Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes

Nernst, Walther

Halle (Saale), 1918

Kapitel VIII. Einige wichtige mathematische Formeln

urn:nbn:at:at-ubi:2-6695

Kapitel VIII.

Einige wichtige mathematische Formeln.

Bei der Anwendung des Wärmesatzes handelt es sich hauptsächlich um die Auswertung folgender Integrale:

$$E = \int_0^T C_p dT \text{ und } F = T\int_0^T \frac{E}{T^2} dT.$$

Entwickeln wir C_p, was stets gestattet ist und häufig sich empfehlen wird, in eine Reihe nach ganzen Potenzen von T

$$C_p = +bT + cT^2 + dT^3 + \ldots.$$

so wird

$$(49) \quad \ldots \quad E = +\frac{b}{2}T^2 + \frac{c}{3}T^3 + \frac{d}{4}T^4 + \ldots.$$

und

$$(50) \quad \ldots \quad -F = -\frac{b}{2}T^2 - \frac{c}{2\cdot 3}T^3 - \frac{d}{3\cdot 4}T^4 \ldots.$$

Meistens aber wird man sich zur Darstellung von C_p der Funktionen von Einstein oder Debye bedienen.

Mit Benutzung von Einsteins Funktion wird

$$(51) \quad \ldots \quad C_p = 3R\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + kT^{3/2}.$$

Darin trägt das Zusatzglied auf der rechten Seite der Korrektion von C_v auf C_p Rechnung (vgl. S. 55). Durch Integration folgt (wie man sich am einfachsten durch Differentiation überzeugt)

$$(52) \quad \ldots \quad E = 3R\frac{\beta\nu}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)} + \frac{2}{5}kT^{5/2}$$

und

$$(53) \quad . \quad -F = 3RT\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right) - 3R\beta\nu - \frac{4}{15}kT^{5/2}.$$

Zur bequemeren Handhabung dieser Formeln finden sich am Schlusse dieses Buches Tabellen berechnet. — Die Behandlung der Formel von Lindemann und mir (S. 49) ergibt sich hiernach ohne weiteres; in dem Werke von Pollitzer finden sich hierfür ausführliche Tabellen.

Bei weitem am wichtigsten ist zurzeit die Funktion von Debye; hiernach wird (vgl. S. 50)

$$(54)\quad C_v = 3R\left(\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\beta\nu}\right)^3 - \frac{3\frac{\beta\nu}{T}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\right.$$
$$\left. - 12\frac{\beta\nu}{T}\sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-n\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{1}{n\frac{\beta\nu}{T}} + \frac{3}{n^2\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2} + \frac{6}{n^3\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^3} + \frac{6}{n^4\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^4}\right)\right).$$

Auch hierfür findet sich am Schlusse eine ausführliche Tabelle berechnet. Da die Behandlung des Zusatzgliedes, das C_v auf C_p korrigiert, bereits oben erfolgt ist, lassen wir es nunmehr fort; es folgt dann, wie Debye gezeigt hat,

$$(55)\quad E = \frac{9}{12}R\left(\frac{C}{C_\infty} + \frac{3x}{e^x-1}\right)T;\quad x = \frac{\beta\nu}{T},\ C_\infty = 3R.$$

Eine Reihenentwicklung liefert (vgl. Gleichung 54):

$$E = 0{,}75\beta\nu R\left(\frac{77\cdot 94}{x^4} - 12\sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-nx}\left(\frac{1}{nx} + \frac{3}{n^2x^2} + \frac{6}{n^3x^3} + \frac{6}{n^4x^4}\right)\right).$$

Die Integration zur Ermittelung von F bietet keine Schwierigkeiten: mit Hilfe der bekannten Rekursionsformel

$$\int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^{n+1}}dx = \frac{1}{n}\frac{e^{-x}}{x^n} - \frac{1}{n}\int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^n}dx$$

findet man leicht (Nernst 78 u. 79)

$$(56)\quad F = 9R\left[\frac{2{,}1646}{x^3} - \sum e^{-nx}\left(\frac{1}{n^2x} + \frac{2}{n^3x^2} + \frac{2}{n^4x^3}\right)\right]T.$$

Führt man in (56) Gleichung (54) ein, so findet man

$$(57)\quad F = 9R\left(\frac{C}{C_\infty 36} + \frac{x}{(e^x-1)12} + \sum\frac{e^{-nx}}{3n}\right)T,$$

welche Formel erheblich bequemer wird als (56), wenn für $\frac{C}{C_\infty} = \frac{C}{3R}$ Werte berechnet sind, wie durch Debye (a. a. O. S. 803) und ausführlicher in der betreffenden Tabelle des Anhangs geschehen.

Mein verstorbener berühmter Kollege Schwarzschild teilte mir seinerzeit freundlich mit, daß sich F auch in geschlossener Form darstellen lasse:

$$(58)\quad F = 9R\left(\frac{C}{C_\infty 36} + \frac{x}{(e^x-1)12} - \frac{1}{3}\ln(1-e^{-x})\right)T;$$

dieser Ausdruck ergibt sich nämlich aus (57), wenn man die Beziehung benutzt

$$-\ln(1-y) = y + \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{3} + \ldots$$

und

$$y = e^{-x}$$

setzt.

Mit Hilfe der am Schluß des Buches mitgeteilten Tabellen ist die Verwendung obiger Ausdrücke zur Berechnung von U und A ganz einfach.

Natürlich kann man auch analytische Formulierungen ganz entbehren und sich lediglich auf graphische Darstellung beschränken, wobei man folgendermaßen zu verfahren hat.

Man trägt die gemessenen Werte von C_p auf und extrapoliert, bei tiefsten Temperaturen unter Benutzung des T^3-Gesetzes, bis zum absoluten Nullpunkt. Durch Ausmessen des von der Temperaturachse, der Kurve und einer bei T gelegenen Ordinate eingeschlossenen Flächenstücks erhält man E als Funktion von T. Hierauf trägt man $\frac{E}{T^2}$ ebenfalls graphisch auf und erhält entsprechend das Integral $\int_0^T \frac{E}{T^2} dT$ für beliebige Temperaturen und somit auch F in seiner Abhängigkeit von der Temperatur. Frl. Miething hat in der letzten Zeit für alle festen Körper, für die hinreichende Messungen von C_p vorliegen, derartige Tabellen aufgestellt, mit deren Hilfe jede Berechnung einer Reaktion sich auf eine einfache Addition von Werten reduziert, die den betreffenden Tabellen direkt zu entnehmen sind.

Als Beispiel derartiger Tabellen mögen in kurzem Auszuge hier diejenigen für Silber, Jod und Jodsilber folgen.

Silber.

$T=$	20	50	100	200	250	280	290
$E=$	1,84	47,0	243	785	1077	1257	1316
$F=$	0,61	19,6	154	722	1164	1449	1546

Jod.

$T=$	20	50	100	200	250	280	290
$E=$	11	124	390	973	1287	1482	1548
$F=$	5	78	379	1368	1989	2391	2530

Jodsilber $\frac{1}{2}$(Ag J).

$T=$	20	50	100	200	250	280	290
$E=$	14	99	366	926	1234	1421	1485
$F=$	8	79	342	1243	1820	2198	2328

Eine praktische Verwendung dieser Zahlen folgt w. u.