

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_0425

LOG Titel: 58. Die Gibbsschen Fundamentalgleichungen. Darstellung derselben durch die Gibbsschen Fundamentalflächen. Ableitung der thermischen und kalorischen Eigenschaften einer Phase aus denselben

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

(vergl. Nr. 56e) kontinuierlich zusammenhängt, kann man jedenfalls nicht umhin, das im glasigen Zustand für die Bewegung der Vibratoren in dem Molekül anzunehmende Strahlungsgleichgewicht auch auf die Bewegung nach den inneren Freiheitsgraden in dem Molekül, wenn sich dieses im Fluid- (speziell auch in dem gasförmigen) Zustand befindet, anzuwenden. Eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse für Gase (Nr. 55 und 56) auf Grund dieser Anschauungen hat *Bjerrum*⁶⁵¹) gegeben.

Nernst ist aber zu gleicher Zeit weiter gegangen, indem er annimmt, dass auch die Drehung des Moleküls nicht mehr durch die gewöhnliche Mechanik beherrscht wird, sondern dem *Planck'schen* Gesetz nach Maassgabe der Tourenzahl unterworfen ist. Die Entscheidung über diese Ansicht, bei welcher die Schwierigkeit, welche durch den Mangel an Symmetrie bei der Kraftwirkung der Atome bei Annäherung an einander verursacht wird, gehoben sein würde, die aber nicht zugleich an anderen Erscheinungen beurteilt werden kann, kann nur durch das Experiment gebracht werden, und die Rechnung ergibt, dass dieses nur bei H_2 unmittelbare Resultate verspricht (Nr. 55c γ).

IV. Die Fundamentalgleichungen für den fluiden Zustand.

a) Die Fundamentalgleichungen für normale einkomponentige Stoffe.

58. Die *Gibbs'schen* Fundamentalgleichungen. Darstellung derselben durch die *Gibbs'schen* Fundamentalflächen. Ableitung der thermischen und kalorischen Eigenschaften einer Phase aus denselben. a) Mit Hülfe der thermischen Zustandsgleichung (Abschn. II) und der kalorischen Grundgleichung (Abschn. III) lassen sich jetzt die *Gibbs'schen* Fundamentalgleichungen (Nr. 3a) bilden. Wenn das Studium jener beiden Hilfsgleichungen, sowie der Beziehung des festen zu dem fluiden Zustand weiter vorgeschritten sein wird, werden die Fundamentalgleichungen gewiss eine grössere Rolle für das Verständnis der thermodynamischen Erscheinungen spielen als bis jetzt. Insbesondere dürfte die thermische Zustandsgleichung, jetzt noch der Mittelpunkt der molekulartheoretischen Betrachtungen, weiterhin, wie dies bei der Behandlung derselben nach den Methoden der statistischen Mechanik schon der Fall wird, nur als eine abgeleitete Gleichung erscheinen, die aus einer die Eigenschaften, insbesondere die Entropie des betreffenden Systems

mehr unmittelbar ausdrückenden Fundamentalgleichung hervorgeht. Bis jetzt dienen die Fundamentalgleichungen einkomponentiger Stoffe hauptsächlich zum Zweck graphischer übersichtlicher Darstellung und Behandlung des fluiden und festen Zustandes. Dementsprechend wollen wir uns darauf beschränken, die Fundamentalgleichungen in algebraischer Form aufzustellen für den Fall, dass als thermische Zustandsgleichung die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w und als kalorische Grundgleichung die einfache Form $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ gilt, und weiter nur auf die graphische Behandlung der Fundamentalgleichungen eingehen.

Die Fundamentalgleichungen ergeben sich (vergl. Nr. 53a) für den gedachten Fall aus

$$u = K_u + \gamma_{vA} T - \frac{a_w}{v},$$

$$s = K_s + \gamma_{vA} \ln T + R_w \ln (v - b_w),$$

$$\mathfrak{F}_{vT} = K_u - T K_s + \gamma_{vA} (T - T \ln T) - R_w T \ln (v - b_w) - \frac{a_w}{v}, \quad (102)$$

$$\mathfrak{F}_{sp} = K_u + \gamma_{vA} T + R_w T \frac{v}{v - b_w} - \frac{2 a_w}{v},$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_{pT} = K_u - T K_s + \gamma_{vA} (T - T \ln T) + R_w T \frac{v}{v - b_w} \\ - R_w T \ln (v - b_w) - \frac{2 a_w}{v}, \end{aligned}$$

$$\text{wo } K_u = u_{v_0 T_0} - \gamma_{vA} T_0 + \frac{a_w}{v_0}, \quad (103)$$

$$K_s = s_{v_0 T_0} - \gamma_{vA} \ln T_0 - R_w \ln (v_0 - b_w).$$

Von den Fundamentalgrößen ist in Gl. (102) nur \mathfrak{F}_{vT} in den gehörigen, jedesmal durch die an \mathfrak{F} angehängten Indizes angezeigten, unabhängigen Variablen (Nr. 3a und Fussn. 59) explizite gegeben. Die für die explizite Aufstellung der anderen Fundamentalgleichungen nötige Elimination gelingt in endlicher Form nur für $\mathfrak{F}_{sv} = u$, und zwar gibt sie für diese

$$u = K_u + \gamma_{vA} e^{\frac{s - K_s}{\gamma_{vA}}} (v - b_w)^{-(\alpha_A - 1)}. \quad (104)$$

b) Die *Fundamentalfächen* stellen U als Funktion von S und V (*Energiefläche*, vergl. Tafel II Fig. 31, 32 und 33), \mathfrak{F}_{vT} als Funktion

von V und T (Arbeitsfläche, Fläche der freien Energie), \mathfrak{F}_{Sp} als Funktion von S und p [Enthalpiefläche⁶⁷⁰], \mathfrak{F}_{pT} als Funktion von p und T (Potentialfläche, vergl. Fig. 29) dar⁶⁷¹.

Die wichtigste von diesen ist die Energiefläche, die auch wohl kurzweg die Gibbs'sche Fläche genannt wird. Ihre Gleichung ist für den Fall, dass die van der Waals'sche Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w , und $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ gelten, in Gl. (104) gegeben. Sie hat den Vorteil, dass sie einblättrig und eine ihrer senkrechten Projektionen

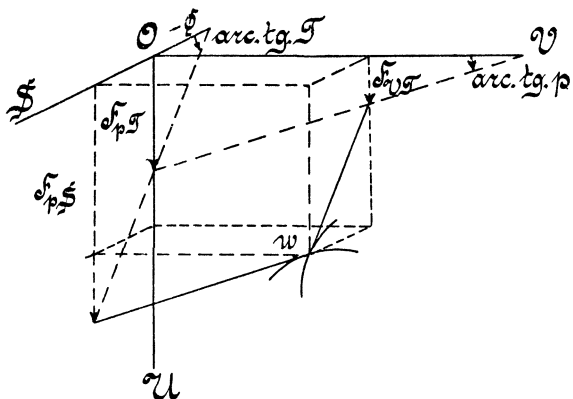


Fig. 22.

das wichtige S, V -Diagramm⁶⁷²) ist, weiter ist es die einzige Gibbs'sche Tangentialfläche für einen einkomponentigen Stoff (Nr. 8, 10 und Fussn. 98)⁶⁷³).

Von den 8 thermodynamischen Grössen $V, S, U, p, T, \mathfrak{F}_{VT}, \mathfrak{F}_{Sp}, \mathfrak{F}_{pT}$, werden die drei ersten für jeden Zustand unmittelbar durch die Koordinaten der Fläche gegeben. Auch die andern fünf sind an derselben einfach abzulesen. Fig. 22 bringt die dazu dienende Konstruktion, welche den Gleichungen in Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 16 entspricht, zum Ausdruck⁶⁷⁴)⁶⁷⁵).

670) Für \mathfrak{F}_{Sp} wurde von Kamerlingh Onnes [Leiden Comm. Nr. 109 (1909), p. 3 Fussn. 2] der Namen *Enthalpie* vorgeschlagen (vergl. Fussn. 596). In der technischen Thermodynamik findet man die Namen *Wärmeinhalt für gleichen (besser konstanten) Druck*, R. Mollier, ZS. d. Ver. d. Ingenieure 48 (1904), p. 271, und *Erzeugungswärme für konstanten Druck*, Enc. V 5, Art. Schröter.

671) Was den Nutzen derselben betrifft, siehe Nr. 6b, weiter Nr. 53 und Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 16.

672) Siehe Fussn. 72 und 77. Weiter Gibbs [a] p. 330 und Fussn. 90.

673) Planck⁵¹⁹) sieht S als Funktion von U und V (Nr. 46b) als die allgemeinste Zustandsgleichung an, weil U und V (entgegen p und T) für jede bestimmte Stoffmenge, auch wenn dieselbe nicht eine nach Nr. 1a definierte Phase, oder einen Komplex derselben, bildet, definiert ist.

674) Vergl. van der Waals [d] p. 112. Eine entsprechende graphische Ableitung von \mathfrak{F}_{pT} bei Maxwell [a] p. 199, G. Mouret, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 253.

675) Die Figuren sind hier schematisch gezeichnet. Für die numerisch exakte Darstellung siehe Nr. 63, D. Goldhammer, Moskau Abh. d. Univ., 1884, Beibl. 10

Die an den Punkt w gelegte Tangentialebene gibt durch die Neigung der der S, U -Ebene parallelen Tangente gegen die S, V -Ebene T , durch die der U, V -Ebene parallelen Tangente gegen die S, V -Ebene p . Die U -Ordinaten der Schnittpunkte der ersten Tangente mit der U, V -, der zweiten mit der U, S -Ebene, und der

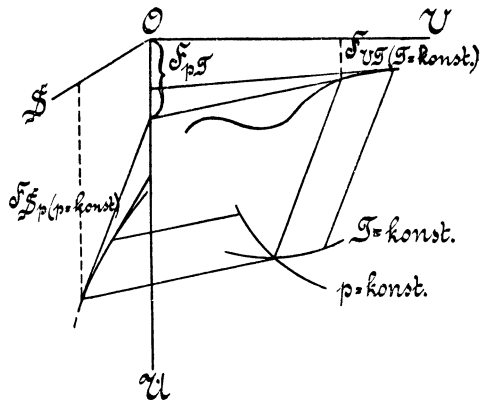


Fig. 23.

Berührungsebene mit der U -Achse geben \mathfrak{F}_{VT} , \mathfrak{F}_{Sp} , \mathfrak{F}_{pT} . Die Beziehungen $\mathfrak{F}_{VT} = U - TS$, $\mathfrak{F}_{Sp} = U + pV$ und $\mathfrak{F}_{pT} = U + pV - TS$ sind in der Figur unmittelbar abzulesen. Die von Planck⁶⁷⁶⁾ benutzte Funktion $\Phi = -\mathfrak{F}_{pT}/T$ ebenfalls. Fig. 23 bringt einen kleinen Teil einer Isotherme sowie einer Isobare zur Anschauung⁶⁷⁵⁾; beide sind Schattenlinien für Licht, welches der U, S - oder U, V -Ebene parallel einfällt in der T oder p entsprechenden Neigung. Es sind weiter zwei aufeinander folgende Tangenten aus jedem Bündel sowie eine \mathfrak{F}_{VT} , V -Isotherme in der U, V -, und eine \mathfrak{F}_{Sp} , S -Isobare in der U, S -Ebene gezogen. Man entnimmt der Figur sogleich (vergl. Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 16)

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_{VT} (T = \text{konst.}) &= \int_{T = \text{konst.}} -p dV, & \mathfrak{F}_{pT} (T = \text{konst.}) &= \int_{T = \text{konst.}} V dp, \\ \mathfrak{F}_{Sp} (p = \text{konst.}) &= \int_{p = \text{konst.}} T dS, & \mathfrak{F}_{pT} (p = \text{konst.}) &= - \int_{p = \text{konst.}} S dT. \end{aligned} \quad (105)$$

p. 333, und auch *W. P. Boynton*, Phys. Review 11 (1900), p. 291 und 20 (1905), p. 259, der verschiedene Durchschnitte der Fundamentalflächen, nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w berechnet, vorführt.

Für die Diagramme ist der Nullpunkt der Entropie (vergl. Nr. 58) immer so genommen, dass für die betrachteten Zustände S positiv ist. Für Berechnungen in Verbindung mit dem Gesetz korrespondirender Zustände werden am einfachsten U und S im kritischen Punkt = 0 gesetzt (vergl. Fussn. 697). Wenn man sich den experimentellen Daten für kleine Dichten und gewöhnlicher Temperatur möglichst eng anschließen will, ist es besser, als Nullpunkt den Normalzustand, bzw. den theoretischen Normalzustand zu wählen. Vergl. für einen anderen Nullpunkt Nr. 74e.

676) *M. Planck*. Ann. Phys. Chem. 32 (1887), p. 469, [a] p. 116. Diese Funktion wurde auch schon eingeführt von *F. Massieu*, Paris C. R. 69 (1869), p. 858,

zugleich mit der Funktion $-\frac{\mathfrak{F}_{VT}}{T}$, aber später [Mém. présentés à l'Acad. des Sciences

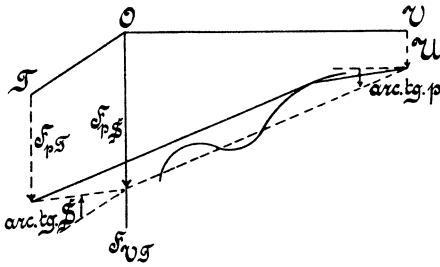


Fig. 24.

auf den anderen Fundamentalflächen diejenigen der Grössen S, V, p, T , welche nicht zu den Koordinaten gehören, durch die erste und zweite Tangente gegeben, entspricht der Abschnitt der Berührungsebene jener Fundamentalgrösse, in deren Darstellung die Koordinaten nicht eingehen, und die zwei andern Abschnitte den restierenden Fundamentalgrössen (U ist als \mathfrak{F}_{SV} zu bezeichnen, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16).

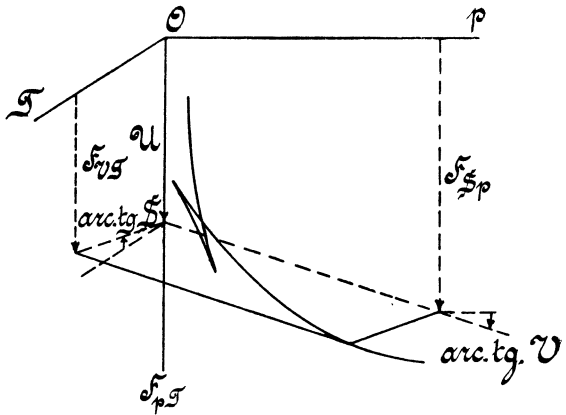


Fig. 25.

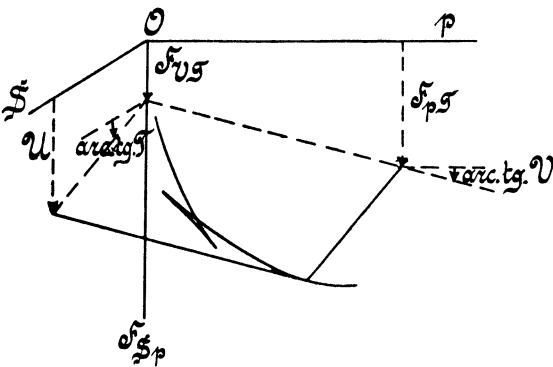


Fig. 26.

fläche oder der Potentialfläche zu γ_p .

Da die Fläche in w (Fig. 22) konvex gegen die abnehmenden U gezeichnet ist, entspricht w nach Nr. 10b einem stabilen homogenen Gleichgewicht; d in Fig. 27 stellt ein labiles vor.

c) In ähnlicher Weise wie bei der Energiefläche werden

Fig. 24, 25, 26 geben dies an. Auch sind aus diesen Figuren Integralformeln, welche Gl. (105) entsprechen, zu entnehmen ⁶⁷⁵⁾.

Die Krümmung der Isopyknen der Energiefläche oder der Arbeitsfläche steht in Beziehung zu γ_V , die der Isobaren der Enthalpie-

22 (1876)] auf einen Vorschlag *Bertrand's* von ihm verlassen für die zu einfacheren Formeln führenden Funktionen — \mathfrak{F}_{VT} und — \mathfrak{F}_{pT} .