

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Mechanische Wärme-Theorie

Holtzmann, Karl Heinrich Alexander

Stuttgart, 1866

Aenderung des Aggregatzustands

[urn:nbn:de:bsz:31-272364](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-272364)

$$v\delta = \frac{dv}{d\theta} = v_0(-\alpha + 2\beta\theta - 3\gamma\theta^2)$$

und also für 0° daraus $\delta = -\alpha$. v_0 ist dabei = 0,001 ^{kil}.

Die Zusammendrückbarkeit des Wassers ist bei 0° nach Grassi gleich 0,000503 für eine Atmosphäre Druck. Damit erhält man $c_1 - c = 0,000496$, was mit $c_1 = 1$ gibt $c = 0,999504$. Für 25° erhält man $c_1 - c = 0,01005$; c_1 ist nach Regnault gleich 1,00156, daher $c = 0,99151$.

Aenderung des Aggregatzustands.

19. Schreibt man die Gleichung (14) in die Form

$$\frac{dU}{dv} = \Delta S - \Lambda(a + \theta) \frac{dS}{d\theta} = -\Lambda(a + \theta)^2 \frac{d \frac{S}{a + \theta}}{d\theta},$$

so wird
$$U - U_0 = -\Lambda(a + \theta)^2 \int_{v_0}^v \frac{d \frac{S}{a + \theta}}{d\theta} dv, \quad (20)$$

wo U_0 die Wärmemenge ist, welche von irgend einem Anfangszustande an die Masse 1 des Körpers auf das Volum v_0 und die Temperatur θ zu bringen vermag, wobei die etwa auf den Körper übertragene oder von ihm abgegebene äussere Arbeit auf Wärme reducirt zu der zugeführten Wärme addirt oder von ihr subtrahirt ist. U ist dieselbe Grösse für den Endzustand v, θ .

Diese Formel soll nun auf einige Erscheinungen speciell angewandt werden.

Schmelzen. Denkt man sich die Masse 1 eines Körpers zusammengesetzt aus m Theilen flüssigen Körpers und $1 - m$ desselben Körpers im festen Zustande beide bei der Temperatur des Schmelzens, ist w das Volum der Masse 1 im flüssigen und w_1 das Volum der Masse 1 im festen Zustande, so ist das Volum des Gemenges

$$v = mw + (1 - m)w_1 = m(w - w_1) + w_1$$

und also

$$dv = (w - w_1) dm$$

die Aenderung des Volums, wenn dm der festen Masse schmilzt. Substituirt man das in die Gleichung (20), so erhält man

$$U - U_0 = -\Lambda(a + \theta)^2 \frac{d \frac{S}{a + \theta}}{d\theta} (w - w_1) m$$

als die Wärmemenge, welche zur Schmelzung der Masse m verwendet wird.

Ist L die latente Wärme des hier betrachteten flüssigen Körpers, so ist Lm die zur Schmelzung der Masse m von aussen zugeflossene Wärme, und steht der Körper unter dem Drucke $p = -S$, so ist $U - U_0 = Lm - Ap(w - w_1)m$, weil hierbei die Arbeit $p(w - w_1)m$ nach aussen abgegeben worden ist. Dies in obige Formel substituirt, gibt

$$L - Ap(w - w_1) = + A(a + \theta)^2 \frac{d \frac{p}{a + \theta}}{d\theta} (w - w_1)$$

$$= A \left[(a + \theta) \frac{dp}{d\theta} - p \right] (w - w_1)$$

oder

$$L = A(a + \theta) \frac{dp}{d\theta} (w - w_1). \quad (21)$$

Für schmelzendes Eis ist w , das Volum der Masseneinheit Wasser, kleiner als w_1 , das Volum der Masseneinheit Eis. Es muss also hier, da L positiv ist, $\frac{dp}{d\theta}$ negativ sein; d. h. es muss der Druck kleiner werden, wenn bei höherer Temperatur ein Gemenge von Eis und Wasser bei demselben Volum bestehen soll, oder umgekehrt die Temperatur abnehmen, wenn der Druck zunimmt. Die Temperatur, bei welcher Eis und Wasser zugleich bestehen, nennt man aber den Schmelzpunkt des Eises und dieser liegt also unter höherem Drucke niedriger, als bei geringerem Druck. Bei solchen Körpern dagegen, welche sich beim Schmelzen ausdehnen, wie z. B. Wallrath, Paraffin, Schwefel, liegt der Schmelzpunkt bei höherem Drucke höher, als bei niedrigerem.

Diese Folgerungen sind durch die Erfahrung bestätigt worden.

Für Wasser von 0° hat man $w = 0,001$ und $w_1 = 0,001092$, $L = 80$. Will man dp in Atmosphären messen, so hat man noch 10336 dp für das dp der obigen Formel zu setzen. Damit wird diese

$$d\theta = -0,00766 dp$$

in Celsius'schen Graden, oder

$$d\theta' = -0,0138 dp$$

in Fahrenheit'schen Graden.

W. Thomson füllte den Oersted'schen Wassercompressions-
 apparat mit klaren Eisstücken und Wasser, und brachte darein ein
 sehr empfindliches Aetherthermometer und ein Manometer. Die Tem-
 peratur des Gemenges sank, als der Druck erhöht wurde. Er fand

Beobachteter Druck	Temperaturniedrigung		Diff.
	beobachtet	berechnet	
8,1 Atm.	0°,106 F.	0°,112 F.	+ 0,006
16,8 „	0°,232	0°,238	+ 0,006.

Die berechneten Werthe ergeben sich aus obiger Formel.

Bei Paraffin und Wallrath hat Bunsen eine Erhöhung des
 Schmelzpunktes bei wachsendem Drucke nachgewiesen. Dasselbe
 fand Hopkins bei Wachs, Stearin, Schwefel.

Verdampfen. Dieselbe Betrachtung, wie sie oben für das
 Schmelzen angestellt wurde, gilt auch für das Verdampfen bei
 Ueberschuss des verdampfenden Körpers, also für den Siedepunkt.
 Es ist somit die latente Wärme des Dampfes

$$L = A(a + \theta)(w - w_1) \frac{dp}{d\theta},$$

wo w das Volum der Masseneinheit Dampf und w_1 das Volum der
 Masseneinheit des verdampfenden Körpers ist, p der Druck und θ
 die Temperatur, bei welchen das Verdampfen eintritt.

Diese Formel hat Clausius benützt, um zu untersuchen, wie
 weit gesättigte Wasserdämpfe das Mariotte-Gaylussac'sche Gesetz
 befolgen. Multiplicirt man nämlich mit

$$\frac{a}{(a + \theta)^2} \cdot \frac{1}{p} \frac{dp}{d\theta},$$

so erhält man

$$Ap(w - w_1) \frac{a}{a + \theta} = \frac{aL}{(a + \theta)^2} \cdot \frac{1}{p} \frac{dp}{d\theta}$$

und wenn die Dämpfe das obige Gesetz befolgen, wo also $pw =$
 $\frac{R}{s}(a + \theta)$ wäre, so würde die linke Seite dieser Gleichung, da w_1
 sehr klein gegen w ist, sehr nahe gleich

$$\frac{ARa}{s},$$

also constant werden. Clausius berechnet nun nach den Beobachtungen von Regnault die rechte Seite dieser Gleichung und findet, dass diese für niedere Temperaturen sehr nahe constant wird, dass aber für 100° und darüber hinaus Werthe erhalten werden, welche von den ersten merklich und stetig abweichen, dass also gesättigte Wasserdämpfe zwar bei 0° und niedrigen Temperaturen wohl das Mariotte-Gaylussac'sche Gesetz befolgen, dass sie aber bei 100° schon merklich davon abweichen und dass dieses mit der höheren Temperatur zunimmt. Clausius vereinigt die von ihm für die rechte Seite der obigen Gleichung berechneten Werthe durch die Formel

$$m - ne^{k\theta},$$

wo $m = 31,549$, $n = 1,0486$ und $k = 0,007138$ ist. Für $\theta = 0$ erhält man hieraus

$$\frac{ARa}{s} = 31,549 - 1,0486 = 30,5004$$

und damit das specifische Gewicht des gesättigten Wasserdampfes von 0° gegen Luft von gleicher Temperatur und Druck

$$s = \frac{ARa}{30,5004} = 0,61940$$

statt des aus der chemischen Zusammensetzung berechneten 0,622. Bei höheren Temperaturen wird aber das specifische Gewicht des gesättigten Wasserdampfes grösser, z. B. bei 100° gleich 0,6424.

Der Ausdruck $p(w - w_1)$ ist die beim Verdampfen der Masseneinheit nach aussen abgegebene Arbeit und $Ap(w - w_1)$ ihr Wärmeäquivalent. Für diesen Ausdruck gibt Zeuner (Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. Freiburg 1860. S. 88) den empirisch aus den Zahlen von Clausius berechneten Werth:

$$30,456 \ln \frac{a + \theta}{100}.$$

Bestimmung der specifischen Wärme des Wasserdampfes bei constantem Druck.

20. Bezeichnet man mit K die Wärmemenge, welche man zu Wasser von 0° zuführen muss, um sie dort zu verdampfen, und dann mit Beibehaltung der Temperatur 0° soweit zu verdünnen, dass der Dampf sich wie ein vollkommenes Gas verhält, wobei er also das Mariotte-Gaylussac'sche Gesetz befolgt, und seine specifische