

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_0415

LOG Titel: a) Formelles.

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 there 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

Natürlich wird man hierbei wünschen, von der Zustandsgleichung der einatomigen Stoffe als einfachstem Fall ausgehend (für Helium könnte aber nach Fussn. 517 bei ganz tiefen Temperaturen der Einfluss der Stossdauer Komplikationen bedingen), die komplizirteren Zustandsgleichungen aufzubauen.

Erst wenn derartiges vorliegt, scheint es, dass man an eine rationelle Anordnung der Stoffe bezüglich ihres Verhaltens zum Korrespondenzgesetz (vergl. Nr. 34d und Nr. 38) in Verbindung mit den Eigenschaften hinsichtlich Bau und Wirkung der Moleküle (vergl. Nr. 31) denken könnte.

III. Kalorische Grundgleichungen für den fluiden Zustand.

a) Formelles.

53. Bestimmung sämtlicher kalorischen Grössen durch die thermische Zustandsgleichung und eine kalorische Grundgleichung. a) Um die Werte von S , U , \mathfrak{F}_{VT} , \mathfrak{F}_{Sp} , \mathfrak{F}_{pT} und irgend einer weiteren kalorischen Grösse mit Hilfe der Formeln der allgemeinen Thermodynamik, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16, angeben zu können, genügt, wenn man die *van der Waals'sche* Auffassung der Kontinuität längs einer Isotherme zu Grunde legt⁵⁹⁴), die Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung einerseits und einer jener Funktionen S , U , \mathfrak{F}_{VT} , \mathfrak{F}_{Sp} , \mathfrak{F}_{pT} in einem Zustand für jede Temperatur, also entlang einer das ganze in Betracht kommende Temperaturgebiet durchlaufenden Linie in einem Zustandsdiagramm, z. B. auf der p, V, T -Fläche, andererseits. Der Einfachheit der Darstellung halber denken wir U entlang einer isometrischen Linie $V = V_0$ gegeben. Für das ganze Fluidgebiet gilt dann (T_0 ein bestimmter Wert von T):

$$U_{TV_0} = U_{T_0V_0} + \int_{T_0}^T \gamma_{V_0} dT, \quad U = U_{TV_0} + \int_{V_0}^V \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV, \quad (91)$$

594) Wenn man diese Annahme nicht macht, so kompliziert sich die Sache. Es genügt aber dann, wenn man ausser der kalorischen Grundgleichung (Nr. 3) für eine das ganze Temperaturgebiet im homogenen stabilen Gebiet durchlaufende Linie, unabhängig von der thermischen Zustandsgleichung noch die Gleichung der beiden Zweige der Grenzlinie, oder die Energie für eine um den kritischen Punkt im homogen stabilen Gebiet bis zu den in Betracht kommenden Temperaturen herumgehende Linie (bzw. für jede solche Temperatur den Energieunterschied von je einem Punkt des flüssigen und des gasförmigen Zustandes), kennt.

(γ_{V_0} der Wert von γ_V für V_0 , also eine reine Temperaturfunktion), welches Integral immer (bei unserer Annahme sogar auch für labile Zustände) ausgeführt werden kann.

Eine Vereinfachung gibt die nähere Bestimmung, dass das Volumen V_0 in den *Avogadro'schen* Zustand gelegt wird. γ_{V_0} wird dann γ_{v_A} , dessen Wert aus Nr. 54a hervorgeht.

In ähnlicher Weise wird gefunden :

$$S_{TV_0} = S_{T_0V_0} + \int_{T_0}^T \frac{\gamma_{V_0}}{T} dT, \quad S = S_{TV_0} + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \quad (92)$$

und sind auch \mathfrak{F}_{VT} , \mathfrak{F}_{Sp} , \mathfrak{F}_{pT} für jeden Zustand zu berechnen (vergl. Nr. 58a).

b) Gleiche Werte der Entropie und der *Gibbs'schen* Fundamentalgrößen (Nr. 10) für verschiedene Zustände werden vereint durch die *Isenergen*, U (oder \mathfrak{F}_{SV}) = konst., die *Isentropen*, S = konst., (auch *Adiabaten*, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 8, genannt), die *Isodynamen* \mathfrak{F}_{VT} = konst.⁵⁹⁵, die *Isopotentialen*, \mathfrak{F}_{pT} = konst., und die *Isenthalpen*, \mathfrak{F}_{Sp} = konst.⁵⁹⁶ 597).

Die durch diese Gleichungen dargestellten Linien finden bei der graphischen Behandlung verschiedener Prozesse Verwendung (vergl. Nr. 63, 64, 89, 90).

c) Für Gemische ist nach dem *Gibbs'schen* Satze⁵⁹⁸, dass für Gase im *Avogadro'schen* Zustand, die bei der Mischung in diesem Zustande keine Wärmewirkung zeigen, U und S sich additiv zusammensetzen aus den betreffenden Werten, die für die Komponenten gelten würden, wenn jede in der im Gemisch vorhandenen Quantität bei T_0 in dem vom Gemisch eingenommenen Volumen allein anwesend wäre,

$$U_{T_0v_0A} = 0 \text{ unabhängig von } x, y \dots \quad (93)$$

und

$$S_{T_0v_0AM} = -R_M \{x \ln x + y \ln y + \dots\} \quad (94)$$

zu setzen (vergl. Nr. 1c), wobei $U_{aT_0v_0A} = U_{bT_0v_0A} = 0$ und $S_{aT_0v_0A} = S_{bT_0v_0A} = 0$ angenommen werden (vergl. Nr. 66b) und v_{0A} bedeutet,

595) *Isodynamen* werden auch wohl die Linien gleicher Energie genannt. Es dürfte zu empfehlen sein, diesen Namen für die Linien gleicher freier Energie zu reservieren.

596) *J. W. Gibbs* [a] p. 311. Der Name *Isenthalpe* wurde von *Kamerlingh Onnes* vorgeschlagen (vergl. Fussn. 670).

597) Für diese Linien auf der Energiefläche vergl. Nr. 63c.

598) *J. W. Gibbs* [c] p. 218. Vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22.

dass v_0 im *Avogadro'schen* Zustande genommen wird. Es ist dementsprechend für dieselben in Gl. (91) und (92) γ_{v_0} für V_0 im *Avogadro'schen* Zustand Nr. 54e zu entlehnen und Gl. (92) mit dem Beitrag Gl. (94) zu addiren.

54. Umrechnung verschiedener experimenteller Daten auf γ_v und κ im *Avogadro'schen* Zustand mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung. Darstellung von γ_V und γ_p mit Hilfe des S, T - und des $S, \log T$ -Diagramms. γ_v für Gemische im *Avogadro'schen* Zustand. a) Die in den Formeln von Nr. 53 einzuführende Grösse γ_{vA} sowie den Wert von κ im *Avogadro'schen* Zustand, κ_A , findet man, wenn experimentelle Bestimmungen von $\gamma_V^{(cal)}$, $\gamma_p^{(cal)}$ oder κ ⁵⁹⁹) vorliegen, mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung und

$$\gamma_p^{(cal)} = \gamma_v^{(cal)} - \frac{J_\gamma T}{M} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v_\Theta}\right)_T}$$

$$\gamma_{pA}^{(cal)} = \gamma_p^{(cal)} + \frac{J_\gamma T}{M} \int_{p_A}^p \left(\frac{\partial^2 v_\Theta}{\partial T^2}\right)_p dp \quad (95)$$

$$\gamma_{vA}^{(cal)} = \gamma_v^{(cal)} - \frac{J_\gamma T}{M} \int_{v_A}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv_\Theta \quad 600),$$

mit welchen man auch verschiedene experimentelle Werte auf einander zurückführen kann.

599) Nur die *mittleren spezifischen Wärmen* $\frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \gamma_v^{(cal)} dT = \gamma_v^{(cal)}$ und

$\frac{T_1 - T_2}{p}$ ebenso $\gamma_p^{(cal)}$ und κ sind der experimentellen Bestimmung direkt zugänglich. Die spezifische Wärme wird bisweilen auch Wärmekapazität genannt (vergl. Fussn. 30).

600) Nach den Gl. (100), (93) und (92) von Enc. V 3, Art. *Bryan*, unseren Bestimmungen über die Einheiten (Einh., besonders Einh. d.) $J_\gamma = \left(\frac{1,01321}{0,999973} \times 10^6 \text{ } \Theta_M\right) J^{-1} = 542,2$, welche wir die *Mayer'sche Zahl* nennen werden (vergl. Einh. a, Fussn. 23, und Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 2 mit $J = 4,188 \times 10^7$ nach Fussn. 28). $M(\kappa_A - 1)\gamma_{vA}^{(cal)} = \alpha_A J_\gamma$ [Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (111)] gibt eine Kontrollbeziehung zwischen Gasdichte, Molekulargewicht und absoluter Temperatur einerseits und γ_{vA} , κ_A , J (spezifische Wärme des Wassers in absolutem Maass, vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 2) andererseits. p_A , bzw. v_A in Gl. (95) bezeichnen irgend einen Druck, bzw. ein Volumen im *Avogadro'schen* Zustande.

Hat man die spezielle empirische Zustandsgleichung (Nr. 36) für den betrachteten Stoff, so lassen sich die Rechnungen alle genau ausführen (vergl. Fussn. 604). Die graphische Behandlung bekannter Isothermen ⁶⁰¹) leistet dasselbe, ist aber nicht so scharf als diese Rechnungen. Ist das spezielle Zustandspolynom noch nicht aufgestellt, so ermöglicht die mittlere reduzierte Zustandsgleichung (Nr. 36) die ange-näherten Rechnungen bei normalen Stoffen ⁶⁰²).

b) Die Rechnungen vereinfachen sich sehr, wenn die Dichten so klein sind, dass von der empirischen Zustandsgleichung nach Nr. 36 nur noch das zweite und dritte Glied mitgenommen zu werden brauchen. Dieselben decken sich dann mit den für Gase von nahezu normaler Dichte aufgestellten Rechnungen von *Leduc* ⁶⁰³). Im Falle von Gasen von nahezu normaler Dichte werden die Korrekturen so klein ⁶⁰⁴), dass dieselben nicht grösser als die Unsicherheiten in der Bestimmung von γ_{vA} sind ⁶⁰⁵), sodass man annähernd einfach $\gamma_{vA} = \gamma_{v(p=1)}$, $\gamma_{pA} = \gamma_{p(p=1)}$ setzen darf.

c) Über die Abweichung des Wertes von $\gamma_v - \gamma_{vA}$ vom Wert Null, der z. B. nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w zu erwarten wäre, haben wir schon Nr. 42 gehandelt.

Ein Bild von den Änderungen von γ_p ⁶⁰⁶) nach den in *a* ge-

601) *Joule* und *Thomson*, London Phil. Trans. 144 (1854), p. 321. *M. Margules*, Über die spezifische Wärme komprimierter Kohlensäure, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 97 (1888), p. 1385, wendet die *Andrews'schen* Isothermen an. *Amagat*, Paris C. R. 121 (1895), p. 863; 122 (1896), p. 66, 120; 130 (1900), p. 1443, seine eigene Beobachtungen *Witkowski*, Fussn. 607, ebenso. *M. Reinganum* [f] p. 1016, die *Young'schen* Isothermen von Isopentan. *A. Wigand*, Marburg Sitz.-Ber. Febr. 1907, prüfte direkt Gl. (93) von Enc. V 3, Art. *Bryan*, an den Messungen von *Lussana* (Fussn. 621).

602) Um γ_{vA} , γ_{pA} oder κ_A zu berechnen, wenn die Beobachtungen von γ_v , γ_p und κ nach $\frac{1}{v}$ oder p entwickelt gegeben sind, braucht man nur auf $\frac{1}{v} = 0$ oder $p = 0$ zu extrapolieren (vergl. Fussn. 621 und 625).

603) *A. Leduc* [b] pp. 27—46, vergl. Nr. 44b. Weiter Paris C. R. 153 (1914), p. 51.

604) Dieselben finden sich angegeben bei *Leduc*, vergl. Fussn. 603. Siehe auch *Kamerlingh Onnes* und *Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), p. 21. Für CO_2 bei 0° C und 1 Atm weicht $\gamma_p - \gamma_v$ nach Gl. (37) + 3,6% von dem Wert im *Avogadro'schen* Zustand ab.

605) Vergl. auch *S. R. Cook*, Phys. Rev. 22 (1906), p. 115.

606) Die Kenntnis derselben ist wichtig für die Behandlung des adiabatisch isenthalpischen Prozesses (Nr. 90). *M. Planck* [a] p. 131, leitet umgekehrt aus letzterem eine Differentialgleichung für γ_p ab.

gegebenen Formeln gibt unter der Voraussetzung von $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ (Nr. 55) Fig. 19 607) 608) 609).

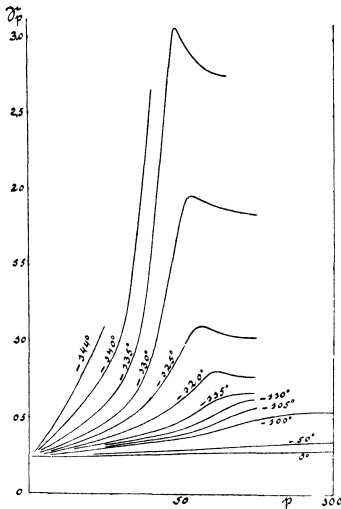


Fig. 19.

d) Zur Darstellung der Änderungen von γ_V und γ_p bei verschiedenen Dichten mit der Temperatur ist das S, T - oder das $S, \log T$ -Diagramm am besten geeignet 610). In Fig. 20 werden die Isopyknen im S, T -Diagramm zu beiden Seiten der Grenzlinie für Stoffe mit $x_A = 1,41$ gegeben 611) 612). Für den Avogadro'schen Zustand bei $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ (Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 22) werden dieselben logarithmische Kurven. Im $S, \log T$ -Diagramm werden die spezifischen Wärmen höchst einfach durch die Tangente des Neigungswinkels der Linie $p = \text{konst.}$ 612) für γ_p und der

607) A. Witkowski, Cracovie Bull. Acad. d. Sc. 1895, p. 290, für Luft entlehnt. Vergl. die Messungen von P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 551, 27 (1908), p. 311 und von K. Scheel und W. Heuse, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1074. Die Isobaren im γ_p, T -Diagramm für Stickstoffdampf zeichnet R. Plank, Physik. ZS. 11 (1910), p. 633; für Wasserdampf: O. Knoblauch und M. Jakob, Mitt. ü. Forschungsarb. Heft 35 und 36 (1906), p. 109, O. Knoblauch und Hilde Mollier, München Sitz.-Ber. 1910, p. 3, ZS. d. Ver. d. Ing. 1911, p. 665, vergl. dazu H. Levy, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 926

608) Für eine Isotherme im γ_v, v -Diagramm nach Gl. (95) siehe die Berechnung von M. Reinganum [f] p. 1016 (vergl. Fussn. 487). Für κ als Funktion von T und p für CO_2 : A. G. Worthing, Fussn. 637.

609) Berechnungen nach der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w geben van der Waals [a] p. 127, 131, [d] p. 53, Boltzmann [b] p. 53, W. P. Boynton, Phys. Rev. 12 (1901), p. 353, J. P. Dalton. Phil. Mag. (6) 13 (1907), p. 525, P. P. Koch, München Akad. Abh. [2] 23 (1907), p. 379, mit $b = f(v)$ van der Waals [d] p. 60. Vergl. weiter Boltzmann [b] p. 171.

610) Die Vorteile des S, T - und des $S, \log T$ -Diagramms sind von Gibbs [a] auseinandergesetzt. (Vergl. auch Nr. 6b, Fussn. 77 und Nr. 59a).

611) Nach der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung (6) mit konstanten a_w, b_w, R_w . Die gestrichelte Linie in Fig. 21 gibt schematisch und extrapoliert die experimentelle.

612) Die Isobaren in der Nähe des kritischen Zustandes sind ausführlicher Enc. V 5, Art. Schröter, Nr. 7 abgebildet nach Mollier, ZS. f. Kälteindustrie 3 (1896), p. 65, der die Clausius'sche Zustandsgleichung (81) mit $\theta_c = \text{konst.}$ und für β_c eine Volumfunktion zu Grunde legte. Eine genauere Darstellung werden

Linie $V = \text{konst.}$ für γ_V mit der $\log T$ -Achse gegeben ⁶¹³) [Fig. 21, Isopyknen für Stoffe mit $\kappa_A = 1,41$ oder $\gamma_{vAM}^{(cal)} = 4,84$ ⁶¹⁴)].

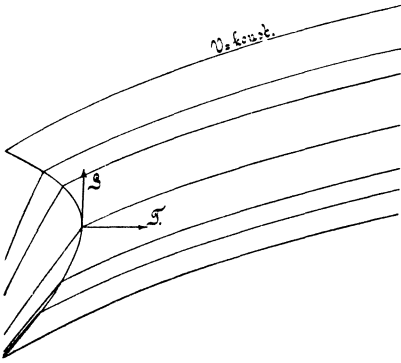


Fig. 20.

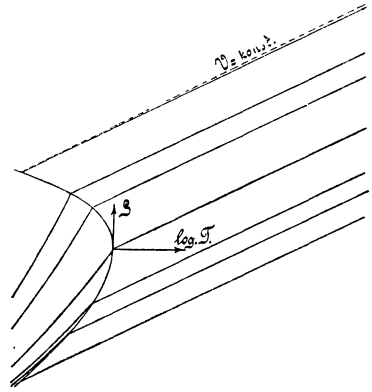


Fig. 21.

e) Für vollkommene Gase wäre nach Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22 die spezifische Wärme eines Gemisches, in dem keine chemischen Wirkungen auftreten, linear durch die Molekulärwärmern der Komponenten und die molekularen Gehalte gegeben ⁶¹⁴). Inzwischen ist es aber als möglich zu betrachten, dass die bei den Zusammenstößen zur Geltung kommenden Struktureigenschaften (wie die Zusammendrückbarkeit und Zerlegbarkeit, Nr. 43, 55, 56) des Moleküls, die den Wert und die Temperaturabhängigkeit von γ_v beeinflussen (und die z. B. bei Cl_2 , Br_2 , J_2 einen von dem der andern zweiatomigen Gasen abweichenden Wert des κ_A hervorrufen) bei den im *Avogadro*'schen Zustand immerhin noch das Momentoidengleichgewicht (vergl. Nr. 57a) für die fortschreitende und im Allgemeinen auch für die drehende Bewegung realisirenden Zusammenstößen (vergl. Fussn. 417) mit den Molekülen der andern Komponente (wie z. B. H_2) in anderer Weise zur Wirkung kommen als bei den Zusammenstößen mit den eigenen Molekülen. Es wäre dann im *Avogadro*'schen Zustande der Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und Zusammensetzung weniger einfach. Das Experiment muss hier entscheiden. Die Messungen von *Kapp* ⁶¹⁵) an Gemischen von

Rechnungen nach der speziellen empirischen Zustandsgleichung (vergl. Fussn. 646) ergeben.

⁶¹³) Im S, T -Diagramm wird γ durch die Subtangente dargestellt, Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 8.

⁶¹⁴) Vergl. *F. Richarz*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 639.

⁶¹⁵) *J. Kapp*. Diss. Marburg 1907.

55. Experimentelle Ergebnisse über γ_{vA} für schwer zerlegbare Moleküle. 807

CO_2 mit O_2 oder mit A haben Abweichungen von einer linearen Beziehung von γ_{vAM} zu den molekularen Gehalten nicht ergeben. So lange abweichende Ergebnisse nicht vorliegen, werden wir daher (vergl. Nr. 1c, 53c und 66b):

$$\gamma_{vAMxy..} = \{M_a x + M_b y + \dots\} \gamma_{vAxy..} = M_a x \gamma_{vAa} + M_b y \gamma_{vAb} + \dots \quad (96)$$

annehmen (vergl. auch Fussn. 623).

b) Experimentelles ⁶¹⁶⁾.

55. Experimentelle Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit von γ_{vA} für schwer zerlegbare Moleküle. a) Schon ihre Bedeutung für die Aufstellung der kalorischen Grundgleichung behufs der Ableitung der Entropie und der *Gibbs'schen* Fundamentalgrößen (Nr. 53, vergl. Nr. 58) erfordert eine Betrachtung der experimentellen Resultate über die Werte und die Temperaturabhängigkeit von γ_{vA} , bezw. γ_{pA} oder κ_A , welche letztere durch Gl. (111) von Enc. V 3, Art. *Bryan*, sogleich auf γ_{vA} schliessen lassen. Um so mehr ist diese erwünscht wegen der wichtigen, schon in Nr. 5 und Nr. 43b angedeuteten Beziehungen zwischen der kalorischen und der thermischen Zustandsgleichung, welche der über Struktur und innere Bewegungen der Moleküle (vergl. auch Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 28) durch die spezifische Wärme zu erhaltende Aufklärung eine grosse Bedeutung auch für die thermische Zustandsgleichung geben. In letzter Zeit ist das Studium dieser Fragen durch *Einstein* in eine neue Bahn gelenkt und ist die Bestimmung der Schwingungszahlen, welche nach dieser Theorie die Moleküle charakterisiren, besonders von *Nernst* und seinen Mitarbeitern zur Hand genommen. Vergl. weiter Nr. 57.

b) Für einatomige Stoffe wurde die Erwartung bestätigt, dass γ_{vA} , γ_{pA} und κ_A von der Temperatur unabhängig oder jedenfalls mit ihr äusserst wenig veränderlich sind ⁶¹⁷⁾. Entsprechend der Vorstellung, dass die zugeführte Wärme ganz in die lebendige Kraft der Fortbewegung der Moleküle

616) Für das wenige Experimentelle über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von Gemischen vom molekularen Gehalt vergl. Nr. 54e.

617) Für κ_A von Argon zwischen 0° und 100° C bestätigt von *O. Niemeyer*, Diss. Halle 1902. Später für γ_{vA} bis 2300° C von *M. Pier*, ZS. f. Elektrochemie 15 (1909), p. 536. Für Quecksilber vergl. *A. Kundt* und *E. Warburg*, Ann. Phys. Chem. 157 (1876), p. 353.