

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_0416

LOG Titel: 53. Bestimmung sämtlicher kalorischen Größen durch die thermische Zustandsgleichung und eine kalorische Grundgleichung

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

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.