

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_0092

LOG Titel: 24. Phasenänderungen, insbesondere Änderungen des Aggregatzustandes

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

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,

sollen hier an dem Beispiel der Aggregatzustände entwickelt werden; sie gelten aber allgemeiner für beliebige Phasenänderungen. Im folgenden Artikel werden Beispiele von Phasenänderungen allgemeinerer Art behandelt werden.

Ist die Temperatur gegeben und so beschaffen, dass bei dieser Temperatur zwei verschiedene Phasen des Stoffes im Gleichgewicht neben einander bestehen können, so muss gleichzeitig der Druck einen bestimmten Wert haben („Gleichgewichtsdruck“); entsprechend muss, wenn der Druck gegeben ist, beim Gleichgewicht beider Phasen die Temperatur eine geeignete sein („Gleichgewichtstemperatur“). Z. B. ist der Siedepunkt des Wassers diejenige Temperatur, bei der Wasser in dem flüssigen und gasförmigen Zustande zusammen bestehen kann, wenn der Druck der normale Atmosphärendruck ist. Druck und Temperatur, bei denen Gleichgewicht zwischen beiden Phasen herrscht, sind also durch eine Gleichung von der Form $\varphi(p, T) = 0$ verbunden. Ein System, in dem beide Phasen vertreten und im Gleichgewicht mit einander sind, heisst ein *gesättigter Komplex beider Phasen*⁷⁵⁾, die Kurve, welche die Gleichung $\varphi(p, T) = 0$ graphisch veranschaulicht, heisst die *Sättigungskurve*.

Ist ein gesättigter Komplex z. B. in einem Cylinder mit beweglichem Kolben enthalten, so kann man sein Volumen vergrössern und zugleich die Temperatur konstant halten; dann wird ein Teil des Stoffes von der Phase grösserer zu der geringeren Dichte übergehen, bis der Druck der ursprüngliche geworden ist; das Umgekehrte wird eintreten, wenn man das Volumen verkleinert. Bei diesem Übergange wird eine gewisse Wärmemenge verbraucht oder abgegeben. Die Wärmemenge λ , die erforderlich ist, um die Masseneinheit von der einen in die andere Phase überzuführen, heisst die *latente Wärme der Überführung* oder die *spezifische Reaktionswärme* (von Zeuner der *Wärmeinhalt* des Prozesses genannt). Man sagt, dass der Stoff von der *niederen* zu der *höheren* Phase oder von der *höheren* zu der *niederen* übergeht, je nachdem latente Wärme aufgenommen oder abgegeben wird. Wenn einem gesättigten Komplex bei konstantem Druck Wärme zugeführt wird und gleichzeitig die Temperatur den durch Gleichung $\varphi(p, T) = 0$ bestimmten Wert beibehält, wird alle Wärme dazu verbraucht, um eine gewisse Menge des Stoffes von der niederen in die höhere Phase

75) Das Wort Mischung (Gemisch), welches ebenfalls vielfach zur Bezeichnung eines aus mehreren Phasen bestehenden, *heterogenen* Systems benutzt wird, soll hier für die *homogenen* wirklichen Mischungen verschiedener Stoffe oder verschiedener Phasen desselben Stoffes reserviert werden, in welchem Sinne es bereits in der Nr. 22 benutzt wurde.

überzuführen; dies dauert so lange, bis der ganze Stoff in die höhere Phase übergegangen ist. Entsprechend geht, wenn einem gesättigten Komplex in derselben Weise Wärme entzogen wird, ein Teil des Stoffes von der höheren in die niedere Phase über. Ändern sich Druck und Temperatur in Übereinstimmung mit der Gleichung $\varphi(p, T) = 0$, so werden die Werte von dq/dT , für die Masseneinheit der beiden Phasen berechnet, die spezifischen Wärmen der Phasen im Sättigungszustande genannt und mit γ' und γ'' bezeichnet.

Man betrachte die Masseneinheit des gesättigten Komplexes und bezeichne die darin enthaltenen Massen der beiden Phasen bez. mit x und $1 - x$. Volumen, Energie und Entropie v, u, s der Masseneinheit des Komplexes sind dann mit den entsprechenden, für die Masseneinheit der beiden Phasen berechneten Grössen $v', u', s'; v'', u'', s''$ durch die Gleichungen verbunden:

$$(132) \quad v = xv' + (1 - x)v'',$$

$$(133) \quad u = xu' + (1 - x)u'',$$

$$(134) \quad s = xs' + (1 - x)s''.$$

Die Zuführung einer Wärmemenge dq wird im allgemeinen einen Temperaturzuwachs dT bewirken und ausserdem eine gewisse Menge dx von der niederen in die höhere Phase überführen. Dabei hängen dq, dT und dx durch die Gleichung zusammen:

$$(135) \quad dq = \{x\gamma' + (1 - x)\gamma''\}dT + \lambda dx.$$

Andererseits wird eine Temperaturänderung dT im allgemeinen mit einer Volumänderung dv verbunden sein; gleichzeitig wird eine gewisse Menge dx aus der einen in die andere Phase übergehen. Nach (132) hängen dv, dT und dx folgendermassen zusammen:

$$(136) \quad dv = \left\{ x \frac{\partial v'}{\partial T} + (1 - x) \frac{\partial v''}{\partial T} \right\} dT + (v' - v'')dx.$$

Bei festgehaltener Temperatur ergibt sich hieraus:

$$(dv)_T = (v' - v'')dx;$$

Gleichung (135) besagt in diesem Falle

$$(dq)_T = \lambda dx.$$

Durch Division folgt also

$$(137) \quad \left(\frac{dq}{dv} \right)_T = l_v = \frac{\lambda}{v' - v''}.$$

Die *latente Wärme der Volumänderung* ist sonach mit der *latenten Wärme der Phasenänderung* in Zusammenhang gebracht.

Ziehen wir noch die *Clapeyron'sche* Gleichung heran, so können wir weiter schliessen

$$(138) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{l_v}{T} = \frac{\lambda}{(v' - v'')T};$$

hier wurde in der Schreibweise von dp/dT der Hinweis auf das festzuhaltende Volumen als überflüssig fortgelassen; da nämlich, solange der Komplex gesättigt ist, p eine Funktion von T allein ist, entsprechend der Gleichung $\varphi(p, T) = 0$, hängt der Wert des Differentialquotienten nicht von der Annahme $v = \text{const.}$ ab.

Es handle sich ferner um einen adiabatischen, durch plötzliche Druckänderung hervorgerufenen Prozess. Setzt man in (135) $dq = 0$, so ergibt sich:

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_s = -\frac{x\gamma' + (1-x)\gamma''}{\lambda}$$

und nach (138)

$$\left(\frac{dx}{dp}\right)_s = \left(\frac{dx}{dT}\right)_s / \frac{dp}{dT} = -\frac{x\gamma' + (1-x)\gamma''}{\lambda} \cdot \frac{v' - v''}{\lambda} T.$$

Somit bestimmt das Vorzeichen der rechten Seite, ob bei einem adiabatischen Prozess Substanz in die höhere oder niedere Phase übergeführt wird.

Sind γ' und γ'' beide positiv, so ist $(dx/dp)_s$ *positiv*, wenn $v' < v''$, *negativ*, wenn $v' > v''$. Mithin bewirkt eine plötzliche Kompression, dass Substanz aus derjenigen Phase, in der sie das grössere Volumen, zu derjenigen Phase, in der sie das kleinere Volumen hat, transformiert wird. Z. B. bewirkt Kompression beim Gleichgewicht zwischen Eis und Wasser ($v' < v''$) Verflüssigung, bei dem zwischen festem und flüssigem Schwefel ($v' > v''$) Verfestigung.

Ist γ' negativ, so bleibt die Unterscheidung dieselbe, falls nur $\gamma'x + \gamma''(1-x)$ positiv ist, d. h. falls

$$x > \frac{\gamma''}{\gamma'' - \gamma'}$$

In dem Grenzfalle

$$x = \frac{\gamma''}{\gamma'' - \gamma'}$$

bewirkt eine hinreichend geringe Kompression δp keine Phasenänderung oder nur eine solche, welche mit δp verglichen von der zweiten Ordnung ist.

Ist dagegen

$$x < \frac{\gamma''}{\gamma'' - \gamma'},$$

so kehrt sich die Erscheinung um; eine Kompression bewirkt jetzt, dass Substanz von der Phase kleineren zu der grösseren Volumens

übergeht. Allgemein gesprochen, hängt im Falle $\gamma' < 0$ die Wirkung einer plötzlichen Kompression von den Mengen $x, 1 - x$ der beiden Komponenten des Komplexes ab.

Nach dem ersten Hauptsatz gilt mit Rücksicht auf Gl. (135)

$$\begin{aligned} du &= dq - p dv \\ &= \{x\gamma' + (1-x)\gamma''\} dT + \lambda dx - p \frac{\partial v}{\partial x} dx - p \frac{\partial v}{\partial T} dT. \end{aligned}$$

Da du ein vollständiges Differential und p im Zustande der Sättigung eine Funktion von T allein ist, schreiben wir die Integrabilitätsbedingung für die rechte Seite folgendermassen⁷⁶⁾:

$$\gamma' - \gamma'' - p \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial T} = \frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{dp}{dT} \frac{\partial v}{\partial x} - p \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial T}$$

oder

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} - (\gamma' - \gamma'') = \frac{dp}{dT} \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{dp}{dT} (v' - v'').$$

Nach Gl. (138) wird hieraus

$$(139) \quad \frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{\lambda}{T} = \gamma' - \gamma''.$$

Diese Formel ist von Clausius⁷⁷⁾ gegeben worden; noch einfacher wie auf dem angegebenen Wege folgt sie daraus, dass

$$\frac{dq}{T} \quad \text{d. h.} \quad \frac{x\gamma' + (1-x)\gamma''}{T} dT + \frac{\lambda}{T} dx$$

ein vollständiges Differential ist. Im folgenden Artikel werden von dieser Clausius'schen Formel eine Reihe wichtiger Anwendungen gegeben werden.

Ersetzen wir in der obigen Überlegung, welche zu Gl. (137) führte, v durch s , so erhalten wir für eine isothermische Zustandsänderung:

$$\left(\frac{dq}{ds}\right)_T = \frac{\lambda}{s' - s''}.$$

Es ist aber nach der Definition der Entropie $dq/ds = T$, so dass sich das einfache Resultat ergibt:

$$(140) \quad s' - s'' = \frac{\lambda}{T}.$$

Wir wollen nunmehr die Bedingung für das Gleichgewicht zweier Phasen oder, was auf dasselbe herauskommen wird, die Gleichung der Sättigungskurve $\varphi(p, T) = 0$ in einer übersichtlichen Form aufstellen. Wenn die Masseneinheit des Stoffes von der niederen in die höhere Phase bei konstantem Druck und konstanter Temperatur übergeführt

76) Lord Kelvin, Edinb. Trans 20 (1851), p. 389; Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 174; sowie Clausius (s. folg. Anm.).

77) R. Clausius, Ann. Phys. Chem. 79 (1850), p. 368, 500.

wird, beträgt die dabei aufgenommene Wärmemenge $T(s' - s'')$; die geleistete Arbeit ist $p(v' - v'')$. Nach dem ersten Hauptsatz wird daher die Änderung der inneren Energie der Masseneinheit:

$$u' - u'' = T(s' - s'') - p(v' - v''),$$

woraus

$$u' - Ts' + pv' = u'' - Ts'' + pv''.$$

Mit Rücksicht auf die Definition der thermodynamischen Potentiale können wir hierfür einfach schreiben:

$$(141) \quad \mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p.$$

Soll also Gleichgewicht zwischen beiden Phasen bestehen, so müssen die thermodynamischen Potentiale bei gegebenem Druck für beide Phasen einander gleich sein. Da diese Potentiale als Funktionen von p und T zu denken sind, so liefert (141) zugleich die *gesuchte Darstellung der Sättigungskurve* in den Koordinaten p und T .

Es ist indessen zu der hier abgeleiteten Gleichheit noch folgendes zu bemerken. Die Definitionen der Energie und der Entropie enthalten je eine willkürliche Integrationskonstante (s. Nr. 4 und Nr. 11); infolge dessen wäre unsere obige Gleichung nur bis auf ein unbestimmtes Zusatzglied von der Form $A + BT$ richtig, wenn es lediglich möglich wäre, Phasenänderungen auf *diskontinuierlichem Wege* vorzunehmen. Dem gegenüber zeigt die Theorie des kritischen Punktes (s. den folgenden Art.), dass man bei vielen, wenn nicht bei allen Stoffen von der einen zu der anderen Phase durch eine *kontinuierliche Folge von Zustandsänderungen* übergehen kann (nämlich auf einem Wege, welcher in der p, v -Ebene den kritischen Punkt umfasst). Es ist klar, dass auf diese Weise die Unbestimmtheit des Zusatzgliedes gehoben und unsere Gleichung als genau gültig erwiesen werden kann.

Die Sättigungskurve trennt solche Gebiete der (p, T) -Ebene, wo $\mathfrak{F}'_p > \mathfrak{F}''_p$ von solchen Gebieten, wo $\mathfrak{F}'_p < \mathfrak{F}''_p$ ist. Handelt es sich um ein System, in dem beide Phasen vorhanden sind, ohne dass die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist, so findet bei festgehaltenen Werten von p und T eine Umsetzung in dem Sinne statt, dass der Stoff derjenigen Phase zustrebt, in der der Wert von \mathfrak{F} der kleinere ist (vgl. Nr. 14c). Man kann hiernach im Sinne von Nr. 17c auch sagen: der Stoff ist in demjenigen Gebiet der (p, T) -Ebene, wo $\mathfrak{F}'_p > \mathfrak{F}''_p$ ist, *in der niederen Phase stabil*, dagegen in demjenigen Gebiet, wo $\mathfrak{F}'_p < \mathfrak{F}''_p$, *in der höheren Phase*.

25. Der Tripelpunkt. Es sind viele Stoffe bekannt, welche in allen drei Aggregatzuständen, in der gasförmigen, flüssigen und festen Phase bestehen können. Man denke z. B. an Wasser. Fälle von