

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Mechanische Wärme-Theorie

Holtzmann, Karl Heinrich Alexander

Stuttgart, 1866

Anwendungen des Bisherigen

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

Anwendungen des Bisherigen

auf Flüssigkeiten.

18. Die letzte Formel hat für Flüssigkeiten zuerst W. Thomson aufgestellt; sie gilt unter der angegebenen Beschränkung für jeden Körper. Joule hat diese Formel einer experimentellen Untersuchung unterworfen, indem er Wasser Pressungen von 15 bis 25 Atmosphären aussetzte und Oel Pressungen von 8 bis 25 Atmosphären, und dabei die Temperaturänderungen beobachtete. Für Wasser ist bei 0° die Ausdehnung δ für eine Temperaturerhöhung negativ, und für ein negatives dS , d. h. für eine Pressungserhöhung muss daher $d\theta$ negativ werden, oder Wasser von 0° muss sich unter einem plötzlich auf dasselbe ausgeübten Druck abkühlen, während bei Wasser, das ursprünglich über 10° warm war, eine Temperaturerhöhung unter grösserem Druck eintreten muss. Diese von der Formel angesagten Erscheinungen bestätigten die Versuche von Joule; in den Zahlenwerthen entfernen sich seine Resultate ziemlich weit von den durch die Formel angegebenen.

Die Formel (16), welche eine constante Temperatur voraussetzt, kann dazu benützt werden, um die Differenz der specifischen Wärmen für Flüssigkeiten zu berechnen, deren Zusammendrückbarkeit und deren thermische Ausdehnung bekannt ist.

Für Quecksilber ist nach den Versuchen von Regnault und der Rechnung von Grassi die Zusammendrückbarkeit durch eine Atmosphäre bei 0° gleich $0,00000295 = -\frac{dv}{v}$. Die Ausdehnung des Volums 1 für eine Temperaturerhöhung um 1° C. oder δ ist gleich $0,000179007$; v für Meter und Kilogramm $= \frac{1}{13596}$; $dS = -10333 \text{ kil}$. Damit wird $c_1 - c = 0,005367$, was mit $c_1 = 0,03332$ die specifische Wärme des Quecksilbers bei constantem Volum $c = 0,02795$ gibt.

Für Wasser ist nach Kopp zwischen 0° und 25°

$$v = v_0(1 - \alpha\theta + \beta\theta^2 - \gamma\theta^3),$$

wobei $\alpha = 0,000061045$; $\beta = 0,000007783$; $\gamma = 0,00000003734$ ist. Damit erhält man

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

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

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 Wassercompressionsapparat mit klaren Eisstücken und Wasser, und brachte darein ein sehr empfindliches Aetherthermometer und ein Manometer. Die Temperatur des Gemenges sank, als der Druck erhöht wurde. Er fand

Beobachteter Druck	Temperaturerniedrigung beobachtet	berechnet	Diff.
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

Wärme bei constantem Volumen constant gleich γ ist, so wird dieser Dampf, wenn er mit Beibehaltung dieses Volums auf θ^0 erwärmt wird, die Wärmemenge

$$K + \gamma\theta$$

aufnehmen. Wird er nun aus dem Volumen w_0 in w mit Beibehaltung der Temperatur θ ausgedehnt, so ist die hiezu nöthige Wirkungsfuction

$$U = K + \gamma\theta + (a + \theta)^2 \int_{w_0}^w \frac{d \frac{p}{a + \theta}}{d\theta} \cdot dw.$$

Da aber der Dampf sich wie ein vollkommenes Gas hiebei verhält, so ist $pw = R(a + \theta)$ und daher das Integral Null, also:

$$U = K + \gamma\theta.$$

Nun befolgt nach Clausius der Dampf in der Nähe des Eispunktes schon im gesättigten Zustand das Mariotte-Gaylussac'sche Gesetz. Man kann also oben das Volumen w so wählen, dass der Dampf bei der Temperatur θ , welche nicht weit von dem Eispunkte wegliegen soll, gesättigt ist. Dann ist U in dem obigen Ausdruck die Wärmemenge, welche einschliesslich der äusseren Arbeit erfordert wird, um die Masseneinheit Wasser von 0^0 in gesättigten Dampf von θ^0 zu erwärmen. Dies ist aber nach Regnault:

$$605,5 + 0,305\theta - Ap(w - w_1),$$

wenn man die gewöhnlich gebrauchten Wärmeeinheiten zu Grund legt und beachtet, dass bei dieser Verdampfung die Arbeit $p(w - w_1)$ nach aussen abgegeben wird. Man hat also:

$$605,5 + 0,305\theta - Ap(w - w_1) = K + \gamma\theta.$$

Lässt man hier w_1 oder das Volum des Wassers gegen das Volum w des Dampfes weg und setzt $pw = R(a + \theta)$, so wird:

$$605,5 + 0,305\theta - AR(a + \theta) = K + \gamma\theta,$$

woraus für die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Volumen in der Nähe von 0^0 folgt:

$$\gamma = 0,305 - AR$$

und also nach dem Satze, dass die Differenzen der specifischen Wärmen der vollkommenen Gase gleich AR seien (8), die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Druck gleich $0,305$. Diese Bestimmung, ungefähr in obiger Weise, rührt von Kirchhoff her. (Pogg. Ann. 103. p. 177.)

Verhalten des Wasserdampfs bei Compression und Expansion.

21. Nimmt man die Masse m Dampf und die Masse $(1 - m)$ Flüssigkeit, aus welcher jener Dampf entstanden ist; ist v das Volum des Gemenges, w das Volum der Masseneinheit Dampf und w_1 der Masseneinheit Flüssigkeit in jenem Volum v , ferner p der Druck und θ die Temperatur, und lässt man die Wärmemenge dQ hinzutreten und die Pressung auf $(p + dp)$ steigern, so dass das Volum v dasselbe bleibt, so wird eine Menge dm der Flüssigkeit verdampfen, es wird sich ebenso viel gesättigter Dampf mehr bilden und dabei die Temperatur von θ auf $(\theta + d\theta)$ steigen. Hierzu ist Wärme erforderlich, erstens um die Temperatur der Flüssigkeit zu erhöhen, nämlich $c_2 d\theta(1 - m)$, wenn c_2 die spezifische Wärme der Flüssigkeit bei constantem Volumen ist; zweitens um die Dampfmenge dm zu bilden — Ldm , wenn L die latente Wärme des Dampfes ist; drittens muss dem vorhandenen Dampf soviel Wärme zugeführt werden, um ihn bei der Volumverminderung, welche er erleidet, beim Maximum der Spannkraft zu erhalten, nämlich $hmd\theta$, wo h die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes bei der Druckerhöhung dp ist. Damit erhält man die Gleichung:

$$c_2(1 - m)d\theta + Ldm + hmd\theta = dQ = \frac{dU}{d\theta} d\theta,$$

weil das Volum ungeändert bleibt; dieses ist:

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

woraus, weil v constant ist, die Temperatur sich ändert:

$$0 = m \frac{d(w - w_1)}{d\theta} d\theta + \frac{dw_1}{d\theta} d\theta + (w - w_1) dm.$$

Damit wird obige Gleichung:

$$c_2(1 - m) - \frac{1}{w - w_1} \left\{ m \frac{d(w - w_1)}{d\theta} + \frac{dw_1}{d\theta} \right\} L + hm = \frac{dU}{d\theta}$$

und da c_2, w, w_1, L, h nur von der Temperatur, nicht von v abhängen, durch Ableitung nach v :

$$\left\{ -c_2 - \frac{1}{w - w_1} \frac{d(w - w_1)}{d\theta} L + h \right\} \frac{dm}{dv} = \frac{d^2 U}{d\theta dv}$$

und mit $\frac{dm}{dw} = \frac{1}{w - w_1}$ folgt:

$$-c_2 - \frac{d(w - w_1)}{d\theta} \frac{L}{w - w_1} + h = \frac{d^2 U}{d\theta dv} (w - w_1).$$

Aus Gleichung (14) erhält man, wenn man p für (—S) setzt:

$$\frac{dU}{dv} = (a + \theta) \frac{dp}{d\theta} - p \quad \text{und} \quad \frac{d^2U}{dv d\theta} = (a + \theta) \frac{d^2p}{d\theta^2};$$

dann ist:

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

woraus man durch Ableiten nach θ und Elimination von $\frac{dp}{d\theta}$, $\frac{d^2p}{d\theta^2}$

und $\frac{d^2U}{dv d\theta}$ erhält:

$$\frac{dL}{d\theta} + c_2 - h = \frac{L}{a + \theta} \quad (22)$$

Aus dieser Gleichung, welche Clausius aufgestellt hat, kann man h berechnen. Für Wasserdampf wird:

$$h = 1,305 - \frac{606,5 - 0,695\theta - 0,00002\theta^2 - 0,0000003\theta^3}{273 + \theta},$$

was für die Temperaturen

0° 50° 100° 150° 200°

den Werth von h gibt:

— 1,916 — 1,465 — 1,133 — 0,879 — 0,676.

Dieser negative Werth von h zeigt an, dass man gesättigten Dämpfen, welche in ein kleineres Volumen durch Erhöhung des Druckes und der Temperatur gebracht werden, Wärme entziehen müsse, um sie als gesättigte Dämpfe zu erhalten, dass sie dagegen bei der Ausdehnung Wärmezufuhr bedürfen, um in gesättigtem Zustand zu bleiben oder dass sie ohne solche sich theilweise niederschlagen. Dies letztere hat Hirn in Colmar durch die Erfahrung bestätigt.

