peut obtenir des corrections correspondantes,  $\delta F_r$  et  $\delta T_r$ , telles que la différence  $(F_r + \delta F_r) - (T_r + \delta T_r) = F - T$  soit  $= \{F-T\}$ . On constate que ceci est praticable et qu'en même temps on peut déterminer  $f$  et  $L$  avec une exactitude suffisante, et par là  $F$  et  $T$ , grâce aux formules ci-dessus données (10) et (10)' en VII, ainsi que (9) en VI.

En élevant  $T$  aux puissances, posant  $t = t_c$ ,  $L_c = 0$  et  $T_c = 0$ , l'on obtient de (21) la relation (24), importante et simple, entre les trois éléments critiques. Cette même formule et les formules (25) résultent de (20), pour  $t = t_c$ ,  $T = T_c = 0$ ,  $F = F_c$ ,  $i = m = v_c$ ,  $X = X_c$  et  $Y = Y_c$ .

Puis on a comparé les résultats de la formule (24) avec les données critiques  $p = f_c$ ,  $v = v_c$  et  $t = t_c$ , obtenues par les observations d'une série de substances, et ces résultats, par rapport à des erreurs d'observation probables, concordent très bien. On regarde principalement comme prouvé par ces recherches qu'il existe une équation d'état commune aux liquides et à leurs vapeurs, équation déterminée par (18) et (19). Les formules (26) et (26)' servent à calculer les  $t$ -fonctions  $Y$ ,  $X$ ,  $m$ , et  $s = T + i$ , si  $t \leq t_c$ . Si  $t > t_c$ ,  $T$ ,  $i$  et  $s = T + i$  deviennent imaginaires, et les formules (21) et (26) prennent la forme (27), qui nous fait voir entre autres que  $t = \infty$  donne, il est vrai,  $F = 0$ ,  $V = T:2\sqrt{-1} = 0$ ,  $Y = 0$ ,  $X = 0$ ,  $m = 0$  et  $X:F = 0$ , mais des valeurs limitées des proportions  $F:V$ ,  $Y:V$ ,  $m:V$  et  $X:V^2$ .

XV. Si dans l'équation d'état (18) on pose  $\omega = 0$ , il faut que  $\Psi(\phi_t(\omega)) = 0$ , et la pression  $p$  se réduit alors à  $f \cdot \phi_t(v)$ , que nous désignons par  $y$  et nommons «la pression idéale». Alors (29) est «l'équation d'état idéale», tandis que (30), où  $\alpha$  est négligeable pour  $t \leq t_c$  et où la fonction  $H(\phi_t(v))$  est démontrée  $> 0$  pour  $v > \omega$ , est la vraie équation d'état. La fig. 5 (p. 147 (45)) montre l'isotherme «idéale» et l'isotherme véritable, qui se coupent en cinq points dont les abscisses sont les racines par rapport à  $v$  des équations  $\phi_t(v) + \alpha = 1$  et  $\phi_t'(v) = 0$ . Pour  $t \geq t_c$ , on n'a qu'un point d'intersection dont l'abscisse est toujours  $> \omega$  et constitue la racine réelle de l'équation  $\phi_t(v) + \alpha = 1$ ; pour  $t < t'$ , valeur qui donne  $m = \omega = \omega'$ , la racine ne sera qu'un peu  $> m$ .  $\alpha$  peut être supposé avoir la forme (33), où  $n$  est un nombre positif si grand, que  $\alpha: \phi_t(\omega_c)$  peut être regardé comme négligeable.

L'équation (34), où  $\beta$  varie faiblement avec  $t$ , constitue la forme d'une équation d'état qu'on peut amener à satisfaire à toutes les conditions connues. Alors il ne manque encore que la détermination de  $\beta$  et de  $\omega$  ainsi que, pour  $t > t_c$ , de  $\alpha$ . A vrai dire, il ne faut pas croire que de la sorte le membre de droite de (34) puisse en arriver à coïncider

avec la fonction inconnue  $\mathcal{V}(\phi_t(v)) \cdot \phi_t'(v) = \frac{p-y}{f} = \frac{p}{f} - \phi_t(v)$ ; cependant il aura toutes les qualités connues de cette dernière, en sorte qu'entre autres il est admissible de regarder  $\frac{p-y}{f}$  comme négligeable par rapport à  $\frac{y}{f} = \phi_t(v)$ , si tel est le cas pour le membre à droite de (34).

XVI. Un développement qu'il serait par trop long de reproduire ici, démontre que pour des températures peu élevées on pourra employer, avec bonne approximation, une équation d'état de la forme (e), et que cette dernière conduit à déterminer  $\omega$  au moyen des valeurs observées  $k_t$  pour  $-\frac{1}{v} \left( \frac{dv}{dp} \right)_t$ , données en XIII pour l'eau, ces observations étant regardées comme valables pour  $v = i$ . Grâce aux formules (f)–(l) on arrive à déterminer, pour l'eau, les valeurs de  $\omega$ , à  $t = 0, 25, 50$  et  $100$ , valeurs dont on se sert ensuite pour déterminer la fonction  $\beta$  de l'équation d'état (34). Ceci mène bien à l'équation d'état (34)', mais pour en bénéficier il faut que  $\omega$  puisse être déterminée comme fonction de  $t$ . C'est ce qu'on effectue à l'aide de la formule (n), prenant pour la part de l'eau la forme (n)'; car, en composant cette formule, je suis parti de l'idée que, comme je l'ai dit précédemment,  $\omega$  doit être un minimum à la valeur de  $t$  qui fait de  $i$  un minimum, converger vers une limite finale, si  $t$  croît infiniment, et, en dernier lieu, pour  $t = 0, 25, 50$  et  $100$ , avoir les valeurs préalablement déterminées. On trouve que pour l'eau  $\omega$  varie de 0,77 à 0,87.

En fin de compte on contrôle l'exactitude de l'équation d'état (34)' en calculant le poids spécifique relatif,  $\varphi$ , des vapeurs d'eau et en confrontant ces valeurs calculées avec les valeurs observées de  $\varphi$ . On constate ici une concordance qui par rapport à des erreurs d'observations probables, est très bonne; mais, en même temps, soit ceci, soit un calcul entrepris ensuite des valeurs correspondantes de  $v$ , de  $p$  et de  $y$ , à  $t = t_c = 365$ , font ressortir que pour la forme gazeuse on n'a ordinairement à tenir compte que de la pression idéale, et qu'on peut regarder  $(p-y):y$  comme négligeable.

XVII. Les résultats pratiques les plus importants de cette étude consistent en ce que pour la forme gazeuse on peut regarder «la pression idéale»  $y$  comme coïncidant avec la pression véritable  $p$ . Dans «l'équation d'état idéale»

$$y = f \cdot \phi_t(v) = f \cdot \left[ \frac{F}{v} - \frac{X}{(Y+v)^2} \right] = \frac{K\theta}{v} - \frac{fX}{(Y+v)^2}$$

on pourra calculer toutes les fonctions de  $t$ , savoir  $F$ ,  $X$  et  $Y$ , si — comme tel est le cas pour l'eau, et principalement grâce aux observations de **R**egnault — on connaît les valeurs de la pression  $f$  des vapeurs saturées, ainsi que de  $\frac{df}{dt}$  et de la chaleur latente de vaporisation  $L$ . En ce cas, on pourra également calculer les volumes  $i$ ,  $m$  et  $s = T + i$  qui répondent à  $\phi_t(v) = 1$  (c'est-à-dire à  $p = y = f$ ) et qui tous les trois, à la température critique  $t_c$ , prennent la même valeur  $v_c$ , celle du volume critique. Cependant, pour calculer exactement  $F$ ,  $T$ ,  $X$ ,  $Y$  et  $m$ , il sera ordinairement nécessaire d'observer aussi le volume du liquide, volume qui n'est que légèrement inférieur à  $i$ . Le volume maximum

$i$  du liquide, qui devient imaginaire avec  $s$  et  $T$ , quand  $t > t_c$ , est déterminé comme fonction de  $t$  par la relation (21), qui pour  $t = t_c$  conduit à la relation (24), importante et simple, entre les trois éléments critiques  $p = f_c$ ,  $v = v_c$  et  $t = t_c$ , que, relativement à tout liquide, on pourra utiliser, soit, connaissant deux des trois quantités  $f_c$ ,  $v_c$ ,  $t_c$  pour calculer la troisième qui est inconnue, soit pour contrôler l'exactitude des observations qui auraient fourni ces trois quantités.

La différence ( $p - y$ ) entre la pression véritable et la pression idéale, différence désignée par  $f \cdot Z_i(v)$  dans l'équation d'état (34)', acquiert de l'importance — plutôt au point de vue de la théorie qu'en pratique, — mais seulement quand la forme de l'état est ou la forme liquide ( $\omega \leq v \leq i$ ) ou la forme intermédiaire ( $i \leq v \leq s = T + i$ ), ces deux formes ne pouvant exister que si  $t < t_c$ . Quoique la fonction  $Z_i(v)$  doive toujours contenir quelque chose d'inconnu, on a tâché d'en établir, pour la part de l'eau, la détermination approximative — avec le volume minimum  $\omega$  qui entre dans  $Z_i(v)$ , — et il va sans dire que la méthode employée dans ce but pourra s'appliquer à toute substance pour laquelle on a obtenu, par des observations, les moyens de déterminer les valeurs répondant à une valeur donnée de  $t$ , non seulement de  $f$ ,  $\frac{df}{dt}$  et  $L$ , ainsi que du volume de liquide  $i$  — pour remédier à des inexactitudes touchant ces quantités —, mais encore du coefficient de compression du liquide,  $k_t$ .