

## 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\_0454

**LOG Titel:** 81. Spannungs- und Ausdehnungskoeffizient

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

auch erlauben wird, den Druck zu steigern, bei einer der Bestimmungen unter Umständen z. B. bis auf 2 Atm.

c) Zu besonders grossen Werten von  $B$  gehören die *abnormen Dampfdichten*. Insoweit dieselben nicht mit der Assoziation (Nr. 35 und 69c) oder mit Polymerisationen (Nr. 1b) zusammenhängen, sind diese auf Gl. (131) zurückzuführen. Gl. (132) lässt beträchtliche Werte von  $\Delta$  zu <sup>914</sup>).

### b) Reduktion des Gasthermometers auf die Kelvinskala.

81. Spannungs- und Ausdehnungskoeffizient. a) Bei thermometrischen Bestimmungen spielt der Unterschied des *mittleren Spannungs-*

*koeffizienten* <sup>915</sup>) zwischen zwei Temperaturen:  $\alpha_v^{t_1-t_2} = \frac{1}{p_1} \left( \frac{p_2 - p_1}{t_2 - t_1} \right)$ ,

und des *mittleren Ausdehnungskoeffizienten* <sup>915</sup>) zwischen zwei Tempe-

peraturen:  $\alpha_p^{t_1-t_2} = \frac{1}{v_1} \left( \frac{v_2 - v_1}{t_2 - t_1} \right)$  von dem Wert für den *Avogadro'schen*

Zustand  $\left( \frac{\alpha_A}{1 + \alpha_A t_1} = \frac{1}{T_1} \right)$  eine grosse Rolle. In diesen Unterschieden

sowie in den Abweichungen der Gasthermometerskalen bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck von der *Kelvinskala* (Nr. 82) kommt besonders die Änderung von  $\mathfrak{B}$  mit der reduzierten Temperatur zum Ausdruck.

Dies zeigt sich bei dem zu einer gegebenen Dichte gehörenden absoluten Spannungscoeffizienten, der nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung (Nr. 18) mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ , wie im Allgemeinen, so auch bei thermometrischen Gasdichten d. h. in der Nähe der Normaldichte, unabhängig von der Temperatur  $= \frac{R_w}{v - b_w}$  sein würde.

Wir haben aber schon Nr. 42 gesehen, dass die Sache durch die Veränderlichkeit von  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  nicht so einfach liegt.

914) Nach *van der Waals* (vergl. Nr. 77a) bis 2%. Vergl. auch Nr. 86a.

915) Wir nennen  $\left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v$  bzw.  $\left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p$  den *absoluten Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten*,  $\frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v = \alpha_v^t$  bzw.  $\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \alpha_p^t$  den *relativen* oder *kurz Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten*. Der direkten Beobachtung sind nur die mittleren Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten zugänglich. Auf den Einfluss der Definition der Atmosphäre (vergl. Fussn. 3) machte *D. Mendelejeff*, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877), p. 81, aufmerksam.

b) Die empirische Zustandsgleichung (31) gibt <sup>916)</sup>:

$$\left( \alpha_v^{0^\circ\text{C}-t} - \alpha_A \right) t = (1 + \alpha_A t) \left[ (B_t - B_{0^\circ\text{C}}) p_{0^\circ\text{C}} + \right. \\ \left. + \left\{ C_t - C_{0^\circ\text{C}} - 2 B_{0^\circ\text{C}} (B_t - B_{0^\circ\text{C}}) \right\} p_{0^\circ\text{C}}^2 \dots \right]. \quad (134)$$

Dass bei sinkendem  $p_{0^\circ\text{C}}$  dieser Unterschied Null zustrebt, folgerte *Regnault* <sup>146)</sup> aus seinen Versuchen. Die entgegengesetzten Resultate der Versuche *Melander's* <sup>917)</sup> für  $\text{H}_2$  sind durch die entsprechenden Beobachtungen von *Chappuis* <sup>918)</sup> für  $\text{N}_2$  genügend widerlegt.

c) Aus Gl. (35) und (36) ergibt sich behufs der ersten Annäherung von  $\alpha_v^{0^\circ\text{C}-t} - \alpha_A$ :

$$B_t - B_{0^\circ\text{C}} = \frac{RT_k^2}{p_k} \left\{ b_2 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0^\circ\text{C}}} \right) + b_3 T_k \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_{0^\circ\text{C}}^2} \right) \dots \right\}. \quad (135)$$

Man findet aus dieser Formel für verschiedene Gase bei demselben  $T$  im Allgemeinen <sup>919)</sup> eine um so kleinere Differenz, je kleiner  $T_k$  ist. Bei  $\text{H}_2$  und He ist dementsprechend der Unterschied nur sehr gering <sup>920)</sup>. Bei

916) *Leduc* [a] p. 94 u. f. leitete entsprechende Formeln ab, um aus seinem  $\mathcal{A}$  mit Berücksichtigung von  $b_L$  (Fussn. 902) Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten für verschiedene Gase zu berechnen. Vergl. die neueren Berechnungen von A. *Leduc*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1173.

917) G. *Melander*. Ann. Phys. Chem. 47 (1892), p. 135, vergl. *Boltzmann-Festschrift* 1904, p. 789, Acta Soc. Scient. Fenn. 33 Nr. 10 (1905).

918) Versuche von *Chappuis*, Trav. et Mém. Bur. Intern. 6 (1888), 13 (1907), sowie die Arbeiten von D. *Berthelot* [b], *Callendar*, Phil. Mag. (5) 48 (1899), p. 540, (6) 5 (1903), p. 48, *Travers*, *Senter* und *Jaquerod*, London Phil. Trans. A 200 (1903), p. 105, sind besprochen in den Arbeiten von *Kamerlingh Onnes* und *Boudin*, Leiden Comm. Nr. 60 (1900), *Kamerlingh Onnes* und *Braak*, Leiden Comm. Nr. 97b, 101b (1907), und *Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102b (1907). Für neue Bestimmungen von Spannungskoeffizienten siehe weiter: *Jaquerod* und *Perrot*, Paris C.R. 138 (1904), p. 1032, *Jaquerod* und *Scheuer*, Paris C.R. 140 (1905), p. 1384, *Makower* und *Noble*, London Proc. Roy. Soc. 72 (1903), p. 379, *J. Lebedeff*, J. de phys. (3) 10 (1901), p. 157, A. *Leduc* [a] p. 100.

919) Es kann aber bei nicht viel verschiedenen Werten von  $T_k$  durch  $p_k$  ein Unterschied in anderer Richtung bedingt werden.

920) In Leiden Comm. Nr. 102b (1907) hat *Kamerlingh Onnes* für He  $\alpha_v^{0^\circ-100^\circ\text{C}}$  bei  $p_{0^\circ\text{C}} = 1,3$  aus den individuellen Virialkoeffizienten berechnet. Es ist dieser Wert mit der Vergleichung von dem  $\text{H}_2$ - und dem He-Thermometer durch *Travers*, *Senter* und *Jaquerod* <sup>918)</sup> in Übereinstimmung zu bringen. Dass für He bei  $p_{0^\circ\text{C}} = 1,3$   $\alpha_v - \alpha_A$ , in Übereinstimmung mit dem Wert von  $B_t - B_{0^\circ\text{C}}$ , negativ gefunden wird, sagt aus, dass, um Anschluss

so grossem  $v$ , dass in Gl. (31) das Glied mit  $C$  (vergl. Nr. 78b) u. s. w., und so hohem  $t$ , dass in  $\mathfrak{B}$  die Glieder  $b_2$  u. s. w. nicht mehr in Betracht kommen, ist der Spannungskoeffizient unabhängig von der Temperatur. *Regnault*<sup>146)</sup> schloss, dass dieses bei seinen Gasthermometern mit  $H_2$ , Luft,  $CO_2$  der Fall sei, nicht aber für  $SO_2$ , dessen abweichendes Verhalten jedoch von *van der Waals* [a] p. 70 durch Adsorption erklärt wurde. Aus den Versuchen von *Chappuis*<sup>918)</sup> mit  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  geht aber hervor, dass die Unabhängigkeit von der Temperatur nur annähernd stattfindet.

d) Betrachtet man den Spannungskoeffizienten bei derselben Temperatur, aber bei verschiedenen Dichten<sup>921)</sup>, so deutet der Verlauf des Spannungskoeffizienten in der Nähe der Normaldichte nach Gl. (134) schon auf das von *Amagat*<sup>922)</sup> aus seinen Versuchen mit  $H_2$  bei viel grösseren Dichten gefolgerte Verhalten, dass nämlich der Spannungskoeffizient anfänglich mit  $p_{0^\circ C}$  zunimmt, nachher aber ein Maximum erreicht, um dann wieder abzunehmen.

e) Für den mittleren Ausdehnungskoeffizienten (vergl. a) können analoge Betrachtungen, wie für den Spannungskoeffizienten gegeben sind, angestellt werden. In erster Annäherung gibt die empirische Zustandsgleichung (vergl. Nr. 78a):

$$\left( \alpha_p^{0^\circ C-t} - \alpha_A \right) t = p \left( B_t^{(p)} - B_{0^\circ C}^{(p)} \right) \left( 1 + \alpha_A t \right) = p \left\{ B_t - B_{0^\circ C} (1 + \alpha_A t) \right\}. \quad (136)$$

der mittleren reduzierten Zustandsgleichung an He für  $0^\circ$  und  $100^\circ C$  zu bekommen,  $b_2$ ,  $b_3$  u. s. w. [vergl. Gl. (37)] für diesen Stoff nicht alle negativ bleiben können. Wenn Gl. (37) sich auch für diese Werte von  $t$  als den zwei- und mehratomigen Stoffen angeschlossen zeigen würde [vergl. für  $H_2$  aber auch schon *Leiden Comm. Nr. 109A* (1909), p. 9], so dürfte die sich hier zeigende Deviation der einatomigen darauf hinweisen, dass die Moleküle der ersten in Vergleich mit denen der letzten Stoffe eine gewisse Ausdehnung mit der Temperatur zeigen, eine Lockerung, welche auch durch das Anwachsen ihrer spezifischen Wärme  $\gamma_{vA}$  mit der Temperatur angezeigt wird (Nr. 55 und 56) und mit derselben vielleicht in numerische Beziehung zu setzen wäre. Die einatomigen würden dann nicht in der allgemeinen reduzierten Zustandsgleichung aufgenommen werden können, sondern eine Klasse für sich beanspruchen (vergl. Nr. 36).

921) Die Temperaturbestimmungen unter dem Siedepunkt des Heliums geschehen bei Dichten, die weniger als  $\frac{1}{3}$  der Normaldichte sind. Der Druck ist dann nur noch etwa 2 mm.

922) *E. H. Amagat*, Rapp. Congr. intern. de Phys. Paris 1900 t. 4, p. 551, Phil. Mag. (6) 2 (1901), p. 651. Bei  $H_2$  fand er sogar, dass der Spannungskoeffizient, nachdem das Maximum passiert ist, wieder den Wert, welchen er bei niedrigen Drucken hat, zurückbekommt, wenn nämlich der Ausdruck  $T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$  (vergl. Nr. 45a) wieder durch den Nullwert geht.

Bei sinkendem  $p$  strebt auch dieser Unterschied nach Null, so dass  $\alpha_{pA} = \alpha_{vA}$ . Aus Gl. (136) und (134) ergibt sich in erster Annäherung die für die Beurteilung von  $B$  anwendbare Gleichung

$$\alpha_v^{0^\circ\text{C}-t} - \alpha_p^{0^\circ\text{C}-t} = B_t \alpha_A p_{0^\circ\text{C}}, \quad (137)$$

in welcher Gleichung  $\alpha_p$  für den Druck  $p_{0^\circ\text{C}}$ , der in der Bestimmung von  $\alpha_v$  als Druck bei  $0^\circ\text{C}$  eingeht, zu nehmen ist.

Da meistens das Gasthermometer mit konstantem Volumen (Nr. 82) benutzt wird, liegen Bestimmungen der Ausdehnungskoeffizienten in geringerer Zahl als solche der Spannungskoeffizienten vor. Es seien genannt die von *Chappuis* (vergl. Fussn. 918). Vergl. ebenfalls die Bestimmungen von *Regnault*<sup>146</sup> und die Arbeit von *Buckingham*<sup>923</sup>).

## 82. Die absolute Temperatur und der absolute Nullpunkt.

a) Die Bestimmung der absoluten Temperaturskala, eine für die Rechnungen der vorigen Nummern nötige Grundlage, beruht teilweise ebenfalls auf der Anwendung der Zustandsgleichung, indem die Korrekturen an der direkten Angabe der Gasthermometer mit konstantem Volumen oder Druck (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22), um dieselbe auf absolute Temperatur (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22 und 9) zu reduzieren, teilweise (oder, bei der später in dieser Nr. erörterten Annahme, ganz) nach Nr. 81 angebracht werden können. Wir werden diese Korrektur zerlegen in die Korrektur des gewöhnlichen Gasthermometers auf die Skala, welche für ein Gasthermometer mit Gas gelten würde, welches sich in dem *Avogadro'schen* Zustande befindet, und in die Korrektur, welche von dieser Skala, welche man die *Avogadro'skala* nennen könnte, auf die Skala der absoluten Temperatur führt, die wir die *Kelvinskala* genannt haben.

Zur Bestimmung der letzteren Korrektur können mit dem Thermometergas angestellte Messungen des *Joule-Kelvin-Effektes* (Nr. 90) herangezogen werden<sup>924</sup>), indem aus Gl. (173), in der  $T$  auf die *Kelvin-*

923) *E. Buckingham*. Bull. Bureau Standards (1907), p. 237.

924) Vergl. die Arbeiten von *J. P. Joule* und *W. Thomson*, Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 481, London Phil. Trans. 143 (1853), p. 357, 145 (1854), p. 321, 152 (1862), p. 579, *J. Rose-Innes*, Phil. Mag. (5) 45 (1898), p. 227, (5) 50 (1900), p. 251, (6) 2 (1901), p. 130, (6) 6 (1903), p. 353, (6) 15 (1908), p. 301, *H. Pellat*, Paris C. R. 136 (1903), p. 809, *R. A. Lehfeldt*, Nature 67 (1903), p. 550, Chem. News 87 (1903), p. 177, *H. L. Callendar*, Phil. Mag. (6) 5 (1903), p. 48 (vergl. Fussn. 918), *E. Buckingham*, Fussn. 923. Für die Temperaturmessung mittels der Verdampfungswärme vergl. *F. Henning*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 645. In diesen