

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0350

LOG Titel: 18. Entropie und Massendichten einer Trennungsfläche

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

halb der z -Axe liegende Stück einer sie im Scheitel berührenden Parabel $\Phi_1 - \Phi = \Phi_1 \left(\frac{z}{z_0}\right)^2$ und die links und rechts daran ansetzenden Stücke $z \leq -z_0$ und $z_0 \leq z$ der z -Axe bei gleichem Flächeninhalt über der z -Axe angenähert ersetzt, so folgt

$$\frac{1}{2} \bar{H} = \frac{8}{5} \frac{\sqrt{2\pi k(p_0 - p_1)}}{c^2},$$

während zugleich $2z_0 = \frac{15}{16} \frac{\frac{1}{2} \bar{H}}{p_0 - p_1}$ ungefähr als diejenige Dicke der Übergangsschicht aufzufassen wäre, innerhalb deren die inhomogenen Verhältnisse hervortreten.

In einer jüngsten Arbeit sucht *Bakker*⁸²⁾ durch seine Theorie die Beobachtungen von *Reinold* und *Rückert*⁸³⁾ zu erklären, welche fanden, dass Seifenlamellen an den dünnsten Stellen, die durch ein diskontinuierliches Auftreten von schwarzen Flecken gekennzeichnet sind, eine Dicke von rund 10^{-6} cm haben und unmittelbar daneben plötzlich auf eine Dicke von rund $5 \cdot 10^{-6}$ cm ansteigen.

Bakker berechnet daselbst die Konstante k

$$\text{für Wasser } k = 7,53 \cdot 10^{23} \text{ bei } T = 325^\circ,$$

$$\text{für Äther } k = 1,54 \cdot 10^{23} \text{ bei } T = 125^\circ.$$

18. Entropie und Massendichten einer Trennungsfläche. Wenn zwei aneinander grenzende Flüssigkeiten A und B sich im Gleichgewicht, auch in thermischer und chemischer Hinsicht, befinden und sie auch schon in sehr geringer Entfernung von der Trennungsfläche homogen erscheinen, wird doch eine jede in der unmittelbaren Nachbarschaft der Grenze durch den Einfluss der anderen verändert sein. *Gibbs*⁸⁴⁾ hat einen Ansatz entwickelt, um diesen Einflüssen Rechnung zu tragen, ohne irgend eine Hypothese bezüglich molekularer Anziehungskräfte zu machen. Die inhomogene Übergangsschicht zwischen A und B ist erfahrungsgemäss von äusserst geringer Dicke. Man wähle irgend einen Punkt in dieser Schicht und lege eine Fläche durch ihn und alle anderen Punkte in der Schicht, welche hinsichtlich der unmittelbar angrenzenden Materie entsprechend liegen; diese Fläche heisse *Teilungsfläche*. Die Wahl der Fläche ist noch einigermaßen willkürlich; man wird annehmen können, dass man sie beliebig aus einer Schar sehr nahe gelegener Parallellflächen, welche die

82) *G. Bakker*, Zeitschr. f. phys. Chemie 51 (1905), p. 344.

83) Proc. Roy. Soc. 26 (1878), p. 334; Phil. Trans. 172 (1882), p. 447; Phil. Trans. 174 (1884), p. 645; Ann. Phys. Chem. 44 (1891), p. 778.

84) *Gibbs*, Equilibrium of heterogeneous substances, p. 380.

ganze Schicht ausfüllen, herausgreifen kann. Die in A, B und in der Übergangsschicht in Betracht kommenden Stoffverbindungen mögen sich aus den Stoffen a, b, \dots als *unabhängigen* Bestandteilen aufbauen lassen. Für das ganze aus A, B und der Übergangsschicht bestehende Gebilde sei U die gesamte innere Energie, S die gesamte Entropie und seien M_a, M_b, \dots die gesamten Massen von a, b, \dots . Wir bezeichnen mit V', V'' die Volumina von A und B , gerechnet bis zur Teilungsfläche, mit F den Flächeninhalt der Teilungsfläche. Weiter seien $u', s', \varrho_a', \varrho_b', \dots$ die räumlichen Dichten der Energie, Entropie bez. diejenigen der Bestandteile a, b, \dots im Raume von A dort, wo A homogen erscheint, und $u'', s'', \varrho_a'', \varrho_b'', \dots$ die entsprechenden Dichten für B , wo B homogen erscheint. Die Quotienten aus den Differenzen

$$U - V'u' - V''u'', \quad S - V's' - V''s'', \quad M_a - V'\varrho_a' - V''\varrho_a'', \dots$$

durch den Flächeninhalt F endlich schreiben wir $u, s, \omega_a, \omega_b, \dots$; diese Quotienten heissen die *Flächendichten der Energie, Entropie und der Massenbestandteile* für die Teilungsfläche zwischen A und B .

Es wird angenommen, dass u' eine Funktion der Argumente $s', \varrho_a', \varrho_b', \dots$, desgleichen u'' eine Funktion der Argumente $s'', \varrho_a'', \varrho_b'', \dots$ ist, und nunmehr die weitere Annahme eingeführt, dass auch u nur eine Funktion der Argumente $s, \omega_a, \omega_b, \dots$ ist (vgl. hierzu die am Anfange von Nr. 5 berührte allgemeine Auffassung der räumlichen Energiedichte), und es wird daraufhin die Charakterisierung des Gleichgewichtszustandes durch das thermodynamische Prinzip geleistet, dass U ein Minimum bei konstanten Werten von S, M_a, M_b, \dots ist. Dieser Ansatz, soweit er die homogenen Massen betrifft, ist bereits im Artikel *Bryan* V 3 Nr. 26 zur Sprache gekommen. Hier soll es sich nur darum handeln, die besonderen Konsequenzen, welche aus der neuen Annahme einer Übergangsschicht fliessen, zu verfolgen.

Entwickelt man das vollständige Differential

$$(39) \quad du = Tds + \mu_a d\omega_a + \mu_b d\omega_b + \dots,$$

so ist T die Temperatur und μ_a, μ_b, \dots heissen die *Potentiale* für die Bestandteile der Übergangsschicht. Zum Gleichgewicht ist erforderlich, dass die Temperatur dieselbe wie in den angrenzenden homogenen Massen ist, weiter dass für jeden Bestandteil der Schicht, der auch in einer angrenzenden homogenen Masse vorkommt, das Potential das gleiche wie dort ist. Kommt ein Bestandteil nur in der Schicht vor, so ist für ihn dagegen die Flächendichte in der Schicht von vornherein angewiesen.

Aus (39) folgt

$$d(Fu) = Td(Fs) + \sigma dF + \mu_a d(F\omega_a) + \mu_b d(F\omega_b) + \dots,$$

indem

$$(40) \quad \sigma = u - Ts - \mu_a \omega_a - \mu_b \omega_b - \dots$$

gesetzt wird; σ ist nunmehr als die *Oberflächenspannung* in der Teilungsfläche anzusprechen, und es entsteht

$$(41) \quad d\sigma = -s dT - \omega_a d\mu_a - \omega_b d\mu_b - \dots$$

Eine Beziehung, welche u als Funktion von $s, \omega_a, \omega_b, \dots$ oder σ als Funktion von $\omega_a, \omega_b, \dots$ gibt, wird als *Fundamentalgleichung* für die Teilungsfläche bezeichnet.

Analog hat man in der homogenen Masse A :

$$(42) \quad d(V'u) = Td(V's) - p'dV' + \mu_a d(V'\varrho'_a) + \mu_b d(V'\varrho'_b) + \dots, \\ - p' = u' - Ts' - \mu_a \varrho'_a - \mu_b \varrho'_b - \dots,$$

(und zwar mit den nämlichen Werten von T und von μ_a, μ_b, \dots , soweit die betreffenden Bestandteile in A wirklich vorkommen), und die entsprechenden Beziehungen in der homogenen Masse B ; dabei bedeuten dann p' und p'' den hydrostatischen Druck in A bzw. in B . Für die Gestalt der Teilungsfläche folgt, wie (10) gewonnen wurde:

$$(43) \quad p' - p'' = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Von der Schwere ist einstweilen abgesehen. Die Dichten $u, s, \omega_a, \omega_b, \dots$ sind im allgemeinen noch abhängig von der Wahl der Teilungsfläche in der Schicht; im Falle einer ebenen Teilungsfläche ist jedoch der Wert σ von dieser Wahl unabhängig, wie sich leicht auf Grund von (43) ergibt.

Sind die unabhängigen Bestandteile a, b, \dots derart fixiert, dass nicht $\varrho'_a < 0$ sein kann und wird die homogene Phase A nur in Bezug auf ϱ'_a bei konstant gehaltenen T, p', ϱ'_b, \dots abgeändert, so spricht das Verhalten der idealen Gase und verdünnten Lösungen dafür, dass $\varrho'_a \frac{d\mu_a}{d\varrho'_a}$ mit nach Null abnehmendem ϱ'_a einem bestimmten (und aus Stabilitätsrücksichten notwendig) positiven Grenzwerte zustrebt, dass mithin für sehr kleine Werte ϱ'_a das Potential μ_a wesentlich durch einen Ausdruck $K_a \log \varrho'_a$ dargestellt werden kann, worin K_a eine positive Funktion von T, p', ϱ'_b, \dots bedeutet⁸⁵⁾. Die Gesamtmenge von a ist

$$M_a = V'\varrho'_a + V''\varrho''_a + F\omega_a;$$

85) Gibbs, l. c. p. 194.

wenn nun weder M_a noch ϱ_a' , ϱ_a'' negativ sein können, so kann bei kleinen Werten der räumlichen Dichten ϱ_a' , ϱ_a'' die Flächendichte ω_a beliebig grosse positive, aber nur kleine negative Werte haben. Die Relation (41) zeigt nunmehr auf Grund der eben gemachten Ausführungen, dass eine geringe Beimengung eines Stoffes die zwischen zwei Medien bestehende Oberflächenspannung sehr stark vermindern, aber nicht sie beträchtlich vermehren kann. Ganz frisch gebildete Oberflächen lassen in der Regel eine Änderung der Oberflächenspannung nicht erkennen, insofern die Herstellung der statischen Oberflächendichte Zeit beansprucht⁸⁶⁾.

Bringt man auf eine reine Wasseroberfläche kleine Kampherstückchen, so löst sich der Kampher an den Berührungsstellen mit dem Wasser und wird dort die Oberflächenspannung herabgesetzt. Die Kampherpartikelchen geraten in lebhafte Bewegung dadurch, dass diese Änderung der Oberflächenspannung an verschiedenen Stellen in verschiedenem Masse geschieht⁸⁷⁾. Lord *Rayleigh*⁸⁸⁾ fand, dass die Bewegung des Kamphers erlischt, wenn die Wasseroberfläche durch eine Ölschicht, gleichgültig welcher Art, soweit verunreinigt wird, bis die Spannung eben auf den Betrag sinkt, den sie für Wasser, das mit Kampher gesättigt ist, erlangt, nämlich bis auf 53 erg/cm^2 , d. i. 72% des Wertes 74 für reines Wasser. Diesen „Kampherpunkt“ bringt bei Olivenöl eine Schicht von ungefähr $2 \times 10^{-7} \text{ cm}$ Dicke hervor. Lord *Rayleigh*⁸⁹⁾ hat den Einfluss noch geringerer Verunreinigungen des Wassers auf die Oberflächenspannung gemessen und fand, dass der Abfall der Spannung erst bei einer Ölschicht von etwa $1 \times 10^{-7} \text{ cm}$ mehr diskontinuierlich beginnt und nach Überschreitung des Kampherpunktes wieder träger wird.

Der Ansatz (39) gibt *Gibbs* insbesondere Gelegenheit zu mannigfachen Ausführungen über das Verhalten von Flüssigkeitshäuten.

Dieselben Prinzipien bringt *Gibbs* auch auf die Trennungsflächen einer Flüssigkeit gegen einen festen amorphen oder kristallinen Körper in Anwendung. Bei Kristallen würde die Spannung σ an den begrenzenden Flächen noch eine Funktion der Stellung der Flächen im Kristall sein, und die Gestalt sehr kleiner, im Gleichgewicht mit der umgebenden Lösung stehender Kristalle würde

86) *A. Dupré*, Théorie mécanique de la chaleur, Paris 1869, p. 377; Lord *Rayleigh*, Proc. Roy. Soc. 47 (1890), p. 281 (Sc. papers 3, p. 341).

87) *Van der Mensbrugge*, Mém. couronnés de l'acad. de Belg. 34 (1869).

88) Lord *Rayleigh*, Phil. Mag. 30 (1890) (Sc. papers 3, p. 383).

89) Lord *Rayleigh*, Proc. Roy. Soc. 47 (1890), p. 364 (Sc. papers 3, p. 347); *A. Pockels*, Nature 43 (1891), p. 437; 48 (1893), p. 153.

wesentlich durch die Bedingung bestimmt sein, dass die Summe $\Sigma \sigma F$ der Oberflächenenergien aller einzelnen Flächen ein Minimum in bezug auf das vorliegende Volumen ist.

Bei Rücksichtnahme auf die Schwere modifiziert sich infolge des Ansatzes (41) die frühere Bedingung (43) für die Gestalt der Trennungsfläche zu den Gleichungen:

$$p' - p'' = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + g \omega \cos(nz), \quad \frac{d\sigma}{dz} = g \omega,$$

wobei n die nach B hin gerichtete Normale, $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ die mittlere Krümmung nach B hin und $\omega = \omega_a + \omega_b + \dots$ die totale Massendichtigkeit an der variablen Stelle der Teilungsfläche bedeutet.

Die thermischen Beziehungen, zu denen der Ansatz (41) hinführt, waren bereits zuvor von *W. Thomson*⁹⁰⁾ durch Betrachtung geeigneter Kreisprozesse gewonnen worden. Um ein Beispiel zu geben, befinde sich eine ebene flüssige Lamelle A in gesättigtem Dampfe B . Die Teilungsfläche sei auf jeder Seite der Lamelle derart gelegt, dass die Oberflächendichte des einzigen vorhandenen Bestandteiles a Null wird, dann folgt aus (41): $d\sigma = -s dT$. Wird die Lamelle auseinander gezogen und leitet man den Vorgang isothermisch und ohne Kondensation, also bei festbleibendem Gesamtvolumen, so ist für die Einheit entstandener Fläche die zuzuführende Wärmemenge

$$Q = Ts = -T \frac{d\sigma}{dT} = -\frac{d\sigma}{d \log T}.$$

Leitet man dagegen den Vorgang adiabatisch und bei konstantem äusseren Druck p , so gehört zu p als Druck des gesättigten Dampfes eine festbleibende Verdampfungstemperatur T , und um diese aufrecht zu erhalten, muss sich für die Einheit entstandener Fläche eine Menge δ_a Dampf kondensieren, deren Betrag sich durch die Bedingung der Wärmezufuhr Null:

$$s - \delta_a (s'' - s') = 0$$

ergibt. Dem entspricht eine Volumzunahme δ_a / ρ_a' der Flüssigkeit und eine Volumabnahme δ_a / ρ_a'' des Dampfes und ist danach zur Erhaltung des Druckes von aussen her für die Einheit entstandener Oberfläche die Arbeit

$$W = ps \left[\frac{1}{s'' - s'} \left(\frac{1}{\rho_a''} - \frac{1}{\rho_a'} \right) \right]$$

zu leisten. Der hier in eckige Klammer gesetzte Ausdruck folgt aus

90) *W. Thomson*, Proc. Roy. Soc. 9 (1858), p. 255 oder Phil. Mag. (4) 17 (1859), p. 61; *van der Mensbrugghe*, Bull. de l'Acad. de Bruxelles 51 (1876), p. 769, 52 (1876), p. 21; *P. Duhem*, Ann. de l'éc. norm. sup. (3) 2 (1885), p. 207.

der Abhängigkeit zwischen Temperatur und Druck des gesättigten Dampfes als der Differentialquotient dT/dp (vgl. Artikel *Bryan* V 3 Gl. (138)) und es entsteht demnach

$$W = -p \frac{d\sigma}{dT} \frac{dT}{dp} = -\frac{d\sigma}{d \log p}.$$

Das Produkt aus σ in die $\frac{2}{3}$ -te Potenz des Molekularvolumens M_v der Flüssigkeit (d. i. des Volumens einer Menge M Grammen, wenn M das Molekulargewicht bezeichnet), nennt *Ostwald molekulare Oberflächenenergie* der Flüssigkeit. Der Differentialquotient $-d(M_v^{\frac{2}{3}}\sigma)/dT$, (man könnte ihn *molekulare Oberflächenentropie* nennen), liegt für eine grosse Reihe von Flüssigkeiten nahe am Werte $2,1 \text{ erg/cm}^2 \text{ grad}^{91}$). Dieses merkwürdige, von *Eötvös*⁹²) und von *Ramsay* und *Shields*⁹³) experimentell festgestellte Gesetz (siehe darüber den Artikel *Kamerlingh Onnes* V 10) bietet eine Methode dar, das Molekulargewicht von Flüssigkeiten auf Grund von Kapillarkonstanten zu ermitteln.

Zu denjenigen Kapillaritätserscheinungen, deren Theorie sich auf den *Gibbs'schen* Ansatz (41) basieren lässt, gehört endlich die Abhängigkeit der Oberflächenspannung einer flüssigen Metallelektrode gegen einen Elektrolyten von der elektromotorischen Kraft ihrer Polarisation⁹⁴).

91) Für Wasser, das hier zu den Ausnahmen gehört, liegt die molekulare Oberflächenentropie zwischen 0,9 und 1,2; danach ist für eine Wasserlamelle die oben besprochene latente Ausdehnungswärme nahezu gleich der halben zu ihrer Bildung gegen die Oberflächenspannung aufzuwendenden Arbeit ($Q = \frac{1}{2}\sigma$).

92) *Eötvös*, Ann. Phys. Chem. 27 (1886), p. 452.

93) *Ramsay* und *Shields*, Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1893), p. 433.

94) Für die Theorien in diesem experimentell reich durchforschten Kapitel der Elektrokapillarität vgl. *F. Krüger*, Gött. Nachr. 1904, p. 33; Jahrbuch d. Radioaktivität und Elektronik 2 (1904).

