

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_0090

LOG Titel: 22. Vollkommene Gase

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

III. Anwendung der thermodynamischen Prinzipien auf besondere Systeme.

22. Vollkommene Gase. Die Mehrzahl der Gase genügt, wie man gefunden hat, mit grösserer oder geringerer Näherung den folgenden Gesetzen, vorausgesetzt, dass ihr Zustand hinsichtlich Druck und Temperatur genügend weit von demjenigen Zustande entfernt ist, in dem sie tropfbar-flüssig werden.

1) *Das Boyle'sche Gesetz*⁶⁴⁾ (auch *Mariotte'sches Gesetz* genannt). Wenn die Temperatur konstant ist, ändert sich das Volumen umgekehrt wie der Druck. Es ist also $pv = \text{const.}$, wenn $T = \text{const.}$, oder allgemeiner ausgedrückt:

$$pv = f(T) = \text{Funktion von } T \text{ allein.}$$

2) *Das Gay-Lussac-Joule'sche Gesetz*⁶⁵⁾. Bei der isothermischen Kompression eines Gases wird die ganze Kompressionsarbeit in Wärme umgesetzt; umgekehrt ist bei der isothermischen Expansion eines Gases die geleistete Arbeit der aufgenommenen Wärme äquivalent.

3) *Die Clausius'sche Annahme*⁶⁶⁾. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist von der Temperatur unabhängig.

Ein vollkommenes Gas ist eine ideale Substanz, welche auf zwei Weisen definiert werden kann. Nach der einen Definition ist ein vollkommenes Gas eine Substanz, welche den beiden ersten Gesetzen genau genügt; nach der anderen, von *Clausius* zu Grunde gelegten Definition ist es eine Substanz, die allen drei Gesetzen genau genügt.

Wir leiten zunächst aus der ersten Definition die hauptsächlichsten Gasesetze ab. Wenn ein Gas bei konstanter Temperatur langsam

64) *R. Boyle*, New experiments touching the Spring of Air. London 1660; *Mariotte*, Second Essai de Physique 1679, Ges. Werke. Haag 1740, p. 151.

65) Dasselbe wurde durch den folgenden Versuch festgestellt. Man nimmt zwei gleiche Kupfergefässe *A* und *B*, welche durch einen Hahn verbunden und in Wasser getaucht sind. Gefäss *A* enthält komprimiertes Gas, Gefäss *B* ist leer. Lässt man das Gas von *A* nach *B* übergehen, so darf das Wasser nicht erwärmt werden, wenn das Gesetz richtig ist. In dieser Weise wurde der Versuch von *Joule* bei seinen Untersuchungen zum ersten Hauptsatz angestellt. Vgl. *Phil. Mag.* (3) 26 (1845), p. 376; *Papers* 1, p. 172. Indessen ist zu bemerken, dass ein im wesentlichen gleiches Verfahren schon 1806 von *Gay-Lussac* mit Erfolg angewandt wurde. Vgl. *Mém. Soc. d'Arceuil* 1 (1807), p. 202. Gewöhnlich verbindet man den Namen *Gay-Lussac's* mit derjenigen Folgerung dieses Gesetzes, die wir unten als *Charles'sches Gesetz* aufführen werden. Weitere Versuche wurden von *Hirn* gemacht (*Th. mécanique de la chaleur* (3^e Ausg.) Paris (1875) 1, p. 298).

66) Dieselbe wird durch Versuche von *Regnault* gerechtfertigt.

expandiert, so gilt wegen $dT = 0$ (vgl. Gleichung (68)) $dq = l_p dv$. Andererseits ist nach dem *Joule'schen* Gesetze $dq = pdv$. Hieraus folgt

$$(107) \quad l_p = p.$$

Nach der *Clapeyron'schen* Gleichung (89) ist aber

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{l_p}{T} = \frac{p}{T}.$$

Durch Integration folgt, dass p proportional mit T wird. Mit Hinzunahme des *Boyle'schen* Gesetzes folgt hieraus, dass pv proportional mit T ist, oder dass

$$(108) \quad pv = BT.$$

Der Wert der Integrations-Konstanten B ist offenbar umgekehrt proportional der Dichte des Gases bei dem betreffenden Druck und der betreffenden Temperatur.

In der kinetischen Gastheorie wird gezeigt, dass bei gegebener Temperatur der Gasdruck nur von der Anzahl n der Moleküle in der Volumeinheit abhängt (*Avogadro'sche Regel*). Bedeutet M das sog. Molekulargewicht, d. h. das Verhältnis der Masse eines Moleküls des betr. Gases zur Masse eines Wasserstoffatoms, so ist die Masse der Volumeinheit proportional zu Mn und daher das Volumen der Masseneinheit proportional zu $1/Mn$; also wird n für alle Gase proportional mit $1/Mv$. Daraus folgt, dass B umgekehrt proportional mit M ist. Setzt man also $B = R/M$, so wird R eine universelle Konstante, d. h. R hat für alle Gase den gleichen Wert⁶⁷⁾. Setzt man $v' = Mv$, so ist v' das sog. Molekularvolumen. Gl. (108) kann nun auch so geschrieben werden, dass sie nur die universelle Konstante R enthält, nämlich

$$(109) \quad pv' = RT.$$

Die absolute Temperatur eines Gases ist sowohl nach Gl. (108) wie nach (109) bei festgehaltenem Druck dem Volumen und bei unveränderlichem Volumen dem Druck proportional. Das erste dieser beiden Ergebnisse ist unter dem Namen *Charles'sches* oder *Gay-Lussac'sches* Gesetz bekannt⁶⁸⁾.

67) In den Bezeichnungen folgen wir dem Vorgange von *Zeuner* und unterscheiden demgemäss konsequent zwischen der für das einzelne Gas charakteristischen *Gaskonstanten* B und der *universellen Gaskonstanten* $R = BM$.

68) Aus diesem Gesetz folgt, dass der kubische Ausdehnungskoeffizient eines vollkommenen Gases bei konstantem Druck

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{1}{T}$$

bei gleicher Temperatur für alle vollkommenen Gase der gleiche ist. *Gay-*

Mithin stellt ein vollkommenes Gas, von dem entweder der Druck oder das Volumen konstant gehalten wird, ein *Thermometer* dar, indem sein Volumen oder sein Druck der absoluten Temperatur proportional ist. Ist das Gas gewöhnliche Luft, so erhält man das sogenannte *Luftthermometer* von konstantem Druck oder konstantem Volumen, welches leicht experimentell zu realisieren ist. Nach den vorausgehenden Erörterungen giebt ein Luftthermometer eine *angenäherte* absolute Temperaturskala. Um eine genaue Skala zu erhalten, müsste man die Abweichungen der Luft von dem *Boyle'schen* und *Joule'schen* Gesetz durch den Versuch bestimmen; hierüber wird in der folgenden Nummer berichtet werden.

Aus (71), (107) und (108) ergibt sich noch die zu (107) analoge Gleichung:

$$(107') \quad l_p = l_v \left(\frac{dv}{dp} \right)_T = p \cdot \left(-\frac{v}{p} \right) = -v.$$

Weiter ist

$$(110) \quad du = dq - pdv = \gamma_v dT + (l_v - p)dv = \gamma_v dT,$$

letzteres wegen Gleichung (107). Nun ist aber du ein vollständiges Differential. Daher wird γ_v eine Funktion von T allein. Das heisst: *die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist eine Funktion der Temperatur allein. Das Gleiche gilt von der inneren Energie u .*

Nach Nr. 18 Gleichung (71) ist für ein vollkommenes Gas:

$$(111) \quad \gamma_p - \gamma_v = l_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = p \frac{B}{p} = B,$$

das heisst: *Die Differenz der spezifischen Wärmen ist für ein und dasselbe Gas eine Konstante.* Für verschiedene Gase verhalten sich die Differenzen der spezifischen Wärmen umgekehrt wie die Molekulargewichte.

Genügt das Gas auch noch der *Clausius'schen* Annahme, so werden beide spezifischen Wärmen Konstante.

Lussac (Ann. de chimie 43 (1802), p. 157) bespricht diese Thatsache und bemerkt, dass sie schon früher von *Charles* durch Zufall gefunden, aber nicht publiziert sei. Die *Gay-Lussac'schen* Versuchsergebnisse genügen bereits zu zeigen, dass die durch verschiedene Gasthermometer gelieferten Temperaturskalen identisch sind, und den Nullpunkt der Gastemperaturen als denjenigen Punkt zu definieren, bei dem das Volumen aller vollkommenen Gase bei konstantem Druck verschwinden würde, wenn im Verlauf der Abkühlung das Verhalten der Gase ungeändert bleiben würde. Die historisch vorangehende Kenntnis dieser Temperaturskala erleichterte wesentlich die Einführung der mit ihr zusammenfallenden absoluten Temperaturskala und gab den Ausschlag für die jetzt allgemein angenommene Definition derselben im Gegensatz zu der von Lord Kelvin ursprünglich vorgeschlagenen (vgl. Nr. 10, Anm. 30).

Die *Gleichungen der Adiabaten* ausgedrückt in den Koordinaten p und v ergeben sich am leichtesten aus der Beziehung zwischen den Elastizitätsmoduln und den spezifischen Wärmen (Nr. 18, Gleichung (75)). Hiernach ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \kappa \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\kappa \frac{BT}{v^2} = -\kappa \frac{p}{v}.$$

Durch Integration folgt das von *Poisson*⁶⁹⁾ aufgestellte und nach ihm benannte Gesetz:

$$(112) \quad pv^\kappa = \text{const.}$$

Man hat diese Formel angewandt⁷⁰⁾, um die Verhältniszahl κ für irgend ein Gas innerhalb derjenigen Grenzen der Annäherung zu bestimmen, die durch den Begriff des vollkommenen Gases gesteckt sind. Beziehen sich die Indices 1 und 2 auf zwei Zustände, die derselben Adiabate angehören, so gilt nämlich

$$\kappa = \frac{\log p_2 - \log p_1}{\log v_1 - \log v_2}.$$

Noch möge auf den Zusammenhang dieser Zahl mit der Schallgeschwindigkeit hingewiesen werden, der des Näheren in Enc. IV (Art. *Lamb*: Akustik) erläutert ist. Allgemein gilt für die Schallgeschwindigkeit a in einem beliebigen (vollkommenen oder nicht-vollkommenen) Gase, dass $a^2 = (dp/d\rho)_s = -v^2 (dp/dv)_s = v e_s$ ist. Für vollkommene Gase berechnet man andererseits $v e_T = -v^2 (dp/dv)_T = BT$ und erhält mit Rücksicht auf Gl. (75) $a^2 = \kappa BT$. Bei den wirklichen Gasen ist der Wert von $(dp/dv)_T$ oder, was auf dasselbe herauskommt, der Wert von e_T aus der direkten Beobachtung zu entnehmen und man erhält $a^2 = \kappa v e_T$. Wird ausserdem die Schallgeschwindigkeit (oder die Wellenlänge des Schalls) in dem betr. Gase beobachtet, so ist κ bekannt⁷¹⁾. Es ergibt sich (für Luft oder Wasserstoff) $\kappa = 1,40$.

Um Entropie, Energie und thermodynamische Potentiale eines

69) S. D. *Poisson*, Ann. chim. phys. (2) 33 (1823), p. 15; *Traité de Mécanique* 2^e édit. 2 (1833), p. 646, 647.

70) *Clément* und *Désormes*, J. phys. 89 (1819), p. 428; *Gay-Lussac* und *Welter*, Ann. chim. phys. (1) 19 (1821), p. 436, (2) 20 (1821), p. 206; *Cazin*, Ann. chim. phys. (3) 66 (1862), p. 206; *R. Kohtrausch*, Ann. Phys. Chem. 136 (1869), p. 618; *Röntgen*, Ann. Phys. Chem. 141 (1870), p. 552, 148 (1873), p. 580; *Massau*, Ann. chim. phys. (3) 53 (1858), p. 268; *Hirn*, Th. Mécanique de la chaleur 1 (2^{te} Aufl.), p. 69.

71) Wir verweisen insbesondere auf die Arbeiten von *W. Kundt*, Ann. Phys. Chem. 128 (1866), p. 337, 135 (1868), p. 548 und *J. J. Miller*, Ann. Phys. Chem. 154 (1875), p. 113. Wegen weiterer Litteratur s. den im Text genannten Art. aus Bd. IV.

vollkommenen Gases unter Zugrundelegung der *Clausius'schen* Definition zu bestimmen, schreiben wir der Reihe nach:

$$dq = \gamma_v dT + p dv,$$

$$ds = \frac{\gamma_v}{T} dT + \frac{p}{T} dv = \gamma_v \frac{dT}{T} + B \frac{dv}{v},$$

$$(113) \quad s = \gamma_v \log T + B \log v + s_0,$$

wo s_0 eine Konstante. Ferner ist nach Gleichung (110):

$$(114) \quad du = \gamma_v dT, \text{ also } u = \gamma_v T + u_0,$$

wo u_0 ebenfalls eine Konstante. Nach den Definitionen in Nr. 16 ergibt sich aus (113) und (114):

$$(115) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{F}_v = u - Ts \\ = \gamma_v T + u_0 - T(\gamma_v \log T + B \log v + s_0) \\ = u_0 - Ts_0 + \gamma_v T(1 - \log T) - BT \log v \end{array} \right.$$

und

$$(116) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{F}_p = \mathfrak{F}_v + pv \\ = u_0 - Ts_0 + \gamma_v T(1 - \log T) - BT \log \left(\frac{BT}{p}\right) + BT \\ = u_0 - T(s_0 + B \log B) + (\gamma_v + B) T(1 - \log T) + BT \log p \\ = u_0 - T\sigma_0 + \gamma_p T(1 - \log T) + BT \log p, \end{array} \right.$$

wo die Konstante σ_0 den Wert $s_0 + B \log B$ hat. —

Wir gliedern hier die Behandlung der *Gasgemische* an und drücken ihre thermodynamischen Eigenschaften durch die ihrer konstituierenden Bestandteile aus.

Als Definition dessen, was wir unter einem Gasgemisch verstehen wollen, schicken wir die folgende z. B. bei Luft durch die Erfahrung bestätigte Annahme voran: *Wenn wir zwei oder mehr Gase sich langsam mischen lassen, nachdem wir sie auf gleichen Druck und gleiche Temperatur gebracht haben, bleibt ihr Gesamtvolumen bei der Mischung ungeändert.* Ein Corollar dieser Annahme ist unter dem Namen des *Dalton'schen Gesetzes* bekannt und lautet: *Der Druck eines Gasgemisches, welches sich in einem gegebenen Volumen V bei gegebener Temperatur T befindet, ist die Summe der Partialdrucke, welche die einzelnen Bestandteile in dem Volumen V bei der Temperatur T hervorbringen würden.*

Es seien m' und m'' die Massen der beiden Bestandteile des Gemisches und es mögen ebenso die übrigen thermodynamischen Grössen durch Accente unterschieden werden. Dann ist, wenn die Mischung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur vor sich geht:

$$pv' = B' T, \quad pv'' = B'' T$$

und

$$V = m' v' + m'' v'' = (m' + m'') v,$$

also

$$pv = \frac{m' B' + m'' B''}{m' + m''} T;$$

mithin wird die Gaskonstante des Gemisches

$$(117) \quad B = \frac{m' B' + m'' B''}{m' + m''}.$$

Wenn sich die Gase bei der Temperatur T und dem Drucke p ohne Wärmeentwicklung⁷²⁾ mischen, wird, da bei ungeändert bleibendem Gesamtvolumen keine Arbeit geleistet wird, die innere Energie die Summe der Energie der Bestandteile sein, also

$$(118) \quad (m' + m'') u = m' u' + m'' u''.$$

Wir benutzen den Energieausdruck $u = \gamma_v T + u_0$ (Gl. (114)) und erhalten:

$$(m' + m'') (\gamma_v T + u_0) = m' (\gamma_v' T + u_0') + m'' (\gamma_v'' T + u_0''),$$

also

$$(119) \quad \gamma_v = \frac{m' \gamma_v' + m'' \gamma_v''}{m' + m''},$$

eine Beziehung, welche besagt, dass die gesamte Wärmekapazität der beiden Bestandteile durch ihre Mischung nicht geändert wird und dass auch die spezifische Wärme eines Gasgemisches von Druck und Temperatur unabhängig ist.

Tragen wir die Werte (117) und (119) in die Entropiegleichung (113) ein, so ergibt sich

$$(120) \quad s = \frac{m' \gamma_v' + m'' \gamma_v''}{m' + m''} \log T + \frac{m' B' + m'' B''}{m' + m''} \log v + s_0.$$

Schreibt man wieder s' , s'' für die Entropie der Masseneinheit der beiden Bestandteile bei der Temperatur T und dem spezifischen Volumen v , so sagt die vorige Gleichung aus, dass bis auf eine Integrationskonstante

$$(121) \quad (m' + m'') s = m' s' + m'' s'';$$

d. h. die Gesamtentropie einer Mischung ist (bis auf eine Konstante) gleich der Summe der Entropien ihrer Komponenten bei gleicher Temperatur und gleichem spezifischen Volumen.

Nimmt man an, dass die genannte Konstante verschwindet, so erhält man die thermodynamischen Potentiale der Masseneinheit der Mischung, ausgedrückt durch die ihrer Komponenten:

72) In diesem Falle sagt man, dass keine chemischen Wirkungen bei der Mischung auftreten; nur an solche Gemische ist im Folgenden gedacht. C. Neumann zitiert die aus der im Text gemachten Annahme folgende Gl. (118) als Kirchhoff'sche Hypothese. Vgl. Theorie der Wärme, Leipzig 1875, p. 166 oder Leipz. Ber. 48 (1891), p. 112.

$$(122) \quad (m' + m'') \mathfrak{F}_v = m' \mathfrak{F}_v' + m'' \mathfrak{F}_v'',$$

$$(123) \quad (m' + m'') \mathfrak{F}_p = m' \mathfrak{F}_p' + m'' \mathfrak{F}_p'';$$

d. h. die thermodynamischen Potentiale der Gesamtmasse der Mischung sind gleich der Summe derjenigen Potentiale, welche die beiden Komponenten für sich bei gleicher Temperatur und gleichem spezifischen Volumen bzw. gleichem Druck haben würden.

Diese Ergebnisse decken sich sachlich mit denen von *Gibbs*⁷³⁾ und Anderen.

23. Bestimmung der absoluten Temperatur. Nachdem in Nr. 9 eine rein theoretische Definition der absoluten Temperatur gegeben war, mag nun gezeigt werden, wie man absolute Temperaturen experimentell bestimmen kann. Die diesbezüglichen Methoden knüpfen an die *Clapeyron*'sche Gleichung (89) oder die analoge Gleichung (90)

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{l_v}{T}, \quad \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = -\frac{l_p}{T}$$

an, welche in integrierter Form lauten (die Integration bei festgehaltenem Volumen bez. bei festgehaltenem Druck ausgeführt):

$$(124) \quad \log T = \int \frac{dv}{l_p} + C, \quad \log T = -\int \frac{dp}{l_v} + C.$$

Bei der weiteren Verwertung dieser Formel muss die latente Wärme l_v bez. l_p als Funktion des Druckes bez. des Volumens auf Grund experimenteller Daten bekannt sein. Die Integrationskonstante C , die natürlich von v bez. von p abhängt, bestimmt die Einheit der abso-

73) *Connect. Ac. Trans.* 3 (1876), p. 210—215. Da die Diffusion zweier Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck irreversibel ist, wird man erwarten, dass sie von einer Zunahme der Entropie begleitet ist. Die obige Annahme nun ist gleichbedeutend mit der Behauptung, dass diese Entropiezunahme dieselbe ist, wie sie beobachtet werden würde, wenn sich die Gase von ihrem ursprünglichen Volumen $m'v'$, $m''v''$ jedes für sich im Vakuum auf das Volumen $V = m'v' + m''v''$ ausdehnen würden, und kann nach *Gibbs* durch die folgenden Erfahrungsthatssachen gerechtfertigt werden: Wenn verschiedene Flüssigkeiten oder feste Körper mit einer Mischung ihrer Dämpfe im Gleichgewicht sind, so ist der Druck des Gemisches gleich der Summe der Dampfdrücke der Komponenten bei gleicher Temperatur. Die Gase eines Gemisches können daher voneinander getrennt werden, indem man eines von ihnen bei dem spezifischen Volumen v der Mischung verflüssigt, von den übrigen abscheidet und nachträglich bei der gleichen Temperatur wieder verdampft. Dann ist das spezifische Volumen wieder v . Aus dem Umstande, dass dieses Verfahren umkehrbar ist, darf man schliessen, dass die Entropie des Gemisches gleich der Summe der Entropien seiner in solcher Weise voneinander getrennten Bestandteile ist.