

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_0472

LOG Titel: 3. Abhängigkeit des Gleichgewichtes von Druck und Temperatur. Phasen gleicher Zusammensetzung

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

Zustandsänderungen angewandte Gleichung (2) offenbar so schreiben

$$\frac{\partial S''}{\partial n''} - \frac{\partial S'}{\partial n'} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial(U + pV)''}{\partial n} - \frac{\partial(U + pV)'}{\partial n'} \right]$$

oder
$$\frac{\partial(TS - U - pV)''}{\partial n''} = \frac{\partial(TS - U - pV)'}{\partial n'} \quad \text{oder} \quad \mu'' = \mu'.$$

Das gleiche sehen wir an Gleichung (3b) unter Berücksichtigung von *Bryan* 152.

Die Potentiale hängen bei konstantem Druck und gegebener Temperatur nur von der Zusammensetzung, nicht von den absoluten Massen der Phasen ab. Führt man die Molenbrüche

$$(9) \quad x_1 = \frac{n_1}{\sum_r n_r}, \quad x_2 = \frac{n_2}{\sum_r n_r}, \quad x_m = 1 - x_1 - x_2 - \dots - x_{m-1} = \frac{n_m}{\sum_r n_r},$$

ein, wo die n die Molzahlen sind, so wird die Gleichung *Bryan* 159

$$(10) \quad (1 - x_k) \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} - \sum_{s \neq i, k} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_s} x_s = (1 - x_i) \frac{\partial \mu_k}{\partial x_i} - \sum_{s \neq i, k} \frac{\partial \mu_k}{\partial x_s} x_s$$

$$(i = 1, 2 \dots, k = 1, 2 \dots).$$

3. Abhängigkeit des Gleichgewichtes von Druck und Temperatur. Phasen gleicher Zusammensetzung. a) *Abhängigkeit von Druck und Temperatur.* Wenn ein beliebiges System gegeben ist, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$(4) \quad \sum_{i, k} \mu_i^{(k)} \delta n_i^{(k)} = 0.$$

Das ist eine Gleichung zwischen p , T und den n . Ändern wir T , p um dT , dp , so ändern sich auch die n um dn ; diese Änderungen erhält man aus

$$(11) \quad 0 = d \left(\sum_{i, k} \mu_i^{(k)} \delta n_i^{(k)} \right) = dT \sum_{i, k} \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial T} \delta n_i^{(k)} + dp \sum_{i, k} \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial p} \delta n_i^{(k)}$$

$$+ \sum_{i, k} \sum_r \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial n_r^{(k)}} \delta n_i^{(k)} dn_r^{(k)}$$

oder mit Einführung der entsprechenden Wärmetönung

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = - \sum \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial T} \delta n_i^{(k)} \quad (\text{Bryan 157})$$

und Volumenänderung

$$\delta V = \sum \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial p} \delta n_i^{(k)} \quad (\text{Bryan 158})^{10}$$

$$(12) \quad - \frac{\partial Q}{\partial T} dT + \delta V dp + \sum_{i, k} \sum_r \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial n_r^{(k)}} \delta n_i^{(k)} dn_r^{(k)} = 0.$$

Hier bedeuten also δQ , δV die zugeführte Wärmemenge und Volumen-

10) *M. Planck*, Vorlesungen über Thermodynamik, 1. Aufl. Leipzig 1897, p. 176.

änderung beim virtuellen Umsatz $\delta n_i^{(k)}$, während dT und dp die Änderungen von T und p sind, die einer Änderung der Zusammensetzung der Phasen $dn_i^{(k)}$ im Gleichgewicht entsprechen.

Bei konstanter Zusammensetzung der Phasen ist $dn = 0$, also (Bryan 89)

$$(13) \quad \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{\delta V} = \frac{dp}{dT}.$$

Dies ist identisch mit der Gleichung von Clausius-Clapeyron (Bryan 138)

$$(13a) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{Q}{v' - v''}.$$

Aus der Gleichung (12) folgen die Sätze von van t'Hoff und Braun-Le Chatelier¹¹⁾, daß bei Temperaturerhöhung das Gleichgewicht sich so verschiebt, daß Wärme absorbiert wird, bei Druckerhöhung so, daß das Volumen kleiner wird. Denn da $\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} > 0$ (wegen der Stabilität, Bryan Nr. 17), so hat $\frac{\delta Q}{\delta n}$ das gleiche bzw. $\frac{\delta V}{\delta n}$ das entgegengesetzte Zeichen wie dn .

b) Phasen gleicher Zusammensetzung.^{11a)} Es seien zwei Stoffe in zwei Phasen gegeben. Man nehme zwei einfachste virtuelle Umsetzungen vor:

1. $\delta n_1' = -\delta n_1''$, $\delta n_2' = \delta n_2'' = 0$,
2. $\delta n_2' = -\delta n_2''$, $\delta n_1' = \delta n_1'' = 0$.

Aus Gleich. (12) erhält man:

1. $-\frac{\delta Q_1}{\delta n_1'} \frac{dT}{T} + \frac{\delta V_1}{\delta n_1'} dp + dn_1' \frac{\partial \mu_1'}{\partial n_1'} - dn_1'' \frac{\partial \mu_1''}{\partial n_1''} + dn_2' \frac{\partial \mu_1'}{\partial n_2'} - dn_2'' \frac{\partial \mu_1''}{\partial n_2''} = 0$,
2. $-\frac{\delta Q_2}{\delta n_2'} \frac{dT}{T} + \frac{\delta V_2}{\delta n_2'} dp + dn_1' \frac{\partial \mu_2'}{\partial n_1'} - dn_1'' \frac{\partial \mu_2''}{\partial n_1''} + dn_2' \frac{\partial \mu_2'}{\partial n_2'} - dn_2'' \frac{\partial \mu_2''}{\partial n_2''} = 0$.

Führen wir den Molenbruch $x = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ ein und berücksichtigen, daß μ nur von x , nicht aber von den n einzeln abhängt, so wird

$$\begin{aligned} & -\frac{\delta Q_1}{\delta n_1'} \frac{dT}{T} + \frac{\delta V_1}{\delta n_1'} dp + \frac{\partial \mu_1'}{\partial x'} dx' - \frac{\partial \mu_1''}{\partial x''} dx'' = 0, \\ & -\frac{\delta Q_2}{\delta n_2'} \frac{dT}{T} + \frac{\delta V_2}{\delta n_2'} dp + \frac{\partial \mu_2'}{\partial x'} dx' - \frac{\partial \mu_2''}{\partial x''} dx'' = 0. \end{aligned}$$

11) J. Moutier, Bull. de la Soc. Philomath. (7) 1 (1877), p. 39; G. Robin, ebd. (7) 4 (1879), p. 24; J. W. Gibbs, l. c. p. 36, 144, 146, 202; J. H. van t'Hoff, Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884; H. Le Chatelier, Paris C. R. 99 (1884), p. 786; 100 (1885), p. 50, 441; Recherches experimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, Paris 1888, p. 48, 210; F. Braun, Wied. Ann. 33 (1888), p. 337; Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 269. Die übliche Anwendung des „Braun-Le Chatelierschen Prinzips“ kritisiert P. Ehrenfest, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 227.

11a) W. Gibbs, Thermodynamische Studien, p. 118; D. Konowalow, Wied. Ann. 14 (1881), p. 34.

Schreiben wir noch

$$\frac{\delta Q_1}{\delta n'_1} = \Delta Q_1, \quad \frac{\delta Q_2}{\delta n'_2} = \Delta Q_2, \quad \frac{\delta V_1}{\delta n'_1} = \Delta V_1, \quad \frac{\delta V_2}{\delta n'_2} = \Delta V_2$$

(das sind also die Wärmetönungen und Volumenänderungen beim Übertritt von ein Mol 1 bzw. 2 in die andere Phase) und berücksichtigen als Spezialfall von (10)

$$(10') \quad x \frac{\partial \mu_1}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \mu_2}{\partial x} = 0,$$

so können wir auflösen und erhalten:

$$(14) \quad dx' = \frac{1-x'}{(x''-x') \frac{\partial \mu_1}{\partial x'}} \left\{ (\Delta Q_2(1-x'') + \Delta Q_1 x'') \frac{dT}{T} - (\Delta V_2(1-x'') + \Delta V_1 x'') dp \right\},$$

$$dx'' = \frac{1-x''}{(x''-x') \frac{\partial \mu_1}{\partial x''}} \left\{ (\Delta Q_2(1-x') + \Delta Q_1 x') \frac{dT}{T} - (\Delta V_2(1-x') + \Delta V_1 x') dp \right\}.$$

D. h., wenn die Zusammensetzung beider Phasen gleich wird ($x'' = x'$), wird T bei konstantem p bzw. p bei konstantem T ein Extremwert.

Für die im Nenner vorkommenden Größen $\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$ kann man natürlich unter Einführung des mit μ gleichen Potentials der mit dem Stoff im Gleichgewicht befindlichen Dampfphase schreiben

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = RT \frac{\partial \lg p_1}{\partial x},$$

wo p_1 der Dampfdruck des Stoffes 1 ist.

4. Nernstsches Wärmetheorem. Wir haben im vorhergehenden gesehen, daß wir aus der Kenntnis der spezifischen Wärmen und der Zustandsgleichung, die uns durch Messungen oder durch die Theorie bekannt sein mögen, alle thermodynamisch wichtigen Größen berechnen können, wenn wir sie auf einen Normalzustand beziehen, der durch bloße Temperatur- oder Volumenänderung erreichbar ist. Bei Übergängen in eine andere Phase oder Substanzumwandlung geht dann in unsere Gleichungen eine Konstante ein, die der Entropieänderung beim Übergang aus dem Bezugszustand der einen Phase (Modifikation usw.) in den Bezugszustand der neuen Phase entspricht. Diese Entropieänderung ist nicht anders zu definieren als durch eben jenen reversibel gedachten Übergang. Soll sie allgemeineren Charakter haben, so kann sie nur durch eine allgemeine Theorie oder einen allgemeinen, aus der Erfahrung abstrahierten Satz gegeben werden.