

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_0091

LOG Titel: 23. Bestimmung der absoluten Temperatur

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 there 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

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

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

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.

luten Temperatur oder die Grösse von 1^0 . Statt (124) kann man auch schreiben

$$(125) \quad \log \frac{T_2}{T_1} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dp}{i_v}, \quad \text{bez.} \quad \log \frac{T_2}{T_1} = - \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{i_p}.$$

Wir haben nun an berühmte Versuche von *Joule* und *Kelvin*⁷⁴⁾ zu erinnern, durch welche die Auswertung der rechten Seite unserer Gleichung ermöglicht wird. Die Anordnung dieser Versuche war, soweit sie für uns in Betracht kommt, folgende:

Man lässt das Gas durch eine Röhre strömen, welche einen Verschluss mit einer Anzahl Durchbohrungen oder einen porösen Stopfen enthält. Beim Passieren derselben erleidet das Gas durch die Reibung im Stopfen eine Abnahme des Druckes. Es bieten sich nun zwei Beobachtungsmethoden dar, je nachdem man den Vorgang isothermisch oder adiabatisch leitet:

a) Das Gas wird in einem Kalorimeter auf seiner ursprünglichen Temperatur gehalten und es wird die Wärme gemessen, die das Kalorimeter abgibt, während die Masseneinheit des Gases durch den Stopfen strömt. Schliesslich wird diese Wärmemenge durch Multiplikation mit dem mechanischen Wärmeäquivalent auf Arbeitseinheiten reduziert.

b) Dem Gase wird weder Wärmeenergie von aussen zugeführt, noch entzogen; man misst die Temperaturänderung, die durch den Stopfen hervorgerufen wird, an einem gewöhnlichen Thermometer.

a) Im ersten Falle sei p , v und p' , v' Druck und Volumen der Masseneinheit des Gases vor und nach dem Durchgang durch den Stopfen, q die Wärmemenge, die dem Kalorimeter durch die Masseneinheit des Gases entzogen wird. Um eine konstante Gasmenge in Betracht zu ziehen, kann man annehmen, dass vorne und hinten in der Röhre bewegliche Kolben angebracht sind, durch die der Druck auf beiden Seiten konstant gehalten wird. Geht eine Gasmenge dm durch den Stopfen, so rückt der hintere Kolben um $v dm/F$ nach, während der vordere Kolben um $v' dm/F$ vorwärts getrieben wird, wo F den Querschnitt der Röhre bedeutet. Mithin bedeutet $(pv - p'v') dm$ die mechanische Arbeit, die an der Masse dm von den Kolben geleistet wird, und $pv - p'v'$ die entsprechende Arbeit pro Masseneinheit. Dieselbe Arbeit, die hier als Arbeit der fingierten Kolben be-

74) Lord *Kelvin*, Edinb. Trans. 20 (1851), p. 294; *Joule* und *Thomson*, Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 481; Lond. Trans. 143 (1853), p. 357; 144 (1854), p. 321; Lond. Proc. 10 (1860), p. 502; Lond. Trans. 152² (1862), p. 579; *H. L. Callendar*, Phil. Mag. Januar 1903, p. 48.

rechnet ist, wird in Wirklichkeit an der hinteren bez. vorderen Begrenzung der betrachteten Gasmenge von den an sie angrenzenden, nachdrückenden bez. entgegenwirkenden Gasteilchen geleistet.

Im übrigen wird im Innern der Gasmenge selbst, da sie sich beim Passieren des Stopfens isothermisch dehnt, die Expansionsarbeit

$$\int_v^{v'} p dv \text{ geleistet. Die Gesamtarbeit ist daher } (pv - p'v') + \int_v^{v'} p dv.$$

Diese Arbeit wird in Wärmeenergie verwandelt; es kommt ausserdem die dem Kalorimeter entzogene (in Arbeitseinheiten gemessene) Wärmemenge q zu ihr hinzu. Die so entstehende Gesamtwärme wird von dem Gase bei der isothermischen Expansion von dem Volumen v auf

das Volumen v' verbraucht und ist deshalb gleich $\int_v^{v'} l_v dv$, also wird:

$$\int_v^{v'} l_v dv = q + (pv - p'v') + \int_v^{v'} p dv.$$

Somit hat man schliesslich

$$(126) \quad q = (p'v' - pv) + \int_v^{v'} (l_v - p) dv$$

oder auch, indem man die Differenz $v' - v = \delta v$ als hinreichend klein voraussetzt und $\delta(pv)$ für $p'v' - pv$ schreibt,

$$(127) \quad q = \delta(pv) + (l_v - p) \delta v.$$

Die vom Kalorimeter abgegebene Wärmemenge ist hiernach dargestellt durch zwei Terme, von denen der erste von der Abweichung des Versuchsgases vom *Boyle'schen* Gesetz herrührt, während der zweite Term, welcher $l_v - p$ zum Faktor hat, seinen Ursprung in der Abweichung des Gases vom *Joule'schen* Gesetze hat (s. Gleichung (107), welche eine direkte Folge jenes Gesetzes war). Wäre das Versuchsgas ein vollkommenes Gas, so wäre die fragliche Wärmemenge null; unterscheidet es sich von einem vollkommenen Gas nur wenig, so sind beide Terme in Gleichung (127) klein.

Nun kann die genaue Gleichung der Isothermen und damit zugleich die Differenz $\delta(pv)$ durch geeignete Versuche bestimmt und als bekannt angesehen werden; misst man also die Wärmemenge q , so lässt sich nach Gleichung (127) die Differenz $l_v - p$ berechnen. Jedenfalls ergibt sich so ein Wert von l_v , der wenig von p abweichen wird. Wir schreiben etwa

$$\frac{1}{t_v} = \frac{1}{p} + \varepsilon,$$

wo ε klein ist und gehen nunmehr auf die Gleichung (125) zurück. Dieselbe schreibt sich jetzt

$$\log \frac{T_2}{T_1} = \log \frac{p_2}{p_1} + \int_{p_1}^{p_2} \varepsilon dp$$

oder auch

$$(128) \quad T = A p e^{\int \varepsilon dp},$$

wo A eine Konstante bedeutet.

Nun wird durch ein Luftthermometer von konstantem Volumen die Temperatur dahin definiert, dass sie dem Drucke der Luft proportional, also etwa gleich $A p$ sei. *Mithin liefert Gleichung (128) diejenige Korrektur, welche an den Ablesungen eines Luftthermometers von konstantem Volumen anzubringen ist, um sie auf absolute Temperaturen zu reduzieren.*

b) Im zweiten der oben unterschiedenen Fälle sei δt die Temperaturzunahme des Gases, die durch Reibung am Stopfen hervorgerufen ist, gemessen an einem ganz beliebigen Thermometer. Die Arbeit, die an der Oberfläche der betrachteten Gasmenge von den angrenzenden Gasteilchen bez. im Innern derselben bei der Expansion geleistet wird, ist wieder

$$p v - p' v' + \int_v^{v'} p dv.$$

Benutzen wir wie oben die Abkürzungen $\delta v = v' - v$, $\delta(pv) = p'v' - pv$, so können wir hierfür schreiben:

$$p \delta v - \delta(pv) = -v \delta p.$$

Diese Arbeit tritt abermals als Wärmeenergie auf und wird teils in die latente Wärme der Expansion verwandelt, teils bewirkt sie die Temperaturänderung des Gases. Benutzt man zunächst Gl. (69) aus Nr. 18, so erhält man durch Gleichsetzen

$$-v \delta p = l_p \delta p + \gamma_p \delta T.$$

Führt man nun statt δT die an einem Thermometer mit konventioneller Skala gemessene Temperaturänderung δt ein, so hat man die vorige Gleichung zu ersetzen durch

$$-v \delta p = l_p \delta p + c_p \delta t;$$

hier bedeutet c_p die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Druck, *bezogen auf das gerade gewählte Thermometer*, d. h. die in Arbeitseinheiten gemessene Wärmemenge, die die Temperatur des

Gases bei konstantem Druck um einen Skalenteil jenes Thermometers erhöht. Man findet so

$$(129) \quad l_p = -v - c_p \frac{\delta t}{\delta p}.$$

Bei einem vollkommenen Gase ist nach Gl. (107') l_p gleich $-v$; mithin wird bei einem wirklichen Gase, dessen Verhalten von dem der vollkommenen Gase nicht zu sehr abweicht, das Zusatzglied $c_p \delta t / \delta p$ in Gl. (129) klein sein. Man kann also, ähnlich wie oben, setzen:

$$(130) \quad -\frac{1}{l_p} = \frac{1}{v} + \varepsilon.$$

Gl. (125) giebt daraufhin:

$$\log \frac{T_2}{T_1} = \log \frac{v_2}{v_1} + \int_{v_2}^{v_1} \varepsilon dv$$

oder auch

$$(131) \quad T = A v e^{\int \varepsilon dv},$$

wo A abermals eine Konstante.

Wie der Vergleich von (130) und (129) zeigt, ist die Bedeutung von ε diese:

$$\varepsilon = -\frac{c_p}{v^2} \frac{\delta t}{\delta p}.$$

Die Versuche von *Joule* und *Thomson* und anderen Beobachtern zeigten, dass δt ungefähr proportional war mit δp , selbst dann, wenn beträchtliche Druckdifferenzen δp bei der Beobachtung vorkamen. Man kann daher das Verhältnis $\delta t / \delta p$ (den sogenannten „Abkühlungseffekt“) leicht und genau bestimmen, indem man die Anordnung so wählt, dass δt und δp nicht zu klein werden. Somit ist auch die in (131) vorkommende Grösse ε einer genauen Messung zugänglich und kann als eine bekannte Funktion von v gelten. Die Exponentialgrösse in (131) kann daraufhin ausgewertet werden. Sie liefert diejenige Korrektur, welche an den Ablesungen eines Luftthermometers von konstantem Druck anzubringen ist, um dieselben auf absolute Temperatur zu reduzieren.

Eine erschöpfende Behandlung des Problems unter Berücksichtigung der experimentellen Verhältnisse giebt *H. L. Callendar* ⁷⁴).

24. Phasenänderungen, insbesondere Änderungen des Aggregatzustandes. Der feste, flüssige und gasförmige Aggregatzustand liefert ein Beispiel dafür, dass ein und derselbe Stoff in verschiedenen Erscheinungsformen oder *Phasen* vorkommen kann. Die allgemeinen Gesetze, welche den Übergang einer Phase in eine andere beherrschen,