

ABSCHNITT V.

Umformungen der beiden Hauptgleichungen.

§. 1. Einführung von Veränderlichen, welche den Zustand des Körpers bestimmen.

In den bisherigen allgemeinen Betrachtungen sind wir dahin gelangt, die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie durch zwei sehr einfache, unter (III.) und (VI.) gegebene Gleichungen auszudrücken, nämlich:

$$(III.) \quad dQ = dU + dW,$$

$$(VI.) \quad dQ = TdS.$$

Wir wollen nun mit diesen Gleichungen einige Umformungen vornehmen, durch welche sie für weitere Rechnungen bequem werden.

Beide Gleichungen beziehen sich auf eine unendlich kleine Zustandsänderung eines Körpers, und zwar ist bei der letzteren Gleichung vorausgesetzt, dass die Zustandsänderung in umkehrbarer Weise vor sich gehe. Für die Gültigkeit der ersteren Gleichung ist diese Voraussetzung zwar nicht nothwendig, wir wollen sie aber auch bei ihr machen und in den hier folgenden Rechnungen ebenso, wie bisher, annehmen, dass wir es nur mit *umkehrbaren* Veränderungen zu thun haben.

Den Zustand des betrachteten Körpers denken wir uns durch irgend welche Grössen bestimmt, und zwar wollen wir für jetzt annehmen, dass *zwei* Grössen dazu ausreichen. Fälle, welche besonders oft vorkommen, sind die, wo der Zustand des Körpers

durch seine Temperatur und sein Volumen, oder durch seine Temperatur und den Druck, unter welchem er steht, oder endlich durch sein Volumen und den Druck bestimmt ist. Wir wollen uns aber nicht gleich an besondere Grössen binden, sondern wollen zunächst annehmen, der Zustand des Körpers sei durch zwei beliebige Grössen, welche x und y heissen mögen, bestimmt, und diese Grössen wollen wir in den Rechnungen als die unabhängigen Veränderlichen betrachten. Natürlich steht es uns dann bei specielleren Anwendungen immer frei, unter einer dieser Veränderlichen oder unter beiden eine oder zwei der vorher genannten Grössen, Temperatur, Volumen und Druck, zu verstehen.

Wenn die Grössen x und y den Zustand des Körpers bestimmen, so können wir in den obigen Gleichungen die Energie U und die Entropie S als Functionen dieser Veränderlichen behandeln. Ebenso ist die Temperatur T , sofern sie nicht selbst eine der Veränderlichen bildet, als Function der beiden Veränderlichen anzusehen. Die Grössen W und Q dagegen lassen sich, wie schon früher erwähnt, nicht so einfach bestimmen, sondern müssen in anderer Weise behandelt werden.

Die Differentialcoefficienten dieser Grössen, welche wir folgendermaassen bezeichnen wollen:

$$(1) \quad \frac{\partial W}{\partial x} = m; \quad \frac{\partial W}{\partial y} = n$$

$$(2) \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = M; \quad \frac{\partial Q}{\partial y} = N,$$

sind bestimmte Functionen von x und y . Wenn nämlich festgesetzt wird, dass die Veränderliche x in $x + dx$ übergehen soll, während y unverändert bleibt, und dass diese Zustandsänderung des Körpers in umkehrbarer Weise geschehen soll, so handelt es sich um einen vollkommen bestimmten Vorgang, und es muss daher auch die dabei gethane äussere Arbeit eine bestimmte sein, woraus weiter folgt, dass der Bruch $\frac{\partial W}{\partial x}$ ebenfalls einen bestimmten

Werth haben muss. Ebenso verhält es sich, wenn festgesetzt wird, dass y in $y + dy$ übergehen soll, während x constant bleibt. Wenn hiernach die Differentialcoefficienten der äusseren Arbeit W bestimmte Functionen von x und y sind, so muss zufolge der Gleichung (III.) auch von den Differentialcoefficienten der vom Körper aufgenommenen Wärme Q dasselbe gelten, dass auch sie bestimmte Functionen von x und y sind.

Bilden wir nun aber für dW und dQ ihre Ausdrücke in dx und dy , indem wir unter Vernachlässigung der Glieder, welche in Bezug auf dx und dy von höherer Ordnung sind, schreiben:

$$(3) \quad dW = m dx + n dy$$

$$(4) \quad dQ = M dx + N dy,$$

so erhalten wir dadurch zwei vollständige Differentialgleichungen, welche sich nicht integrieren lassen, so lange die Veränderlichen x und y von einander unabhängig sind, indem die Grössen m, n und M, N der Bedingungsgleichung der Integrabilität, nämlich:

$$\frac{\partial m}{\partial y} = \frac{\partial n}{\partial x} \text{ resp. } \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x},$$

nicht genügen. Die Grössen W und Q gehören also zu denjenigen, welche in der mathematischen Einleitung besprochen wurden, deren Eigenthümlichkeit darin besteht, dass zwar ihre Differentialcoefficienten bestimmte Functionen der beiden unabhängigen Veränderlichen sind, dass sie selbst aber nicht durch solche Functionen dargestellt werden können, sondern sich erst dann bestimmen lassen, wenn noch eine weitere Beziehung zwischen den Veränderlichen gegeben und dadurch der Weg der Veränderungen vorgeschrieben ist.

§. 2. Elimination der Grössen U und S aus den beiden Hauptgleichungen.

Kehren wir nun zur Gleichung (III.) zurück und setzen darin für dW und dQ die Ausdrücke (3) und (4), und zerlegen ebenso dU in seine beiden auf dx und dy bezüglichen Theile, so lautet die Gleichung:

$$M dx + N dy = \left(\frac{\partial U}{\partial x} + m \right) dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y} + n \right) dy.$$

Da diese Gleichung für alle beliebigen Werthe von dx und dy gültig sein muss, so zerfällt sie in folgende zwei:

$$M = \frac{\partial U}{\partial x} + m$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial y} + n.$$

Differentiiren wir die erste dieser Gleichungen nach y und die zweite nach x , so erhalten wir:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \frac{\partial m}{\partial y}$$

$$\frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} + \frac{\partial n}{\partial x}.$$

Nun ist auf U der für jede Function von zwei unabhängigen Veränderlichen geltende Satz anzuwenden, dass, wenn man sie nach den beiden Veränderlichen differentiirt, die Ordnung der Differentiationen gleichgültig ist, so dass man setzen kann:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}.$$

Wenn man unter Berücksichtigung dieser letzten Gleichung die zweite der beiden vorigen Gleichungen von der ersten abzieht, so kommt:

$$(5) \quad \frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial m}{\partial y} - \frac{\partial n}{\partial x}.$$

In ähnlicher Weise wollen wir nun auch die Gleichung (VI.) behandeln. Setzen wir in derselben für dQ und dS die vollständigen Differentialausdrücke, so lautet sie:

$$Mdx + Ndy = T \left(\frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy \right),$$

oder, wenn wir noch mit T dividiren:

$$\frac{M}{T} dx + \frac{N}{T} dy = \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy.$$

Diese Gleichung lässt sich ebenso, wie die oben betrachtete, in zwei Gleichungen zerlegen, nämlich:

$$\frac{M}{T} = \frac{\partial S}{\partial x}$$

$$\frac{N}{T} = \frac{\partial S}{\partial y}.$$

Indem wir die erste dieser Gleichungen nach y und die zweite nach x differentiiren, erhalten wir:

$$\frac{T \frac{\partial M}{\partial y} - M \frac{\partial T}{\partial y}}{T^2} = \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y}$$

$$\frac{T \frac{\partial N}{\partial x} - N \frac{\partial T}{\partial x}}{T^2} = \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial x}.$$

Da nun für die zweiten Differentialcoefficienten von S dasselbe gilt, was oben über diejenigen von U gesagt wurde, nämlich dass zu setzen ist:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial x},$$

so erhält man durch Subtraction der beiden Gleichungen von einander:

$$\frac{T \frac{\partial M}{\partial y} - M \frac{\partial T}{\partial y}}{T^2} - \frac{T \frac{\partial N}{\partial x} - N \frac{\partial T}{\partial x}}{T^2} = 0,$$

oder umgeschrieben:

$$(6) \quad \frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{1}{T} \left(M \frac{\partial T}{\partial y} - N \frac{\partial T}{\partial x} \right).$$

Den beiden so erhaltenen Gleichungen (5) und (6) wollen wir noch eine etwas andere äussere Gestalt geben. Um nicht zu viele verschiedene Buchstaben in den Formeln zu haben, wollen wir für M und N , welche als abgekürzte Zeichen für die Differentialcoefficienten $\frac{\partial Q}{\partial x}$ und $\frac{\partial Q}{\partial y}$ eingeführt sind, künftig wieder die Differentialcoefficienten selbst schreiben. Betrachten wir ferner die in (5) an der rechten Seite stehende Differenz, welche, wenn wir auch für m und n wieder die Differentialcoefficienten $\frac{\partial W}{\partial x}$ und $\frac{\partial W}{\partial y}$ schreiben, lautet:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial W}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial W}{\partial y} \right),$$

so ist die durch diese Differenz dargestellte Grösse eine Function von x und y , die gewöhnlich als bekannt anzunehmen ist, indem die von aussen auf den Körper wirkenden Kräfte der directen Beobachtung zugänglich sind, und daraus dann weiter die äussere Arbeit bestimmt werden kann. Wir wollen diese Differenz, welche im Folgenden sehr häufig vorkommen wird, *die auf xy bezügliche Arbeitsdifferenz* nennen, und dafür ein besonderes Zeichen einführen, indem wir setzen:

$$(7) \quad D_{xy} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial W}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial W}{\partial y} \right).$$

Durch diese Aenderungen in der Bezeichnung gehen die Gleichungen (5) und (6) über in:

$$(8) \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Q}{\partial y} \right) = D_{xy}$$

$$(9) \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Q}{\partial y} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\partial Q}{\partial y} \right).$$

Diese beiden Gleichungen bilden die auf umkehrbare Veränderungen bezüglichen analytischen Ausdrücke der beiden Hauptsätze für den Fall, wo der Zustand des Körpers durch zwei beliebige Veränderliche bestimmt ist. Aus diesen Gleichungen ergibt sich sofort noch eine dritte, welche insofern einfacher ist, als sie nur die Differentialcoefficienten erster Ordnung von Q enthält, nämlich:

$$(10) \quad \frac{\partial T}{\partial y} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\partial Q}{\partial y} = T D_{xy}.$$

§. 3. Anwendung der Temperatur als eine der unabhängigen Veränderlichen.

Besonders einfach werden die drei vorstehenden Gleichungen, wenn man als eine der unabhängigen Veränderlichen die Temperatur des Körpers wählt. Wir wollen zu dem Zwecke $y = T$ setzen, so dass nun die noch unbestimmt gelassene Grösse x und die Temperatur T die beiden unabhängigen Veränderlichen sind. Wenn $y = T$ ist, so folgt daraus ohne Weiteres, dass

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 1$$

ist. Was ferner den Differentialcoefficienten $\frac{\partial T}{\partial x}$ anbetrifft, so ist bei der Bildung desselben vorausgesetzt, dass, während x in $x + dx$ übergeht, die andere Veränderliche, welche bisher y hiess, constant bleibe. Da nun gegenwärtig T selbst die andere Veränderliche ist, welche in dem Differentialcoefficienten als constant vorausgesetzt wird, so folgt daraus, dass man zu setzen hat:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0.$$

Bilden wir ferner die auf xT bezügliche Arbeitsdifferenz, so lautet diese:

$$(11) \quad D_{xT} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial W}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right),$$

und unter Anwendung dieser Werthe gehen die Gleichungen (8), (9) und (10) über in:

$$(12) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = D_{xT}$$

$$(13) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x}$$

$$(14) \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = T D_{xT}.$$

Wenn man das in (14) gegebene Product $T D_{xT}$ statt des Differentialcoefficienten $\frac{\partial Q}{\partial x}$ in die Gleichung (12) einsetzt, und es, wie dort vorgeschrieben ist, nach T differentiirt, so erhält man noch folgende einfache Gleichung:

$$(15) \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = T \frac{\partial D_{xT}}{\partial T}.$$

§. 4. Specialisirung der äusseren Kräfte.

Bisher haben wir über die äusseren Kräfte, denen der Körper unterworfen ist, und auf welche sich die bei Zustandsänderungen gethane äussere Arbeit bezieht, keine besonderen Annahmen gemacht. Wir wollen nun einen Fall näher betrachten, welcher vorzugsweise häufig vorkommt, nämlich den, wo die einzige vorhandene äussere Kraft, oder wenigstens die einzige, welche bedeutend genug ist, um bei den Rechnungen Berücksichtigung zu verdienen, ein auf die Oberfläche des Körpers wirkender Druck ist, welcher an allen Punkten gleich stark und überall normal gegen die Oberfläche gerichtet ist.

In diesem Falle wird nur bei Volumenänderungen des Körpers äussere Arbeit gethan. Nennen wir den auf die Flächeneinheit bezogenen Druck p , so ist die äussere Arbeit, welche gethan wird, wenn das Volumen v um dv zunimmt:

$$(16) \quad dW = p dv.$$

Denken wir uns nun, dass der Zustand des Körpers durch zwei beliebige Veränderliche x und y bestimmt sei, so sind der Druck p und das Volumen v als Functionen von x und y zu betrachten. Wir können also die vorige Gleichung in folgender Form schreiben:

$$dW = p \left(\frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy \right),$$

woraus folgt:

$$(17) \quad \begin{cases} \frac{\partial W}{\partial x} = p \frac{\partial v}{\partial x} \\ \frac{\partial W}{\partial y} = p \frac{\partial v}{\partial y} \end{cases}$$

Setzen wir diese Werthe von $\frac{\partial W}{\partial x}$ und $\frac{\partial W}{\partial y}$ in den in (7) gegebenen Ausdruck von D_{xy} ein, und führen die darin angedeuteten zweiten Differentiationen aus, und berücksichtigen zugleich, dass $\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x}$ sein muss, so erhalten wir:

$$(18) \quad D_{xy} = \frac{\partial p}{\partial y} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial y}.$$

Diesen Werth von D_{xy} haben wir auf die Gleichungen (8) und (10) anzuwenden.

Sind x und T die beiden unabhängigen Veränderlichen, so erhält man, ganz der vorigen Gleichung entsprechend:

$$(19) \quad D_{xT} = \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial T},$$

welchen Werth man auf die Gleichungen (12), (14) und (15) anzuwenden hat.

Die einfachsten Formen nimmt der in (18) gegebene Ausdruck an, wenn man entweder das Volumen oder den Druck als eine der unabhängigen Veränderlichen, oder wenn man Volumen und Druck als die beiden unabhängigen Veränderlichen wählt. Für diese Fälle geht nämlich die Gleichung (18), wie sich leicht ersehen lässt, über in:

$$(20) \quad D_{vy} = \frac{\partial p}{\partial y}$$

$$(21) \quad D_{py} = - \frac{\partial v}{\partial y}$$

$$(22) \quad D_{vp} = 1.$$

Will man endlich in den Fällen, wo entweder das Volumen oder der Druck als eine unabhängige Veränderliche gewählt ist, die Temperatur als andere unabhängige Veränderliche wählen, so braucht man nur in den Gleichungen (20) und (21) T an die Stelle von y zu setzen, also:

$$(23) \quad D_{vT} = \frac{\partial p}{\partial T}$$

$$(24) \quad D_{pT} = - \frac{\partial v}{\partial T}.$$

§. 5. Zusammenstellung einiger häufig vorkommender Formen der Differentialgleichungen.

Unter den vorher genannten Umständen, wo die einzige vorhandene fremde Kraft ein gleichmässiger und normaler Oberflächen-
druck ist, pflegt man als unabhängige Veränderliche, welche den
Zustand des Körpers bestimmen sollen, am häufigsten die im
vorigen Paragraphen zuletzt genannten Grössen zu wählen, näm-
lich Volumen und Temperatur, oder Druck und Temperatur, oder
endlich Volumen und Druck. Die für diese drei Fälle geltenden
Systeme von Differentialgleichungen will ich, obwohl sie sich leicht
aus den obigen allgemeineren Systemen ableiten lassen, doch ihrer
häufigen Anwendung wegen hier in übersichtlicher Weise zu-
sammenstellen. Das erste System ist dasjenige, welches ich in
meinen Abhandlungen bei Betrachtung specieller Fälle meistens
angewandt habe.

Wenn v und T als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{\partial p}{\partial T} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial v} \\ \frac{\partial Q}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T} \\ \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}. \end{array} \right.$$

Wenn p und T als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right) - \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = - \frac{\partial v}{\partial T} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right) - \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial p} \\ \frac{\partial Q}{\partial p} = - T \frac{\partial v}{\partial T} \\ \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = - T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}. \end{array} \right.$$

Wenn v und p als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

$$(27) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right) = 1 \\ \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \cdot \frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{\partial T}{\partial v} \cdot \frac{\partial Q}{\partial p} \right) \\ \frac{\partial T}{\partial p} \cdot \frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{\partial T}{\partial v} \cdot \frac{\partial Q}{\partial p} = T. \end{cases}$$

§. 6. Gleichungen für einen Körper, welcher eine theilweise Aenderung seines Aggregatzustandes erleidet.

Ein Fall, welcher noch eine eigenthümliche Vereinfachung zulässt, und welcher wegen seiner häufigen Anwendungen von besonderem Interesse ist, ist der, wo mit den Zustandsänderungen des betrachteten Körpers *eine theilweise Aenderung des Aggregatzustandes* verbunden ist.

Wir wollen annehmen, es sei ein Körper gegeben, von dem sich ein Theil in einem und der übrige Theil in einem anderen Aggregatzustande befinde. Als Beispiel kann man sich denken, ein Theil des Körpers befinde sich im flüssigen und der übrige Theil im dampfförmigen Zustande, und zwar mit derjenigen Dichtigkeit, welche der Dampf in Berührung mit der Flüssigkeit annimmt; indessen gelten die aufzustellenden Gleichungen auch, wenn ein Theil des Körpers sich im festen und der andere im flüssigen, oder ein Theil im festen und der andere im dampfförmigen Zustande befindet. Wir wollen daher der grösseren Allgemeinheit wegen die beiden Aggregatzustände, um die es sich handeln soll, nicht näher bestimmen, sondern sie nur den *ersten* und den *zweiten* Aggregatzustand nennen.

Es sei also in einem Gefässe von gegebenem Volumen eine gewisse Menge des Stoffes eingeschlossen, und ein Theil desselben habe den ersten und der andere Theil den zweiten Aggregatzustand. Wenn die specifischen Volumina, welche der Stoff bei einer gegebenen Temperatur in den beiden Aggregatzuständen hat, ungleich sind, so können in einem gegebenen Raume die beiden in verschiedenen Aggregatzuständen befindlichen Theile nicht beliebige, sondern nur ganz bestimmte Grössen haben. Wenn nämlich der Theil, welcher sich in dem Aggregatzustande von grösserem specifischem Volumen befindet, an Grösse zunimmt, so

wächst damit zugleich der Druck, den der eingeschlossene Stoff auf die Umhüllungswände ausübt, und den er daher auch umgekehrt von den Umhüllungswänden erleidet, und es wird zuletzt ein Punkt erreicht, wo der Druck so gross ist, dass er den weiteren Uebergang in diesen Aggregatzustand verhindert. Wenn dieser Punkt erreicht ist, so können, so lange die Temperatur der Masse und ihr Volumen, d. h. der Rauminhalt des Gefässes, constant bleiben, die Grössen der in den beiden Aggregatzuständen befindlichen Theile sich nicht weiter ändern. Nimmt dann aber, während die Temperatur constant bleibt, der Rauminhalt des Gefässes zu, so kann der Theil, welcher sich in dem Aggregatzustande mit grösserem specifischem Volumen befindet, noch weiter auf Kosten des anderen wachsen, bis abermals derselbe Druck, wie vorher, erreicht und dadurch der weitere Uebergang verhindert ist.

Hieraus ergibt sich die Eigenthümlichkeit, welche diesen Fall von anderen unterscheidet. Wählen wir nämlich die Temperatur und das Volumen der Masse als die beiden unabhängigen Veränderlichen, durch welche ihr Zustand bestimmt wird, so ist der Druck nicht eine Function dieser *beiden* Veränderlichen, sondern eine Function der Temperatur allein. Ebenso verhält es sich, wenn wir statt des Volumens eine andere Grösse, welche sich gleichfalls unabhängig von der Temperatur ändern kann und mit der Temperatur zusammen den ganzen Zustand des Körpers bestimmt, als zweite unabhängige Veränderliche wählen. Auch von dieser kann der Druck nicht abhängen. Die beiden Grössen Temperatur und Druck zusammen können in diesem Falle nicht als die beiden Veränderlichen, welche zur Bestimmung des Körperzustandes dienen sollen, gewählt werden.

Wir wollen nun neben der Temperatur T irgend eine noch unbestimmt gelassene Grösse x als zweite unabhängige Veränderliche zur Bestimmung des Körperzustandes wählen. Betrachten wir dann den in (19) gegebenen Ausdruck der auf $x T$ bezüglichen Arbeitsdifferenz, nämlich:

$$D_{xT} = \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial T},$$

so ist hierin dem Vorigen nach $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$ zu setzen und der Differentialcoefficient von p nach t ist mit aufrechten d zu schreiben, und wir erhalten also:

$$(28) \quad D_x T = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}.$$

Hierdurch gehen die drei Gleichungen (12), (13) und (14) über in:

$$(29) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}$$

$$(30) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x}$$

$$(31) \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = T \frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}.$$

§. 7. Die Clapeyron'sche Gleichung und die Carnot'sche Function.

Im Anschlusse an die in diesem Abschnitte enthaltenen Umformungen der Hauptgleichungen möge hier noch diejenige Gleichung, welche Clapeyron ¹⁾ aus der Carnot'schen Theorie als Hauptgleichung abgeleitet hat, angeführt werden, um zu sehen, in welcher Beziehung sie zu den von uns entwickelten Gleichungen steht. Da aber die Clapeyron'sche Gleichung eine unbestimmte Temperaturfunction enthält, welche man die Carnot'sche Function zu nennen pflegt, so wird es zweckmässig sein, auch unseren Gleichungen, so weit sie hierbei in Betracht kommen, vorher die Form zu geben, in welcher man sie erhält, wenn man die im vorigen Abschnitte eingeführte Temperaturfunction τ nicht, gemäss der nachträglichen Bestimmung, gleich der absoluten Temperatur T setzt, sondern als eine noch unbestimmte Temperaturfunction beibehält. Dadurch wird sich dann die Gelegenheit bieten, die Beziehung zwischen unserer Temperaturfunction τ und der Carnot'schen Function festzustellen.

Wenn man, jener Verallgemeinerung wegen, statt der Gleichung

$$dQ = T dS$$

die weniger bestimmte, im vorigen Abschnitte unter (VIII.) gegebene Gleichung

$$dQ = \tau dS$$

anwendet, und aus ihr ebenso, wie es in §. 2 geschehen ist, S eliminiert, so erhält man, statt der Gleichung (9), die folgende:

¹⁾ *Journal de l'Ecole polytechnique* T. XIV. (1834) u. Pogg. Ann. Bd. 59.

$$(32) \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Q}{\partial y} \right) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\partial \tau}{\partial y} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial \tau}{\partial x} \cdot \frac{\partial Q}{\partial y} \right),$$

Verbindet man diese den zweiten Hauptsatz ausdrückende Gleichung mit der den ersten Hauptsatz ausdrückenden Gleichung (8), so erhält man folgende Gleichung, welche eine Verallgemeinerung der Gleichung (10) ist:

$$(33) \quad \frac{\partial \tau}{\partial y} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial \tau}{\partial x} \cdot \frac{\partial Q}{\partial y} = \tau D_{xy}.$$

Nimmt man nun an, dass als äussere Kraft nur ein gleichmässiger und normaler Oberflächendruck wirke, so kann man für D_{xy} den in (18) gegebenen Ausdruck anwenden, und die Gleichung geht dadurch über in:

$$(34) \quad \frac{\partial \tau}{\partial y} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial \tau}{\partial x} \cdot \frac{\partial Q}{\partial y} = \tau \left(\frac{\partial p}{\partial y} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial y} \right).$$

Wählt man ferner als unabhängige Veränderliche v und p , indem man setzt: $x = v$ und $y = p$, so kommt:

$$(35) \quad \frac{\partial \tau}{\partial p} \cdot \frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{\partial \tau}{\partial v} \cdot \frac{\partial Q}{\partial p} = \tau.$$

Da nun τ nur eine Function von T ist, so kann man setzen:

$$\frac{\partial \tau}{\partial v} = \frac{d\tau}{dT} \cdot \frac{\partial T}{\partial v} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \tau}{\partial p} = \frac{d\tau}{dT} \cdot \frac{\partial T}{\partial p}.$$

Wenn man diese Werthe von $\frac{\partial \tau}{\partial v}$ und $\frac{\partial \tau}{\partial p}$ in die vorige Gleichung einführt, und dann durch $\frac{d\tau}{dT}$ dividirt, so erhält man, statt der letzten der Gleichungen (27), folgende Gleichung:

$$(36) \quad \frac{\partial T}{\partial p} \cdot \frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{\partial T}{\partial v} \cdot \frac{\partial Q}{\partial p} = \frac{\tau}{\frac{d\tau}{dT}}.$$

Hierin ist vorausgesetzt, dass die Wärme nach mechanischem Maasse gemessen sei. Will man gewöhnliches Wärmemaass einführen, so hat man den Ausdruck an der rechten Seite der Gleichung durch das mechanische Aequivalent der Wärme zu dividiren, und erhält:

$$(37) \quad \frac{\partial T}{\partial p} \cdot \frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{\partial T}{\partial v} \cdot \frac{\partial Q}{\partial p} = \frac{\tau}{E \frac{d\tau}{dT}}.$$

Mit dieser Gleichung stimmt die Clapeyron'sche der Form nach überein, indem sie lautet¹⁾:

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 59, S. 574.

$$(38) \quad \frac{\partial T}{\partial p} \cdot \frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{\partial T}{\partial v} \cdot \frac{\partial Q}{\partial p} = C,$$

worin C eine unbestimmte Temperaturfunction ist, nämlich die schon erwähnte Carnot'sche Function.

Setzt man die in den beiden vorigen Gleichungen an der rechten Seite stehenden Ausdrücke unter einander gleich, so erhält man die Beziehung zwischen C und τ , nämlich:

$$(39) \quad C = \frac{\tau}{E \frac{d\tau}{dT}} = \frac{1}{E \frac{d \log \tau}{dT}}.$$

Wenn man, gemäss der von uns ausgeführten Bestimmung annimmt, dass τ nichts weiter, als die absolute Temperatur T ist, so nimmt auch C eine einfache Form an, nämlich:

$$(40) \quad C = \frac{T}{E}.$$

Da die Gleichung (33) aus der Verbindung zweier Gleichungen hervorgegangen ist, welche den ersten und zweiten Hauptsatz ausdrücken, so ergibt sich daraus, dass auch die Clapeyron'sche Gleichung nicht als ein Ausdruck des zweiten Hauptsatzes in der von uns angenommenen Form anzusehen ist, sondern als Ausdruck eines Satzes, welcher sich aus der Verbindung des ersten und zweiten Hauptsatzes ableiten lässt.

Was nun weiter die Art anbetrifft, wie Clapeyron seine Differentialgleichung behandelt hat, so ist diese von unserer Behandlungsart sehr verschieden. Er ging nämlich, wie Carnot, von der Annahme aus, dass die Wärmemenge, welche man einem Körper mittheilen muss, während er aus einem Zustande in einen anderen übergeht, durch seinen Anfangs- und Endzustand vollkommen bestimmt sei, ohne dass man zu wissen brauche, in welcher Weise und auf welchem Wege der Uebergang stattgefunden hat. Demgemäss betrachtete er Q als eine Function von p und v und leitete für diese durch Integration seiner Differentialgleichung folgenden Ausdruck ab:

$$(41) \quad Q = F(T) - C\varphi(p, v),$$

worin $F(T)$ eine willkürliche Function der Temperatur ist, und $\varphi(p, v)$ eine Function von p und v bedeutet, welche der folgenden einfacheren Differentialgleichung genügt:

$$(42) \quad \frac{\partial T}{\partial v} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial p} - \frac{\partial T}{\partial p} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial v} = 1.$$

Um auch diese Gleichung zu integrieren, muss man für den betrachteten Körper die Temperatur T als Function von p und v ausdrücken können. Nimmt man an, der betrachtete Körper sei ein vollkommenes Gas, so hat man:

$$(43) \quad T = \frac{pv}{R},$$

und demgemäss:

$$\frac{\partial T}{\partial v} = \frac{p}{R} \text{ und } \frac{\partial T}{\partial p} = \frac{v}{R}.$$

Dadurch geht die Gleichung (42) über in:

$$(44) \quad p \frac{\partial \varphi}{\partial p} - v \frac{\partial \varphi}{\partial v} = R,$$

und hieraus erhält man durch Integration:

$$\varphi(p, v) = R \log p + \Phi(pv),$$

worin $\Phi(pv)$ eine willkürliche Function des Productes pv ist. Für diese kann man gemäss (43) auch eine willkürliche Function der Temperatur setzen, so dass die Gleichung lautet:

$$(45) \quad \varphi(p, v) = R \log p + \Psi(T).$$

Führt man diesen Ausdruck von $\varphi(p, v)$ in (41) ein, und setzt dann noch

$$F(T) - C\Psi(T) = RB,$$

worin B wiederum eine willkürliche Function der Temperatur bedeutet, so kommt:

$$(46) \quad Q = R(B - C \log p).$$

Dieses ist die Gleichung, welche Clapeyron für Gase abgeleitet hat.

Nach unserer Auffassung der Grösse Q müssen wir sowohl den in (41) enthaltenen allgemeinen, als auch den in (46) enthaltenen speciellen Clapeyron'schen Ausdruck von Q als unzulässig ansehen, indem nach dieser Auffassung die Grösse Q sich überhaupt nicht als eine Function der den Zustand des Körpers bestimmenden Veränderlichen darstellen lässt, so lange diese Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden.

ABSCHNITT VI.

Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf gesättigte Dämpfe.

§. 1. Hauptgleichungen für gesättigte Dämpfe.

Unter den Gleichungen des vorigen Abschnittes mögen zunächst die in §. 6 angeführten, welche sich auf eine theilweise Aenderung des Aggregatzustandes beziehen, zur Anwendung gebracht werden, weil der dort erwähnte Umstand, dass der Druck nur eine Function der Temperatur ist, eine besondere Erleichterung der Behandlung gewährt. Wir wollen zunächst den Uebergang aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand betrachten.

In einem ausdehnسامen Gefässe sei von irgend einem Stoffe die Gewichtsmenge M enthalten, und von dieser befinde sich der Theil m im Zustande von Dampf, und zwar, wie es sich bei der Berührung mit der Flüssigkeit von selbst versteht, von Dampf im Maximum der Dichtigkeit, und der übrige Theil $M - m$ sei flüssig. Wenn die Temperatur T der Masse gegeben ist, so ist damit der Zustand des dampfförmigen Theiles und ebenso der Zustand des flüssigen Theiles bestimmt. Wenn nun auch noch m gegeben ist und dadurch die Grössen jener beiden Theile bestimmt sind, so kennt man den Zustand der ganzen Masse. Wir wollen daher T und m als die unabhängigen Veränderlichen wählen, und somit

in den Gleichungen (29), (30) und (31) des vorigen Abschnittes m an die Stelle von x setzen. Dadurch gehen diese Gleichungen über in:

$$(1) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial m} \right) - \frac{\partial}{\partial m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial m}$$

$$(2) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial m} \right) - \frac{\partial}{\partial m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial m}$$

$$(3) \quad \frac{\partial Q}{\partial m} = T \frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial m}.$$

Es möge nun das spezifische Volumen (d. h. das Volumen der Gewichtseinheit) des gesättigten Dampfes mit s , und das spezifische Volumen der Flüssigkeit mit σ bezeichnet werden. Beide Grössen beziehen sich auf die Temperatur T und auf den dieser Temperatur entsprechenden Druck, und sind ebenso, wie der Druck, als Functionen der Temperatur allein zu betrachten. Bezeichnen wir ferner das Volumen, welches die Masse im Ganzen einnimmt, mit v , so ist zu setzen:

$$\begin{aligned} v &= ms + (M - m)\sigma \\ &= m(s - \sigma) + M\sigma. \end{aligned}$$

Hierin wollen wir noch für die Differenz $s - \sigma$ ein vereinfachtes Zeichen einführen, indem wir setzen:

$$(4) \quad u = s - \sigma,$$

dann kommt:

$$(5) \quad v = mu + M\sigma,$$

woraus folgt:

$$(6) \quad \frac{\partial v}{\partial m} = u.$$

Die Wärmemenge, welche der Masse zugeführt werden muss, wenn eine Gewichtseinheit derselben bei der Temperatur T und unter dem entsprechenden Drucke aus dem flüssigen in den dampfförmigen Aggregatzustand übergehen soll, und welche wir kurz die Verdampfungswärme nennen, möge mit q bezeichnet werden, dann ist:

$$(7) \quad \frac{\partial Q}{\partial m} = q.$$

Ferner wollen wir die spezifische Wärme des Stoffes im flüssigen und dampfförmigen Aggregatzustande in die Gleichungen einführen. Die spezifische Wärme, um welche es sich hier handelt, ist aber nicht die bei constantem Volumen, noch auch die bei

constantem Drucke, sondern bezieht sich auf den Fall, wo mit der Temperatur der Druck in der Weise wächst, wie das Maximum der Spannkraft des gesättigten Dampfes.

Auf die spezifische Wärme der Flüssigkeit hat dieses Wachsen des Druckes einen sehr geringen Einfluss, da die Flüssigkeiten sich durch Druckzunahmen von solchen Grössen, wie sie hierbei vorkommen, nur sehr wenig zusammendrücken lassen. Es wird später bei den auf die verschiedenen specifischen Wärmen bezüglichen Untersuchungen davon die Rede sein, wie man diesen Einfluss bestimmen kann, und ich will mich daher für jetzt damit begnügen, nur Eine Zahl als Beispiel anzuführen. Für Wasser bei 100° beträgt die Differenz zwischen der hier in Betracht kommenden specifischen Wärme und der specifischen Wärme bei constantem

Drucke nur $\frac{1}{3900}$ der letzteren, eine Differenz, welche unbedenklich vernachlässigt werden kann. Wir können daher die hier in Betracht kommende specifische Wärme der Flüssigkeit, welche wir mit C bezeichnen wollen, wenn sie auch der Bedeutung nach von der specifischen Wärme bei constantem Drucke verschieden ist, doch für unsere Rechnungen als mit ihr gleich betrachten.

Anders ist es bei dem Dampfe. Die hier in Betracht kommende specifische Wärme soll sich dem Obigen nach auf diejenige Wärmemenge beziehen, welche gesättigter Dampf zur Erwärmung bedarf, wenn er zugleich so stark zusammengedrückt wird, dass er sich bei der erhöhten Temperatur wieder im gesättigten Zustande befindet. Da diese Zusammendrückung sehr erheblich ist, so ist auch diese Art von specifischer Wärme von allen bisher betrachteten sehr verschieden. Wir wollen sie *die specifische Wärme des gesättigten Dampfes* nennen und mit H bezeichnen.

Nach Einführung der beiden Zeichen C und H kann man die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Dampfmenge m und die Flüssigkeitsmenge $M - m$ um dT zu erwärmen, sofort hinschreiben, nämlich:

$$mHdT + (M - m) CdT,$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = mH + (M - m) C,$$

oder anders geordnet:

$$(8) \quad \frac{\partial Q}{\partial T} = m(H - C) + MC.$$

Aus den Gleichungen (7) und (8) folgt weiter:

$$(9) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial m} \right) = \frac{dQ}{dT}$$

$$(10) \quad \frac{\partial}{\partial m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = H - C.$$

Durch Einsetzung der in den Gleichungen (6), (7), (9) und (10) gegebenen Werthe in die Gleichungen (1), (2) und (3) erhält man:

$$(11) \quad \frac{dQ}{dT} + C - H = u \frac{dp}{dT}$$

$$(12) \quad \frac{dQ}{dT} + C - H = \frac{Q}{T}$$

$$(13) \quad Q = Tu \frac{dp}{dT}.$$

Dieses sind die auf die Dampfbildung bezüglichen Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. Die Gleichung (11) ist eine Folge des ersten Hauptsatzes, (12) eine Folge des zweiten Hauptsatzes und (13) ergibt sich aus der Vereinigung beider Hauptsätze.

Will man die Wärmemengen nicht nach mechanischem Maasse, sondern nach gewöhnlichem Wärmemaasse messen, so braucht man nur alle Glieder der vorigen Gleichungen durch das mechanische Aequivalent der Wärme zu dividiren. Für diesen Fall wollen wir die beiden specifischen Wärmen und die Verdampfungswärme durch neue Zeichen darstellen, indem wir setzen:

$$(14) \quad c = \frac{C}{E}; \quad h = \frac{H}{E}; \quad r = \frac{Q}{E}.$$

Dann lauten die Gleichungen:

$$(15) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = \frac{u}{E} \cdot \frac{dp}{dT}$$

$$(16) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = \frac{r}{T}$$

$$(17) \quad r = \frac{Tu}{E} \cdot \frac{dp}{dT}.$$

§. 2. Specifische Wärme des gesättigten Dampfes.

Da die vorstehenden Gleichungen (15), (16) und (17), von denen jedoch nur zwei unabhängig sind, durch die mechanische Wärmetheorie neu gewonnen sind, so kann man sie dazu benutzen, zwei Grössen, deren eine früher ganz unbekannt und die andere nur unvollkommen bekannt war, näher zu bestimmen, nämlich die Grösse h und die in u enthaltene Grösse s .

Indem wir uns zuerst zur Betrachtung der Grösse h , der *specifischen Wärme des gesättigten Dampfes*, wenden, wird es vielleicht zweckmässig sein, zunächst Einiges von den früher über diese Grösse ausgesprochenen Ansichten mitzuthemen.

Die Grösse h ist besonders für die Dampfmaschinentheorie sehr wichtig und in der That ist der Erste, welcher über sie eine bestimmte Ansicht ausgesprochen hat, der berühmte Verbesserer der Dampfmaschinen, James Watt, gewesen.

Dieser ging natürlich bei seinen Betrachtungen von denjenigen Ansichten aus, welche auf der älteren Wärmetheorie beruhen. Dahin gehört besonders die schon im Abschnitt I. erwähnte Ansicht, dass die sogenannte Gesamtwärme (d. h. die von einem Körper während des Ueberganges aus einem gegebenen Anfangszustand in seinen gegenwärtigen Zustand im Ganzen aufgenommene Wärmemenge) nur von dem gegenwärtigen Zustande, und nicht von der Art, wie der Körper in denselben gelangt ist, abhängen, und dass sie daher als eine Function derjenigen Veränderlichen, von welchen der Zustand des Körpers abhängt, dargestellt werden könne. Gemäss dieser Ansicht würden wir in unserem Falle, wo der Zustand des aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden Körpers durch die Grössen T und m bestimmt wird, die betreffende Wärmemenge, für welche wir, unserer bisherigen Bezeichnung entsprechend, den Buchstaben Q wählen, als eine Function von T und m zu betrachten und in Folge dessen zu setzen haben:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial m} \right) - \frac{\partial}{\partial m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = 0.$$

Führt man hierin für die beiden Differentialcoefficienten zweiter Ordnung die in (9) und (10) gegebenen Werthe ein, so kommt:

$$\frac{dQ}{dT} + C - H = 0,$$

oder nach Division aller Glieder durch E :

$$\frac{dr}{dT} + c - h = 0,$$

woraus man zur Bestimmung von h erhalten würde:

$$(18) \quad h = \frac{dr}{dT} + c.$$

Diese Gleichung war es in der That, welche man, wenn auch nicht gerade in derselben Form, früher benutzt hat, um h zu bestimmen.

Um aus dieser Gleichung h berechnen zu können, musste man den Differentialcoefficienten $\frac{dr}{dT}$, also die Aenderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur, kennen.

Watt hatte über die Verdampfungswärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen Messungen angestellt, und war dabei zu einem Resultate gelangt, welches sich in einem sehr einfachen Satze aussprechen liess, den man *das Watt'sche Gesetz* zu nennen pflegte. Dieser Satz lautete in seiner kürzesten Form: *die Summe der freien und latenten Wärme ist constant*, und sollte aussagen, dass die Summe der beiden Wärmemengen, welche man einer Gewichtseinheit Wasser mittheilen muss, um sie vom Gefrierpunkte bis zur Temperatur t zu erwärmen und dann bei dieser Temperatur in Dampf zu verwandeln, von der Temperatur t unabhängig sei. Die zur Erwärmung des Wassers nöthige Wärmemenge wird durch das Integral

$$\int_0^t c dt$$

dargestellt, und der obige Satz führt daher zu der Gleichung:

$$(19) \quad r + \int_0^t c dt = \text{Const.}$$

Wenn man diese Gleichung nach t differentiirt und dann statt des Differentialcoefficienten $\frac{dr}{dt}$ den gleichbedeutenden $\frac{dr}{dT}$ setzt, so kommt:

$$(20) \quad \frac{dr}{dT} + c = 0.$$

Vereinigt man diese Gleichung mit (18), so erhält man:

$$(21) \quad h = 0.$$

Dieses Resultat hat man lange für richtig gehalten, und hat es in folgendem Satze ausgesprochen: *Wenn Dampf vom Maximum der Dichtigkeit in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle sein Volumen ändert, so bleibt er dabei immer im Maximum der Dichtigkeit.*

Später hat Regnault die Aenderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur zum Gegenstande neuer und sehr sorgfältiger Untersuchungen gemacht¹⁾, und hat dabei gefunden, dass das Watt'sche Gesetz, nach welchem die Summe der freien und latenten Wärme constant sein soll, der Wirklichkeit nicht entspricht, sondern dass diese Summe einen mit steigender Temperatur wachsenden Werth hat. Das Resultat seiner Untersuchungen wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$(22) \quad r + \int_0^t c dt = 606,5 + 0,305 t.$$

Differentiirt man diese Gleichung nach t und ersetzt dann wieder $\frac{dr}{dt}$

durch $\frac{dr}{dT}$, so erhält man:

$$(23) \quad \frac{dr}{dT} + c = 0,305.$$

Durch Verbindung dieser Gleichung mit (18) erhält man:

$$(24) \quad h = 0,305.$$

Dieses war der Werth von h , welchen man nach der Veröffentlichung der Regnault'schen Versuche glaubte statt des Werthes Null annehmen und in die Dampfmaschinen-theorie einführen zu müssen. Man kam also zu der Ansicht, dass gesättigter Dampf bei der Zusammendrückung, wenn er sich dabei so erwärmen soll, dass er immer gerade die Temperatur hat, für welche die Dichtigkeit das Maximum ist, Wärme von Aussen aufnehmen müsse, und dass er umgekehrt bei der Ausdehnung, um sich gerade in der richtigen Weise abzukühlen, Wärme nach Aussen abgeben müsse. Daraus musste man weiter schliessen, dass in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle bei der Zusammendrückung des gesättigten Dampfes ein theilweiser Niederschlag erfolge, während bei der Ausdehnung der Dampf nicht im Maximum der Dichtigkeit

¹⁾ *Relation des expériences t. I, zugleich Mém. de l'Acad. t. XXI, 1847.*

bleibe, indem seine Temperatur nicht so stark sinke, wie dazu erforderlich sein würde.

Nach diesen Mittheilungen über die früher in Bezug auf h gezogenen Schlüsse, wollen wir nun sehen, was sich aus unseren Gleichungen schliessen lässt. Die Grösse h kommt in den beiden Gleichungen (15) und (16) vor; die erstere derselben enthält aber ausser h noch die Grösse u , welche nicht ohne Weiteres als genügend bekannt angesehen werden darf, und sie ist daher zur Bestimmung von h weniger geeignet, als die letztere, welche ausser h nur solche Grössen enthält, die beim Wasser und bei einer Anzahl anderer Flüssigkeiten durch die Versuche von Regnault sehr genau bestimmt sind. Aus dieser Gleichung ergibt sich durch blosse Umstellung der Glieder:

$$(25) \quad h = \frac{dr}{dT} + c - \frac{r}{T},$$

und wir haben somit durch die mechanische Wärmetheorie zur Bestimmung von h eine neue Gleichung gewonnen, welche sich von der früher angenommenen Gleichung (18) durch das negative Glied $-\frac{r}{T}$, dessen Werth sehr beträchtlich ist, unterscheidet.

§. 3. Numerische Bestimmung von h für Wasserdampf.

Wenn wir die Gleichung (25) zunächst auf Wasser anwenden, so haben wir nach Regnault für die Summe der beiden ersten Glieder an der rechten Seite die Zahl 0,305 zu setzen. Um das letzte Glied zu bestimmen, müssen wir r als Function der Temperatur kennen. Nach Gleichung (22) haben wir zu setzen:

$$(26) \quad r = 606,5 + 0,305 t - \int_0^t c dt.$$

Die specifische Wärme c des Wassers bestimmt Regnault durch folgende Formel:

$$(27) \quad c = 1 + 0,00004 t + 0,0000009 t^2,$$

durch deren Anwendung die vorige Gleichung übergeht in:

$$(28) \quad r = 606,5 - 0,695 t - 0,00002 t^2 - 0,0000003 t^3.$$

Wenn man diesen Ausdruck von r in (25) einsetzt, und dabei auch

noch T durch $273 + t$ ersetzt, so erhält man für Wasserdampf die Gleichung:

$$(29) \quad h = 0,305 - \frac{606,5 - 0,695t - 0,00002t^2 - 0,0000003t^3}{273 + t}.$$

Der unter (28) gegebene Ausdruck von r ist durch seine Länge unbequem, und ich glaube, dass die Versuche über die Verdampfungswärme bei verschiedenen Temperaturen, so werthvoll sie auch sind, doch nicht einen solchen Grad von Genauigkeit besitzen, dass eine so lange Formel zu ihrer Darstellung erforderlich wäre. Ich habe daher in meiner Abhandlung über die Dampfmaschinen-theorie vorgeschlagen, statt jener Formel folgende anzuwenden:

$$(30) \quad r = 607 - 0,708t.$$

Die Art, wie die beiden Constanten dieser Formel bestimmt sind, soll später bei Besprechung der Dampfmaschinen näher mitgetheilt werden. Hier möge nur, um zu zeigen, dass die Abweichung beider Formeln von einander so gering ist, dass man ohne Bedenken die eine für die andere setzen kann, eine Zusammenstellung einiger Zahlenwerthe folgen:

t	0°	50°	100°	150°	200°
r nach Gleichung (28)	606,5	571,6	536,5	500,7	464,3
r nach Gleichung (30)	607,0	571,6	536,2	500,8	465,4

Durch Einsetzung des in (30) gegebenen Ausdruckes von r in die Gleichung (25) erhält man, statt (29), die Gleichung:

$$h = 0,305 - \frac{607 - 0,708t}{273 + t},$$

welche sich auch in folgende noch einfachere Form bringen lässt:

$$(31) \quad h = 1,013 - \frac{800,3}{273 + t}.$$

Ein Blick auf die Gleichungen (29) und (31) lässt sofort erkennen, dass für Temperaturen, welche nicht sehr hoch sind, h eine *negative* Grösse ist, und für einige bestimmte Temperaturen ergeben sich aus (29) folgende Werthe, welche mit den aus (31) berechneten Werthen sehr nahe übereinstimmen:

t	0^0	50^0	100^0	150^0	200^0
h	— 1,916	— 1,465	— 1,133	— 0,879	— 0,676

Der Umstand, dass die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes negative und zwar so grosse negative Werthe hat, bildet eine wichtige Eigenschaft desselben. Man kann sich von der Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens in folgender Weise Rechenschaft geben. Wenn der Dampf zusammengedrückt wird, so wird durch die dabei verbrauchte Arbeit Wärme erzeugt, und diese Wärme ist mehr als ausreichend, um den Dampf um so viel zu erwärmen, dass er die Temperatur annimmt, zu welcher die neue Dichtigkeit als Maximum gehört. Man muss ihm daher, wenn er sich gerade nur in der Weise erwärmen soll, dass er gesättigt bleibt, einen Theil der erzeugten Wärme entziehen. In entsprechender Weise wird bei der Ausdehnung des Dampfes mehr Wärme zu Arbeit verbraucht, als nöthig ist, um den Dampf um so viel abzukühlen, dass er gerade in dem Zustande als gesättigter Dampf bleibt. Man muss ihm also, wenn dieses Letztere stattfinden soll, bei der Ausdehnung Wärme mittheilen.

Sollte der ursprünglich gesättigte Dampf sich in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle befinden, so würde er bei der Zusammendrückung überhitzt werden, und bei der Ausdehnung sich theilweise niederschlagen.

Der Schluss, dass die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes negativ sei, wurde unabhängig und gleichzeitig von Rankine und mir ¹⁾ gezogen. Rankine hat aber von den beiden Gleichungen (15) und (16), welche h enthalten, nur die erstere (freilich in etwas anderer Form) entwickelt. Die letztere konnte er nicht entwickeln, weil ihm der dazu nöthige zweite Hauptsatz fehlte. Da in der ersteren Gleichung neben h noch das in der Grösse u enthaltene specifische Volumen des gesättigten Dampfes vorkommt, so wandte Rankine, um dieses zu bestimmen, das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz auf den gesättigten

¹⁾ Rankine's Abhandlung ist im Februar 1850 in der Edinburger Royal Society vorgetragen und dann in den Transactions dieser Gesellschaft Vol. XX, p. 147 gedruckt. Meine Abhandlung ist im Februar 1850 in der Berliner Akademie vorgetragen und dann in Poggendorff's Annalen Bd. 79, S. 368 und 500 gedruckt.

Dampf an, was, wie wir später sehen werden, ungenau ist. Die genauere Bestimmung von h konnte nur durch die zuerst von mir abgeleitete Gleichung (16) stattfinden.

§. 4. Numerische Bestimmung von h für andere Dämpfe.

Zur Zeit der ersten Aufstellung der Gleichung (25) hatte Regnault seine bekannten werthvollen Messungen zur Bestimmung der specifischen Wärme und der Verdampfungswärme als Functionen der Temperatur nur beim Wasser ausgeführt¹⁾, und es konnte daher auch die Grösse h nur für Wasser numerisch berechnet werden. Später hat Regnault seine Messungen auch auf andere Flüssigkeiten ausgedehnt²⁾, und es ist nun möglich, auch für diese Flüssigkeiten jene Gleichung zur numerischen Berechnung von h anzuwenden. Man erhält auf diese Weise folgende Resultate:

Schwefelkohlenstoff: CS_2 .

Nach Regnault ist zu setzen:

$$\int_0^t c dt = 0,23523 t + 0,0000815 t^2$$

$$r + \int_0^t c dt = 90,00 + 0,14601 t - 0,0004123 t^2,$$

woraus folgt:

$$c = 0,23523 + 0,0001630 t$$

$$r = 90,00 - 0,08922 t - 0,0004938 t^2.$$

Durch Einsetzung dieser Werthe geht die Gleichung (25) über in:

$$h = 0,14601 - 0,0008246 t - \frac{90,00 - 0,08922 t - 0,0004938 t^2}{273 + t}.$$

Hieraus ergeben sich für h unter anderen folgende Werthe:

t	0°	100°
h	— 0,1837	— 0,1406

¹⁾ *Relation des expériences t. I. Paris 1847.*

²⁾ *Ebendas. t. II. Paris 1862.*

Die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes ist also auch beim Schwefelkohlenstoff negativ, hat aber kleinere Werthe, als beim Wasser.

Aether: $C_4H_{10}O$.

Nach Regnault ist zu setzen:

$$\int_0^t c dt = 0,52900 t + 0,00029587 t^2$$

$$r + \int_0^t c dt = 94,00 + 0,45000 t - 0,00055556 t^2,$$

woraus folgt:

$$c = 0,52900 + 0,00059174 t$$

$$r = 94,00 - 0,07900 t - 0,0008514 t^2.$$

Dadurch geht (25) über in:

$$h = 0,45000 - 0,0011111 t - \frac{94,00 - 0,07900 t - 0,0008514 t^2}{273 + t},$$

und hieraus ergeben sich folgende Werthe:

t	0^0	100^0
h	0,1057	0,1309

Beim Aether hat also die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes, wenigstens bei den gewöhnlich vorkommenden Temperaturen, *positive* Werthe.

Chloroform: $CHCl_3$.

Nach Regnault ist zu setzen:

$$\int_0^t c dt = 0,23235 t + 0,00005072 t^2$$

$$r + \int_0^t c dt = 67,00 + 0,1375 t,$$

woraus folgt:

$$c = 0,23235 + 0,00010144 t$$

$$r = 67,00 - 0,09485 t - 0,00005072 t^2.$$

Dadurch geht (25) über in:

$$h = 0,1375 - \frac{67,00 - 0,09485t - 0,00005072t^2}{273 + t},$$

und hieraus ergeben sich folgende Werthe:

t	0°	100°
h	- 0,1079	- 0,0153

Chlorkohlenstoff: CCl_4 .

Nach Regnault ist zu setzen:

$$\int_0^t c dt = 0,19798t + 0,0000906t^2$$

$$r + \int_0^t c dt = 52,00 + 0,14625t - 0,000172t^2,$$

woraus folgt:

$$c = 0,19798 + 0,0001812t$$

$$r = 52,00 - 0,05173t - 0,0002626t^2.$$

Dadurch geht (25) über in:

$$h = 0,14625 - 0,000344t - \frac{52,00 - 0,05173t - 0,0002626t^2}{273 + t},$$

und hieraus ergeben sich folgende Werthe:

t	0°	100°
h	- 0,0442	- 0,0066

Aceton: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Nach Regnault ist zu setzen:

$$\int_0^t c dt = 0,50643t + 0,0003965t^2$$

$$r + \int_0^t c dt = 140,5 + 0,36644t - 0,000516t^2,$$

woraus folgt:

$$c = 0,50643 + 0,0007930 t$$

$$r = 140,5 - 0,13999 t - 0,0009125 t^2.$$

Dadurch geht (25) über in:

$$h = 0,36644 - 0,001032 t - \frac{140,5 - 0,13999 t - 0,0009125 t^2}{273 + t},$$

und hieraus ergeben sich folgende Werthe:

t	0^0	100^0
h	$- 0,1482$	$- 0,0515$

Ausser den vorstehenden Flüssigkeiten hat Regnault noch Alkohol, Benzin und Terpentinöl in der Weise untersucht, dass er

die Grösse $r + \int_0^t c dt$ bestimmt hat. Beim Alkohol und Terpen-

tinöl giebt er aber keine empirische Formel zur Darstellung dieser Grösse an, weil die Versuchsergebnisse zu viele Unregelmässigkeiten

zeigten, und beim Benzin hat er die Grösse $\int_0^t c dt$ nicht als Func-

tion der Temperatur bestimmt, sondern nur einen Mittelwerth der specifischen Wärme für ein beschränktes Temperatur-Intervall aufgesucht. Für diese Flüssigkeiten würde daher die numerische Berechnung von h mit grösseren Unsicherheiten behaftet sein, als bei den oben angeführten Flüssigkeiten, weshalb wir von ihrer Ausführung hier absehen wollen.

In allen vorstehenden speciellen Formeln für h zeigt sich, dass diese Grösse mit steigender Temperatur wächst. In dem einzigen Falle, wo sie bei gewöhnlichen Temperaturen positiv ist, beim Aether, nimmt ihr absoluter Werth mit steigender Temperatur zu. In den anderen Fällen, wo sie negativ ist, nimmt ihr absoluter Werth mit steigender Temperatur ab. Sie nähert sich in diesen Fällen also der Null, und zwar meistens in solcher Weise, dass man annehmen darf, dass sie bei einer gewissen höheren Temperatur den Werth Null erreichen und bei noch weiterem Wachsen der Temperatur positiv werden wird. Zur Bestimmung der Temperatur, für welche $h = 0$ wird, hat man gemäss (25) zu setzen:

$$(32) \quad \frac{dr}{dT} + c - \frac{r}{T} = 0,$$

und diese Gleichung hat man, nachdem darin, wie es oben geschehen ist, c und r durch Functionen der Temperaturen ersetzt sind, nach t aufzulösen.

Die empirischen Formeln von Regnault, nach welchen wir c und r als Functionen von t bestimmt haben, dürfen aber natürlich nicht zu weit über die Temperaturgrenzen hinaus angewandt werden, innerhalb deren Regnault seine Versuche angestellt hat. Dadurch wird die Bestimmung der Temperatur, für welche $h = 0$ wird, in manchen Fällen unmöglich, wie z. B. beim Wasser, wo man aus den Gleichungen, welche man erhält, wenn man in (29) und (31) $h = 0$ setzt, eine Temperatur von etwa 500° erhalten würde, während doch die Gleichungen nur bis etwas über 200° anwendbar sind. Bei anderen Flüssigkeiten dagegen liegt die Temperatur, für welche die Formel von h den Werth Null annimmt, und über welche hinaus sie positive Werthe hat, noch innerhalb der Grenzen, für welche man die Formel anwenden darf. So berechnet Cazin¹⁾ diese Temperatur für Chloroform zu $123,48^{\circ}$ und für Chlorkohlenstoff zu $128,9^{\circ}$.

§. 5. Experimentelle Prüfung der specifischen Wärme des gesättigten Dampfes.

Nachdem die Theorie zu dem Resultate geführt hatte, dass die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes negativ sei, und dass daher gesättigter Wasserdampf in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle sich bei der Ausdehnung theilweise niederschlagen müsse, ist dieses Resultat von Hirn einer experimentellen Prüfung unterworfen²⁾. Ein cylinderförmiges Gefäß von Metall war an seinen beiden Enden mit parallelen Spiegelglasplatten versehen, so dass man hindurchsehen konnte. Nachdem dieser Cylinder mit Wasserdampf von hohem Drucke gefüllt war, welcher vollkommen durchsichtig war, öffnete man plötzlich einen Hahn, so dass ein Theil des Dampfes in die Atmosphäre ausströmte und der zurückbleibende Dampf sich somit ausdehnte. Dabei sah man *einen dicken Nebel im Inneren des Cylinders entstehen, wodurch der theilweise Niederschlag des Dampfes erwiesen war.*

Als später der zweite Band der *Relation des expériences* von Regnault erschienen war, worin die oben erwähnten, auf andere

¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 4. série, t. XIV.

²⁾ *Bulletin 133 de la Société industrielle de Mulhouse*, p. 137.

Flüssigkeiten bezüglich Data enthalten waren, mittelst deren man h auch für diese Flüssigkeiten berechnen konnte, und als sich dabei herausgestellt hatte, dass h für Aetherdampf positiv sein muss, stellte Hirn auch mit diesem Dampfe Versuche an, welche er folgendermaassen beschreibt ¹⁾. „An den Hals einer festen Flasche von Krystall brachte ich eine Pumpe an, deren Capacität angenähert gleich der der Flasche war, und welche unten mit einem Hahn versehen war. Nachdem etwas Aether in die Flasche gegossen war, tauchte man sie bis zum Halse in Wasser von ungefähr 50°, und öffnete den Hahn, bis man annehmen konnte, dass die Luft vollkommen ausgetrieben sei. Dann schloss man den Hahn, und tauchte die Pumpe ebenfalls mit der Flasche in das warme Wasser. Sofort wurde der Stempel durch den Aetherdampf ganz hinauf getrieben. Indem man dann plötzlich den Apparat aus dem Wasser nahm, stiess man den Stempel schnell hinunter. In diesem Augenblicke, aber auch nur während eines Augenblickes, füllte sich die Flasche mit einem sehr sichtbaren Nebel.“ Hiermit war also erwiesen, dass der Aetherdampf sich umgekehrt verhält, wie der Wasserdampf, dass er nämlich, statt bei der Ausdehnung, vielmehr bei der Zusammendrückung sich theilweise niederschlägt, wie es dem entgegengesetzten Vorzeichen von h entspricht.

Zur Controle dieses Versuches machte Hirn noch einen ganz eben solchen Versuch mit Schwefelkohlenstoff. Da zeigte sich, dass beim Hinunterstossen des Stempels die Flasche vollkommen durchsichtig blieb. Dieses stimmt wieder mit der Theorie überein, indem beim Schwefelkohlenstoff, wie beim Wasser, h negativ ist, und somit bei der Zusammendrückung des Dampfes nicht ein Niederschlag, sondern umgekehrt eine Ueberhitzung eintreten muss.

Einige Jahre später hat Cazin, unterstützt von der *Association scientifique*, ähnliche und in einigen Beziehungen noch erweiterte Versuche mit grosser Sorgfalt und vielem Geschicke angestellt ²⁾.

Er wandte ebenfalls ein cylindrisches Metallgefäss an, welches an seinen Enden mit Glasplatten zum Durchsehen versehen war. Dasselbe befand sich in einem Oelbade, um ihm eine bestimmte für den Versuch geeignete Temperatur geben zu können.

¹⁾ Cosmos, 10. April 1863.

²⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 4. série, t. XIV.

Bei einer ersten Versuchsreihe wurde nur Ausdehnung des Dampfes beabsichtigt, und es war daher die Einrichtung getroffen, dass man, wenn das cylindrische Gefäss mit Dampf gefüllt war, einen Hahn öffnen konnte, durch den dann ein Theil des Dampfes entweder in die Atmosphäre austrat, oder in ein Luftreservoir strömte, dessen Druck man um eine beliebige Differenz kleiner als den Druck des Dampfes machen konnte. Bei einer zweiten Versuchsreihe war mit dem cylindrischen Gefässe eine Pumpe in Verbindung gebracht, welche sich in dem gleichen Oelbade befand und deren Kolben durch einen besonderen Mechanismus schnell aufwärts oder abwärts getrieben werden konnte, so dass das Volumen des Dampfes vergrössert oder verkleinert wurde.

Durch die Versuche mit diesen Apparaten wurden zunächst die von Hirn beim Wasserdampf und Aetherdampf gefundenen Resultate bestätigt, und zwar geschah die Prüfung mit dem letzten Apparate jedesmal in doppelter Weise, durch Verdünnung und Verdichtung. Der Wasserdampf zeigte bei der Verdünnung Nebelbildung, während er bei der Verdichtung klar durchsichtig blieb. Der Aetherdampf dagegen zeigte bei der Verdichtung Nebelbildung, während er bei der Verdünnung klar durchsichtig blieb.

Ausserdem stellte Cazin noch specielle Versuche mit Chloroformdampf an. Wie schon oben erwähnt, wird beim Chloroformdampf die Grösse h , welche bei niederen Temperaturen negativ ist, bei einer Temperatur von mässiger Höhe, welche Cazin zu $123,48^{\circ}$ berechnet hat, Null, und bei noch höheren Temperaturen positiv. Dieser Dampf muss also bei niederen Temperaturen sich bei der Ausdehnung theilweise condensiren, und bei höheren Temperaturen, jenseit jener Uebergangstemperatur, sich bei der Zusammendrückung theilweise condensiren.

Mit dem ersten Apparate, welcher nur Ausdehnung gestattete, beobachtete Cazin bis zur Temperatur von 123° Nebelbildung bei der Ausdehnung. Bei Temperaturen über 145° fand die Nebelbildung nicht mehr statt. Zwischen 123° und 145° war das Verhalten je nach der Grösse der Ausdehnung etwas verschieden. Bei kleiner Ausdehnung fand keine Nebelbildung statt; bei grosser Ausdehnung dagegen trat zu Ende der Ausdehnung etwas Nebelbildung ein. Dieses Letztere erklärt sich sehr einfach daraus, dass die grosse Ausdehnung auch eine Temperaturerniedrigung von entsprechender Grösse zur Folge hatte, und dadurch der Dampf zu denjenigen Temperaturen gelangte, bei welchen Ausdehnung

mit Niederschlag verbunden ist. Das Resultat stimmte also ganz mit der Theorie überein.

Mit dem zweiten Apparate zeigte der Chloroformdampf bis 130° bei der Ausdehnung Nebelbildung, während er bei der Zusammendrückung klar durchsichtig blieb. Ueber 136° zeigte er bei der Zusammendrückung Nebelbildung, während er bei der Ausdehnung klar durchsichtig blieb. Hierdurch ist die Theorie noch vollständiger als durch die Versuche mit dem ersten Apparate bestätigt. Auf den Umstand, dass die Temperatur, bei welcher das Verhalten des Dampfes sich umkehrt, bei diesen Versuchen zwischen 130° und 136° zu liegen schien, während die Theorie $123,48^{\circ}$ giebt, darf man kein zu grosses Gewicht legen. Einerseits sind diese Versuche zu einer genauen Bestimmung dieser Temperatur nicht geeignet, weil bei ihnen immer endliche Volumenänderungen von beträchtlicher Grösse vorkommen, während die theoretische Zahl sich auf unendlich kleine Volumenänderungen bezieht. Andererseits sagt Cazin selbst, dass sein Chloroform nicht chemisch rein war, und zu gegebenen Dampfspannungen höherer Temperaturen bedurfte, als die, welche Regnault gefunden hat. Man kann also unter Berücksichtigung dieser Umstände die Bestätigung der Theorie durch das Experiment als ganz genügend betrachten.

§. 6. Das specifische Volumen des gesättigten Dampfes.

Wir wollen nun die zweite der beiden Grössen, welche zu Anfang des §. 2 genannt wurden, nämlich die Grösse s , *das specifische Volumen des gesättigten Dampfes*, betrachten.

Man wandte früher zur Berechnung des Volumens, welches ein Dampf bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenem Drucke einnimmt, das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz an, und machte dabei keinen Unterschied, ob sich der Dampf im gesättigten oder im überhitzten Zustande befindet. Es wurden freilich von manchen Seiten Zweifel darüber ausgesprochen, ob die Dämpfe wirklich bis zum Sättigungspunkte jenen Gesetzen folgen; da aber die experimentelle Bestimmung des Volumens gesättigter Dämpfe zu grosse Schwierigkeiten darbot, und eine theoretische Bestimmung aus Mangel an sicheren Anhaltspunkten nicht möglich war, so blieb man dabei, jene Gesetze auch auf

gesättigte Dämpfe anzuwenden, um dadurch wenigstens eine ungefähre Bestimmung ihres Volumens ausführen zu können.

Unsere neu gewonnenen, am Ende des §. 1 angeführten Gleichungen gewähren uns nun aber ein Mittel zu einer theoretisch strengen und mit zuverlässigen Daten ausführbaren Berechnung des Volumens gesättigter Dämpfe. In diesen Gleichungen kommt nämlich die Grösse u vor, welche gleich der Differenz $s - \sigma$ ist, worin σ das spezifische Volumen der Flüssigkeit bedeutet. Dieses letztere ist der Regel nach gegen s sehr klein und kann daher bei vielen Rechnungen ganz vernachlässigt werden; ausserdem aber ist es als bekannt anzusehen, so dass auch seine Berücksichtigung keine Schwierigkeit hat.

Die letzte jener Gleichungen, nämlich die Gleichung (17) lautet, wenn wir darin u durch $s - \sigma$ ersetzen:

$$(33) \quad r = \frac{T(s - \sigma)}{E} \cdot \frac{dp}{dT}.$$

Indem wir diese Gleichung nach s auflösen, erhalten wir:

$$(34) \quad s = \frac{Er}{T \frac{dp}{dT}} + \sigma.$$

Mittelst dieser Gleichung kann man für alle Stoffe, für welche die Dampfspannung p und die Verdampfungswärme r als Functionen der Temperatur bekannt sind, auch das spezifische Volumen s des gesättigten Dampfes für jede Temperatur berechnen.

§. 7. Abweichung des gesättigten Wasserdampfes vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze.

Wir wollen die vorstehenden Gleichungen zunächst dazu anwenden, zu untersuchen, ob der gesättigte Wasserdampf dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folgt, oder ob und in wie weit er davon abweicht.

Wenn der gesättigte Dampf jenen Gesetzen folgte, so müsste die nachstehende Gleichung gelten:

$$\frac{ps}{T} = \text{Const.},$$

oder auch, indem man T durch $a + t$ ersetzt, und die Gleichung mit dem constanten Factor $\frac{a}{E}$ multiplicirt:

$$\frac{1}{E} p s \frac{a}{a+t} = \text{Const.}$$

Aus der Gleichung (33) lässt sich aber, nachdem auch in ihr T durch $a+t$ ersetzt ist, folgende Gleichung ableiten:

$$(35) \quad \frac{1}{E} p(s - \sigma) \frac{a}{a+t} = \frac{ar}{(a+t)^2} \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}.$$

Da nun die Differenz $s - \sigma$ sehr wenig von s verschieden ist, so ist die linke Seite dieser Gleichung sehr nahe gleich der linken Seite der vorigen Gleichung, und man braucht also, um zu untersuchen, wie der gesättigte Dampf sich zum Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze verhält, nur zu prüfen, *ob der an der rechten Seite der letzten Gleichung stehende Ausdruck constant ist, oder sich mit der Temperatur ändert*. Eine solche Prüfung eines Ausdruckes, ob seine auf einander folgenden Werthe unter einander gleich sind, oder ob und in welcher Weise sie von der Gleichheit abweichen, ist besonders einfach und anschaulich, und die unter (35) gegebene Form der Gleichung ist daher für unseren gegenwärtigen Zweck sehr geeignet.

Ich habe die Werthe des Ausdruckes für eine Reihe von Temperaturen von 0° bis über 200° berechnet, indem ich dabei für r und p die von Regnault gegebenen Zahlen angewandt habe.

Was zunächst die Verdampfungswärme r anbelangt, so habe ich von der schon unter (28) angeführten Formel

$$r = 606,5 - 0,695 t - 0,00002 t^2 - 0,0000003 t^3$$

Gebrauch gemacht, wofür man ohne wesentliche Aenderung der Resultate auch die unter (30) gegebene vereinfachte Formel benutzen könnte.

Was ferner den Druck p anbelangt, so wandte ich bei meinen Rechnungen zuerst diejenigen Zahlen an, welche Regnault in seiner bekannten grossen Tabelle zusammengestellt hat, in welcher von -32° bis $+230^{\circ}$ die Spannungen des Wasserdampfes von Grad zu Grad angegeben sind. Ich fand aber dabei eigenthümliche Abweichungen vom regelmässigen Verlaufe der Zahlen, welche in gewissen Temperaturintervallen einen anderen Charakter hatten, als in anderen Intervallen, und ich erkannte bald, dass der Grund dieser Abweichungen darin lag, dass Regnault seine Zahlen mittelst empirischer Formeln berechnet hat, und dass er in verschiedenen Temperaturintervallen verschiedene Formeln angewandt

hat. Demnach schien es mir zweckmässiger, mich bei meiner Untersuchung von dem Einflusse der empirischen Formeln ganz frei zu machen, und mich an diejenigen Zahlen zu halten, welche das Ergebniss der Beobachtungen in möglichster Reinheit darstellen, weil diese zur Vergleichung mit theoretischen Resultaten besonders geeignet sind.

Regnault hat, um aus seinen zahlreichen Beobachtungen die wahrscheinlichsten Werthe zu erhalten, eine graphische Darstellung zu Hülfe genommen, indem er Curven construirt hat, deren Abscissen die Temperatur, und deren Ordinaten den Druck p bedeuten, und welche in verschiedenen Absätzen von -33° bis $+230^{\circ}$ gehen. Von 100° bis 230° hat er auch noch eine Curve gezeichnet, deren Ordinaten nicht p selbst, sondern den Logarithmus von p bedeuten. Aus dieser Darstellung haben sich folgende Werthe ergeben, welche als das unmittelbarste Resultat seiner Beobachtungen zu betrachten sind, und aus welchen auch diejenigen Werthe, die zur Berechnung seiner empirischen Formeln gedient haben, entnommen sind:

t in Cent.-Gr. des Luft- thermometers.	p in Millimetern.	t in Cent.-Gr. des Luft- thermometers.	p in Millimetern	
			nach der Curve der Zahlen.	nach der Curve der Lo- garithmen ¹⁾ .
-20°	0,91	110°	1073,7	1073,3
-10	2,08	120	1489,0	1490,7
0	4,60	130	2029,0	2030,5
10	9,16	140	2713,0	2711,5
20	17,39	150	3572,0	3578,5
30	31,55	160	4647,0	4651,6
40	54,91	170	5960,0	5956,7
50	91,98	180	7545,0	7537,0
60	148,79	190	9428,0	9425,4
70	233,09	200	11660,0	11679,0
80	354,64	210	14308,0	14325,0
90	525,45	220	17390,0	17390,0
100	760,00	230	20915,0	20927,0

¹⁾ Es sind in dieser Columnne statt der durch die Curve unmittelbar gegebenen und von Regnault angeführten *Logarithmen* die dazu gehörigen *Zahlen* mitgetheilt, um sie besser mit den Werthen der vorhergehenden Columnne vergleichen zu können.

Um nun mit diesen Daten die beabsichtigte Rechnung auszuführen, habe ich zuerst nach der vorstehenden Tabelle die Werthe von $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ für die Temperaturen 5° , 15° , 25° etc. bestimmt, und zwar auf folgende Weise. Da die Grösse $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ mit wachsender Temperatur nur langsam abnimmt, habe ich die Abnahme in jedem Intervall von 10 Graden, also von 0° bis 10° , von 10° bis 20° etc. als gleichförmig betrachtet, so dass ich den z. B. für 25° geltenden Werth als das Mittel aus allen zwischen 20° und 30° vorkommenden Werthen ansehen konnte. Dann konnte ich mich, da $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = \frac{d(\log p)}{dt}$ ist, folgender Formel bedienen:

$$\left(\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}\right)_{25^\circ} = \frac{\log p_{30} - \log p_{20}}{10},$$

oder auch:

$$(36) \quad \left(\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}\right)_{25^\circ} = \frac{\text{Log } p_{30} - \text{Log } p_{20}}{10 \cdot M},$$

worin *Log* das Zeichen der Briggs'schen Logarithmen und *M* der Modulus dieses Systems ist. Mit Hülfe dieser Werthe von $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ und der durch die oben angeführte Gleichung gegebenen Werthe von *r*, so wie endlich des Werthes 273 von *a*, sind die Werthe, welche die Formel auf der rechten Seite von (35) und somit auch der Ausdruck $\frac{1}{E} p(s - \sigma) \frac{a}{a + t}$ für die Temperaturen 5° , 15° , 25° etc. annimmt, berechnet und finden sich in der zweiten Columne der nachstehenden Tabelle angeführt. Bei den Temperaturen über 100° sind die beiden oben für *p* mitgetheilten Zahlenreihen einzeln benutzt, und die dadurch gefundenen doppelten Resultate neben einander gestellt. Die Bedeutung der dritten und vierten Columne wird gleich weiter unten noch näher bezeichnet werden.

1. t in Cent.-Gr. des Luft- thermometers.	$\frac{1}{E} p (s - \sigma) \frac{a}{a + t}$		4. Differenzen.	
	2. nach den Beobach- tungswerthen.	3. nach der Gleichung (38).		
50	30,93	30,46	— 0,47	
15	30,60	30,38	— 0,22	
25	30,40	30,30	— 0,10	
35	30,23	30,20	— 0,03	
45	30,10	30,10	0,00	
55	29,98	30,00	+ 0,02	
65	29,88	29,88	0,00	
75	29,76	29,76	0,00	
85	29,65	29,63	— 0,02	
95	29,49	29,48	— 0,01	
105	29,47	29,50	— 0,14	— 0,17
115	29,16	29,02	+ 0,01	+ 0,15
125	28,89	28,93	+ 0,10	+ 0,06
135	28,88	29,01	— 0,08	— 0,21
145	28,65	28,40	— 0,05	+ 0,20
155	28,16	28,25	+ 0,22	+ 0,13
165	28,02	28,19	+ 0,12	— 0,05
175	27,84	27,90	+ 0,05	— 0,01
185	27,76	27,67	— 0,14	— 0,05
195	27,45	27,20	— 0,12	+ 0,13
205	26,89	26,94	+ 0,13	+ 0,08
215	26,56	26,79	+ 0,12	— 0,11
225	26,64	26,50	— 0,32	— 0,18

Man sieht in dieser Tabelle sogleich, dass $\frac{1}{E} p (s - \sigma) \frac{a}{a + t}$ nicht, wie es sein müsste, wenn das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz gültig wäre, constant ist, sondern mit der Temperatur entschieden abnimmt. Zwischen 35° und 95° zeigt sich diese Abnahme sehr regelmässig. Unter 35° findet die Abnahme weniger regelmässig statt, was sich einfach daraus erklärt, dass hier der Druck p und sein Differentialcoefficient

$\frac{dp}{dt}$ sehr klein sind, und dass daher geringe Ungenauigkeiten in ihrer Bestimmung, die ganz in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen, doch *verhältnissmässig* bedeutend werden können. Ueber 100° hinaus nehmen die Werthe dieses Ausdrucks ebenfalls nicht so regelmässig ab, wie zwischen 35° und 95°, doch zeigen sie wenigstens im *Allgemeinen* einen entsprechenden Gang, und besonders, wenn man eine graphische Darstellung ausführt, findet man, dass die Curve, welche innerhalb jenes Intervalls fast genau die Punkte verbindet, welche durch die in der Tabelle enthaltenen Zahlen bestimmt werden, sich auch darüber hinaus bis 230° ganz natürlich so fortsetzen lässt, dass diese Punkte gleichmässig auf beiden Seiten vertheilt liegen.

Der Gang dieser Curve kann in der ganzen Ausdehnung der Tabelle ziemlich genau durch eine Gleichung von der Form

$$(37) \quad \frac{1}{E} p(s - \sigma) \frac{a}{a + t} = m - n e^{kt}$$

ausgedrückt werden, worin e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet, und m , n und k Constante sind. Wenn die letzteren aus den Werthen, welche die Curve für 45°, 125° und 205° giebt, bestimmt werden, so kommt:

$$(37a) \quad m = 31,549; \quad n = 1,0486; \quad k = 0,007138,$$

und wenn man zur Bequemlichkeit noch Briggs'sche Logarithmen einführt, so erhält man:

$$(38) \quad \text{Log} \left[31,549 - \frac{1}{E} p(s - \sigma) \frac{a}{a + t} \right] = 0,0206 + 0,003100 t.$$

Nach dieser Gleichung sind die in der dritten Columnne enthaltenen Zahlen berechnet, und in der vierten sind die Differenzen hinzugefügt, welche diese Zahlen mit den in der zweiten befindlichen bilden.

§. 8. Differentialcoefficienten von $\frac{ps}{ps_0}$.

Aus dem Vorstehenden lässt sich nun leicht eine Formel ableiten, aus welcher man noch bestimmter erkennen kann, in welcher Weise das Verhalten des Dampfes vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze abweicht. Unter Annahme dieser Gesetze

würde man, wenn ps_0 den bei 0^0 geltenden Werth von ps bedeutet, setzen können:

$$\frac{ps}{ps_0} = \frac{a + t}{a},$$

und würde also für den Differentialcoefficienten $\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right)$ eine constante Grösse, nämlich den bekannten Ausdehnungscoefficienten $\frac{1}{a} = 0,003665$ erhalten. Statt dessen ergibt sich aus (37), wenn man darin für $s - \sigma$ einfach s setzt, die Gleichung:

$$(39) \quad \frac{ps}{ps_0} = \frac{m - n \cdot e^{kt}}{m - n} \cdot \frac{a + t}{a},$$

und daraus folgt:

$$(40) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right) = \frac{1}{a} \cdot \frac{m - n [1 + k(a + t)] e^{kt}}{m - n}.$$

Der Differentialcoefficient ist also nicht eine Constante, sondern eine mit wachsender Temperatur abnehmende Function, welche, nachdem man für m , n und k die in (37a) mitgetheilten Zahlen eingesetzt hat, unter anderen folgende Werthe annimmt:

$t.$	$\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right).$	$t.$	$\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right).$	$t.$	$\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right).$
0^0	0,00342	70^0	0,00307	140^0	0,00244
10	0,00338	80	0,00300	150	0,00231
20	0,00334	90	0,00293	160	0,00217
30	0,00329	100	0,00285	170	0,00203
40	0,00325	110	0,00276	180	0,00187
50	0,00319	120	0,00266	190	0,00168
60	0,00314	130	0,00256	200	0,00149

Man sieht hieraus, dass die Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze bei niedrigen Temperaturen nur gering sind, bei höheren aber, z. B. bei 100^0 und darüber hinaus, nicht mehr vernachlässigt werden dürfen.

Es kann vielleicht auf den ersten Blick auffallend erscheinen, dass die gefundenen Werthe von $\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right)$ kleiner sind, als 0,003665,

während man doch weiss, dass bei denjenigen Gasen, welche beträchtlich vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze abweichen, wie die Kohlensäure und die schweflige Säure, der Ausdehnungscoefficient nicht *kleiner*, sondern *grösser* ist, als jene Zahl. Man darf jedoch den vorher berechneten Differentialcoefficienten nicht ganz gleichstellen mit dem Ausdehnungscoefficienten im *wörtlichen* Sinne, welcher sich auf die Vermehrung des Volumens bei *constantem Drucke* bezieht, auch nicht mit der Zahl, welche man erhält, wenn man bei der Erwärmung das *Volumen constant* lässt, und dann die Zunahme der Expansivkraft beobachtet, sondern es handelt sich hier um einen dritten besonderen

Fall des allgemeinen Differentialcoefficienten $\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{p s_0} \right)$, nämlich um den, wo zugleich mit der Erwärmung der Druck in so starkem Verhältnisse wächst, wie es beim Wasserdampfe geschieht, wenn dieser im Maximum seiner Dichte bleibt; und diesen Fall müssen wir auch bei der Kohlensäure betrachten, wenn wir eine Vergleichung anstellen wollen.

Der Wasserdampf hat bei etwa 108° eine Spannkraft von 1 m und bei $129\frac{1}{2}^\circ$ eine solche von 2 m. Wir wollen daher untersuchen, wie sich die Kohlensäure verhält, wenn sie sich auch um $21\frac{1}{2}^\circ$ erwärmt, und dabei der Druck von 1 m bis 2 m vermehrt wird. Nach Regnault¹⁾ ist der Ausdehnungscoefficient der Kohlensäure bei constantem Drucke, wenn dieser 760 mm beträgt, 0,003710, und wenn er 2520 mm beträgt, 0,003846. Für einen Druck von 1500 mm (dem Mittel zwischen 1 m und 2 m) erhält man daraus, wenn man die Zunahme des Ausdehnungscoefficienten als proportional der Druckzunahme betrachtet, den Werth 0,003767. Würde also die Kohlensäure unter diesem mittleren Drucke von 0° bis $21\frac{1}{2}^\circ$ erwärmt, so würde dabei die Grösse $\frac{pv}{p v_0}$ von 1 zu $1 + 0,003767 \times 21,5 = 1,08099$ anwachsen. — Ferner ist aus anderen Versuchen von Regnault²⁾ bekannt, dass, wenn Kohlensäure, welche sich bei einer Temperatur von nahe 0° unter dem Drucke von 1 m befunden hat, mit einem Drucke von 1,98292 m belastet wird, dabei die Grösse pv im Verhältnisse von 1 : 0,99146 abnimmt, woraus sich bei einer Druckvermehrung von 1 m zu 2 m

¹⁾ *Relation des expériences, t. I, Mem. I.*

²⁾ *Ebendas. t. I, Mem. VI.*

eine Abnahme im Verhältnisse von 1 : 0,99131 ergibt. — Wenn nun beides gleichzeitig stattfindet, die Temperaturerhöhung von 0° bis $21\frac{1}{2}^{\circ}$ und die Druckzunahme von 1 m zu 2 m, so muss dabei die Grösse $\frac{pv}{pv_0}$ sehr nahe von 1 zu $1,08099 \times 0,99131 = 1,071596$ anwachsen, und daraus erhält man als mittleren Werth des Differentialcoefficienten $\frac{d}{dt} \left(\frac{pv}{pv_0} \right)$:

$$\frac{0,071596}{21,5} = 0,00333.$$

Man sieht also, dass man für den Fall, auf den es hier ankommt, schon bei der Kohlensäure einen Werth erhält, der kleiner als 0,003665 ist, und es kann daher jenes Resultat beim Dampfe *im Maximum seiner Dichte* um so weniger befremden.

Wollte man dagegen den eigentlichen Ausdehnungscoefficienten des Dampfes bestimmen, also die Zahl, welche angiebt, um wie viel ein Dampfquantum sich ausdehnt, wenn es bei einer bestimmten Temperatur im Maximum seiner Dichte genommen, und dann, getrennt von Wasser, unter constantem Drucke erwärmt wird, so würde man gewiss einen Werth erhalten, der *grösser* und vielleicht *beträchtlich* grösser wäre, als 0,003665.

§. 9. Formel zur Bestimmung des specifischen Volumens des gesättigten Wasserdampfes, und Vergleichung derselben mit der Erfahrung.

Aus der Gleichung (37) und ebenso aus der Gleichung (34) lassen sich die *relativen* Werthe von $s - \sigma$ und daher auch mit grosser Annäherung von s für verschiedene Temperaturen berechnen, ohne dass man das mechanische Aequivalent der Wärme E zu kennen braucht. Will man aber aus diesen Gleichungen die *absoluten* Werthe von s berechnen, so muss entweder E bekannt sein, oder man muss suchen, mit Hülfe eines anderen Datums E zu eliminiren.

Zu der Zeit, als ich zuerst diese Rechnungen ausführte, waren für E von Joule mehrere aus verschiedenen Versuchsarten abgeleitete Werthe angegeben, welche ziemlich weit von einander abwichen, und Joule hatte sich noch nicht darüber ausgesprochen, welchen dieser Werthe er für den wahrscheinlichsten hielt. Wegen

dieser Unsicherheit schien es mir zweckmässig, zur Bestimmung der absoluten Werthe von s einen anderen Anhaltspunkt zu suchen, und ich glaube, dass das von mir gewählte Verfahren auch jetzt noch genügendes Interesse besitzt, um es hier mittheilen zu dürfen.

Man drückt bekanntlich das specifische Gewicht der Gase und Dämpfe gewöhnlich in der Weise aus, dass man das Gewicht einer Volumeneinheit des Gases oder Dampfes mit dem Gewichte einer Volumeneinheit atmosphärischer Luft unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur vergleicht. Ebenso kann man das specifische Volumen in der Weise ausdrücken, dass man das Volumen einer Gewichtseinheit des Gases oder Dampfes mit dem Volumen einer Gewichtseinheit atmosphärischer Luft unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur vergleicht. Wenden wir dieses Letztere auf den gesättigten Dampf an, für welchen wir das Volumen einer Gewichtseinheit mit s bezeichnet haben, und bezeichnen wir ferner das Volumen einer Gewichtseinheit atmosphärischer Luft unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur mit v' , so wird die in Rede stehende Grösse durch den

Bruch $\frac{s}{v'}$ dargestellt.

Für s ergibt sich aus (37), wenn wir darin σ vernachlässigen der Ausdruck:

$$(41) \quad s = \frac{E(a+t)}{ap} (m - n e^{kt}).$$

Für v' können wir nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze die Gleichung:

$$v' = R' \frac{a+t}{p}$$

bilden. Durch Division dieser beiden Gleichungen durch einander erhalten wir:

$$(42) \quad \frac{s}{v'} = \frac{E}{R'a} (m - n e^{kt}).$$

Bilden wir dieselbe Gleichung für irgend eine specielle Temperatur, welche wir mit t_0 bezeichnen wollen, und bezeichnen auch den betreffenden Werth des Bruches $\frac{s}{v'}$ mit $\left(\frac{s}{v'}\right)_0$, so kommt:

$$\left(\frac{s}{v'}\right)_0 = \frac{E}{R'a} (m - n e^{kt_0}).$$

Indem wir mit Hülfe dieser Gleichung aus der vorigen den constanten Factor $\frac{E}{R'a}$ eliminiren, erhalten wir:

$$(43) \quad \frac{s}{v'} = \left(\frac{s}{v'}\right)_0 \frac{m - n e^{kt}}{m - n e^{kt_0}}.$$

Es fragt sich nun, ob man für irgend eine Temperatur t_0 die Grösse $\left(\frac{s}{v'}\right)_0$ oder ihren reziproken Werth $\left(\frac{v'}{s}\right)_0$, welcher das specifische Gewicht des Dampfes bei der Temperatur t_0 bedeutet, mit genügender Sicherheit bestimmen kann.

Die gewöhnlich für die specifischen Gewichte der Dämpfe angeführten Werthe sind nicht an gesättigten, sondern an stark überhitzten Dämpfen beobachtet. Sie stimmen, wie man weiss, ziemlich gut mit den theoretischen Werthen überein, welche man aus dem bekannten Gesetze über die Beziehung zwischen dem Volumen eines zusammengesetzten Gases und den Volumen seiner gasförmigen Bestandtheile ableiten kann. So hat z. B. Gay-Lussac für das specifische Gewicht des Wasserdampfes experimentell den Werth 0,6235 gefunden, und der theoretische Werth, welchen man erhält, wenn man annimmt, dass zwei Maass Wasserstoff und ein Maass Sauerstoff bei ihrer Verbindung zwei Maass Wasserdampf geben, ist:

$$\frac{2 \times 0,06926 + 1,10563}{2} = 0,622.$$

Diesen Werth des specifischen Gewichtes darf man aber auf den *gesättigten* Wasserdampf nicht allgemein anwenden, indem sich aus der Tabelle des vorigen Paragraphen, welche die Werthe von $\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0}\right)$ enthält, zu grosse Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze ergeben. Nun zeigt aber andererseits jene Tabelle, dass die Abweichungen um so geringer werden, je niedriger die Temperatur wird, und man wird daher nur noch einen unbedeutenden Fehler begehen, wenn man annimmt, dass der gesättigte Wasserdampf bei der Temperatur des Gefrierpunktes dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze schon hinlänglich folge, um für diese Temperatur das specifische Gewicht gleich 0,622 setzen zu dürfen. Streng genommen müsste man noch weiter gehen, und die Temperatur, für welche das specifische Gewicht des gesättigten Wasserdampfes den theoretischen Werth annimmt, noch tiefer, als den Gefrierpunkt, setzen. Da es aber bedenklich sein würde, die Gleichung (37), welche nur eine empirische Formel enthält, für so tiefe Temperaturen noch in Anwendung zu bringen, so wollen wir uns mit jener Annahme begnügen.

Indem wir also für t_0 den Werth 0 anwenden, und zugleich setzen:

$$\left(\frac{v'}{s}\right)_0 = 0,622, \text{ und daher: } \left(\frac{s}{v'}\right)_0 = \frac{1}{0,622},$$

geht die Gleichung (43) über in:

$$(44) \quad \frac{s}{v'} = \frac{m - n e^{kt}}{0,622 (m - n)},$$

aus welcher Gleichung man unter Anwendung der in (37 a) gegebenen Werthe von m , n und k die Grösse $\frac{s}{v'}$ und somit auch die Grösse s für jede Temperatur berechnen kann.

Man kann der vorstehenden Gleichung noch eine für die Rechnung bequemere Form geben, indem man setzt:

$$(45) \quad \frac{s}{v'} = M - N \alpha^t,$$

und den Constanten M , N und α folgende aus den Werthen von m , n und k berechnete Werthe giebt:

$$(45a) \quad M = 1,6630; \quad N = 0,05527; \quad \alpha = 1,007164.$$

Um von dem Verhalten dieser Formel eine Anschauung zu geben, sind in der folgenden Tabelle einige Werthe von $\frac{s}{v'}$ und auch von dem reciproken Werthe $\frac{v'}{s}$, welchen wir kürzer durch den schon früher für das specifische Gewicht angewandten Buchstaben d bezeichnen wollen, zusammengestellt.

t	0^0	50^0	100^0	150^0	200^0
$\frac{s}{v'}$	1,608	1,585	1,550	1,502	1,433
d	0,622	0,631	0,645	0,666	0,698

Das Resultat, dass der gesättigte Wasserdampf von dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze, welche man bis dahin allgemein auf ihn angewandt hatte, so weit abweiche, wie es in den obigen Formeln und Tabellen ausgedrückt ist, fand, wie schon an einer anderen Stelle gelegentlich erwähnt wurde, anfangs energischen Widerspruch, selbst von sehr kompetenter Seite. Gegenwärtig wird es aber, wie ich glaube, ziemlich allgemein als richtig anerkannt.

Auch eine experimentelle Bestätigung hat es erfahren durch die im Jahre 1860 veröffentlichten Untersuchungen von Fairbairn und Tate¹⁾, deren Beobachtungsergebnisse in der nachstehenden Tabelle einerseits mit den früher angenommenen Zahlen, bei welchen für alle Temperaturen das spezifische Gewicht 0,622 vorausgesetzt ist, und andererseits mit den aus der Gleichung (45) hervorgehenden Zahlen verglichen sind.

Temperatur in Centesimal- Graden.	Volumen eines Kilogramm gesättigten Wasserdampfes in Cubikmetern		
	früher ange- nommene Werthe.	nach der Gleichung (45).	nach den Beobach- tungen.
58,21 ⁰	8,38	8,23	8,27
68,52	5,41	5,29	5,33
70,76	4,94	4,83	4,91
71,18	3,84	3,74	3,72
77,49	3,79	3,69	3,71
79,40	3,52	3,43	3,43
83,50	3,02	2,94	3,05
86,83	2,68	2,60	2,62
92,66	2,18	2,11	2,15
117,17	0,991	0,947	0,941
118,23	0,961	0,917	0,906
118,46	0,954	0,911	0,891
124,17	0,809	0,769	0,758
128,41	0,718	0,681	0,648
130,67	0,674	0,639	0,634
131,78	0,654	0,619	0,604
134,87	0,602	0,569	0,583
137,46	0,562	0,530	0,514
139,21	0,537	0,505	0,496
141,81	0,502	0,472	0,457
142,36	0,495	0,465	0,448
144,74	0,466	0,437	0,432

¹⁾ *Proc. of the Royal Soc.* 1860 und *Phil. Mag. Ser. 4, Vol. XXI.*

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die beobachteten Werthe viel besser mit den aus meiner Gleichung berechneten, als mit den früher angenommenen Werthen stimmen, und dass die Differenzen, welche zwischen den Beobachtungswerthen und den Werthen meiner Formel noch vorkommen, sogar meistens in dem Sinne stattfinden, dass die Beobachtungswerthe von den früher angenommenen Werthen noch weiter abweichen, als die Werthe meiner Formel.

§. 10. Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme aus dem Verhalten des gesättigten Dampfes.

Nachdem wir die absoluten Werthe von s bestimmt haben, ohne das mechanische Aequivalent der Wärme als bekannt vorauszusetzen, können wir nun umgekehrt, unter Anwendung dieser Werthe, die Gleichung (17) dazu benutzen, das mechanische Aequivalent der Wärme zu bestimmen, indem wir dieser Gleichung folgende Form geben:

$$(46) \quad E = \frac{(a + t) \frac{dp}{dt}}{r} (s - \sigma).$$

Der in dieser Gleichung als Factor von $s - \sigma$ stehende Bruch lässt sich nach den von Regnault festgestellten Zahlen für verschiedene Temperaturen berechnen. Will man ihn z. B. für 100° berechnen, so hat man nach Regnault für $\frac{dp}{dt}$, wenn der Druck in Millimetern Quecksilber dargestellt wird, den Werth 27,20. Um diese Zahl auf das hier anzuwendende Druckmaass, nämlich Kilogramme auf ein Quadratmeter, zu reduciren, muss man sie mit dem Gewichte einer bei der Temperatur 0° genommenen Quecksilbersäule von ein Quadratmeter Grundfläche und ein Millimeter Höhe, also mit dem Gewichte eines Cubikdecimeter Quecksilber von 0° multipliciren. Da dieses Gewicht nach Regnault in Kilogrammen 13,596 beträgt, so erhält man die Zahl 369,8. Ferner hat man $a + t$ und r für 100° gleich 373 und 536,5 zu setzen. Daraus ergibt sich:

$$\frac{(a + t) \frac{dp}{dt}}{r} = \frac{373 \times 369,8}{536,5} = 257,$$

und somit geht (46) über in:

$$(47) \quad E = 257 (s - \sigma).$$

Es kommt nun darauf an, die Grösse $s - \sigma$ oder, da σ bekannt ist, die Grösse s für Wasserdampf von 100° zu bestimmen. Das früher übliche Verfahren, dasselbe specifische Gewicht, welches man für überhitzten Dampf experimentell gefunden oder theoretisch aus der Zusammensetzung des Wassers abgeleitet hatte, auch auf den gesättigten Dampf anzuwenden, führte zu dem Ergebnisse, dass ein Kilogramm Wasserdampf bei 100° einen Raum von 1,696 Cubikmeter einnehme. Dieser Werth muss aber dem Obigen nach beträchtlich zu gross sein, und muss daher auch einen zu grossen Werth des mechanischen Aequivalentes der Wärme geben. Nimmt man dagegen dasjenige specifische Gewicht, welches sich aus der Gleichung (45) berechnen lässt, und welches für 100° gleich 0,645 ist, als angenähert richtig an, so erhält man für s den Werth 1,638.

Unter Anwendung dieses Werthes von s geht die Gleichung (47) über in:

$$(48) \quad E = 421.$$

Man erhält also auf diese Weise für das mechanische Aequivalent der Wärme einen Werth, welcher mit dem von Joule durch Reibung des Wassers gefundenen und dem in Abschnitt II. aus dem Verhalten der Gase abgeleiteten Werthe, die beide nahe gleich 424 sind, in ganz befriedigender Weise übereinstimmt. Diese Uebereinstimmung kann als eine Bestätigung unserer über die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes angestellten Betrachtungen dienen.

§. 11. Vollständige Differentialgleichung von Q für einen aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden Körper.

Im §. 1 dieses Abschnittes hatten wir für einen aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden Körper die beiden ersten Differentialcoefficienten von Q durch folgende, dort unter (7) und (8) gegebene Gleichungen bestimmt:

$$\frac{\partial Q}{\partial m} = \varrho$$

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = m(H - C) + MC.$$

Hieraus lässt sich sofort die vollständige Differentialgleichung erster Ordnung von Q bilden, nämlich:

$$(49) \quad dQ = \varrho dm + [m(H - C) + MC] dT.$$

Nun ist, gemäss der Gleichung (12), zu setzen:

$$H - C = \frac{d\varrho}{dT} - \frac{\varrho}{T},$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$(50) \quad dQ = \varrho dm + \left[m \left(\frac{d\varrho}{dT} - \frac{\varrho}{T} \right) + MC \right] dT,$$

welche Gleichung man, da ϱ nur eine Function von T und folglich $\frac{d\varrho}{dT} dT$ gleich $d\varrho$ ist, auch so schreiben kann:

$$(51) \quad dQ = d(m\varrho) + \left(-\frac{m\varrho}{T} + MC \right) dT,$$

oder noch kürzer:

$$(52) \quad dQ = Td\left(\frac{m\varrho}{T}\right) + MCdT.$$

Diese Gleichungen sind, so lange die beiden Grössen, deren Differentiale an der rechten Seite vorkommen, von einander unabhängig sind, und somit der Weg der Veränderungen unbestimmt gelassen ist, nicht integrabel. Sie werden aber integrabel, sobald auf irgend eine Weise der Weg der Veränderungen bestimmt wird. Man kann daher mit ihnen ganz ähnliche Rechnungen anstellen, wie die, welche in Abschnitt II. für Gase ausgeführt wurden.

Wir wollen beispielsweise einen Fall behandeln, welcher einerseits an sich von Wichtigkeit ist, und andererseits dadurch an Interesse gewinnt, dass er in der Dampfmaschinentheorie eine wesentliche Rolle spielt. Wir wollen nämlich annehmen, die aus Flüssigkeit und Dampf bestehende Masse ändere ihr Volumen, *ohne dass ihr dabei Wärme mitgetheilt oder entzogen werde*. Bei dieser Volumenänderung erleidet auch die Temperatur und die Grösse des dampfförmigen Theiles eine Aenderung, und zugleich wird eine positive oder negative äussere Arbeit gethan. *Es sollen nun unter diesen Umständen die Grösse des dampfförmigen Theiles m , das Volumen v und die äussere Arbeit W als Functionen der Temperatur bestimmt werden.*

§. 12. Veränderung des dampfförmigen Theiles der Masse.

Da die in dem Gefässe befindliche Masse keine Wärme empfangen oder abgeben soll, so haben wir $dQ = 0$ zu setzen. Indem wir dieses in der Gleichung (52) thun, erhalten wir:

$$(53) \quad Td\left(\frac{m\rho}{T}\right) + MCdT = 0.$$

Denken wir uns beide Glieder dieser Gleichung durch E dividirt, so gehen dadurch die Grössen ρ und C , welche sich auf *mechanisches* Wärmemaass beziehen, in die Grössen r und c über, welche sich auf *gewöhnliches* Wärmemaass beziehen. Dividiren wir zugleich noch die beiden Glieder durch T , so lautet die Gleichung:

$$(53a) \quad d\left(\frac{mr}{T}\right) + Mc \frac{dT}{T} = 0.$$

Das erste Glied dieser Gleichung, welches ein einfaches Differential ist, lässt sich natürlich sofort integrieren, und auch im letzten Gliede ist, da c nur von der Temperatur T abhängt, die Integration immer ausführbar. Wenn wir diese Integration vorläufig nur andeuten, und die auf den Anfangszustand bezüglichen Werthe aller vorkommenden Grössen zur Unterscheidung mit dem Index 1 versehen, so lautet die entstehende Gleichung:

$$\frac{mr}{T} - \frac{m_1 r_1}{T_1} + M \int_{T_1}^T c \frac{dT}{T} = 0,$$

oder anders geordnet:

$$(54) \quad \frac{mr}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - M \int_{T_1}^T c \frac{dT}{T}.$$

Zur wirklichen Ausführung der angedeuteten Integration kann man für c die von Regnault aufgestellten empirischen Formeln anwenden. Beim Wasser lautet die schon unter (27) angeführte Regnault'sche Formel:

$$c = 1 + 0,00004t + 0,0000009t^2.$$

Da sich hiernach c mit der Temperatur sehr wenig ändert, so wollen wir in den hier folgenden auf Wasser bezüglichen Rechnungen c als constant betrachten, was auf die Genauigkeit der

Resultate nur einen unerheblichen Einfluss haben kann. Dadurch geht (54) über in:

$$(55) \quad \frac{mr}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - Mc \log \frac{T}{T_1},$$

woraus weiter folgt:

$$(56) \quad m = \frac{T}{r} \left(\frac{m_1 r_1}{T_1} - Mc \log \frac{T}{T_1} \right).$$

Wenn wir hierin für r den Ausdruck setzen, welcher unter (28) und in vereinfachter Form unter (30) gegeben ist, so ist m als Function der Temperatur bestimmt.

Um von dem Verhalten dieser Function eine ungefähre Anschauung zu geben, habe ich einige für einen besonderen Fall berechnete Werthe in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es ist nämlich angenommen, das Gefäß enthalte zu Anfang kein tropfbar flüssiges Wasser, sondern sei gerade mit Wasserdampf vom Maximum der Dichte angefüllt, so dass also in der vorigen Gleichung $m_1 = M$ zu setzen ist, und es finde nun eine Ausdehnung des Gefäßes statt. Wenn das Gefäß zusammengedrückt werden sollte, so dürfte man die Annahme, dass zu Anfang kein flüssiges Wasser vorhanden sei, nicht machen, weil dann der Dampf nicht im Maximum der Dichte bleiben, sondern durch die bei der Zusammendrückung erzeugte Wärme überhitzt werden würde. Bei der Ausdehnung dagegen bleibt der Dampf nicht nur im Maximum der Dichte, sondern es schlägt sich sogar ein Theil desselben nieder, und die dadurch entstehende Verminderung von m ist es eben, um welche es sich in der Tabelle handelt. Die anfängliche Temperatur ist zu 150° C. angenommen, und es sind für die Zeitpunkte, wo die Temperatur durch die Ausdehnung auf 125°, 100° etc. gesunken ist, die entsprechenden Werthe von $\frac{m}{M}$ angegeben. Die vom Gefrierpunkte ab gezählte Temperatur ist, wie schon früher, zum Unterschiede von der durch T dargestellten absoluten Temperatur, mit t bezeichnet.

t	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{m}{M}$	1	0,956	0,911	0,866	0,821	0,776

§. 13. Beziehung zwischen Volumen und Temperatur.

Um die zwischen dem Volumen v und der Temperatur stattfindende Beziehung auszudrücken, hat man zunächst die Gleichung (5), nämlich:

$$v = mu + M\sigma.$$

Die hierin vorkommende Grösse σ , welche das Volumen einer Gewichtseinheit Flüssigkeit bedeutet, ist als Function der Temperatur bekannt, und dasselbe gilt natürlich auch von dem Producte $M\sigma$. Es kommt also nur noch darauf an, das Product mu zu bestimmen. Dazu braucht man nur in der Gleichung (55) für r den in (17) gegebenen Ausdruck zu substituiren, wodurch man erhält:

$$(57) \quad \frac{mu}{E} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - Mc \log \frac{T}{T_1},$$

und somit:

$$(58) \quad mu = \frac{E}{dp}{\frac{dT}{dT}} \left(\frac{m_1 r_1}{T_1} - Mc \log \frac{T}{T_1} \right).$$

Der hierin vorkommende Differentialcoefficient $\frac{dp}{dT}$ ist als bekannt anzusehen, wenn p selbst als Function der Temperatur bekannt ist, und somit ist durch diese Gleichung das Product mu bestimmt, und aus ihm erhält man durch Addition von $M\sigma$ die gesuchte Grösse v .

In der folgenden Tabelle ist wieder eine Reihe von Werthen des Bruches $\frac{v}{v_1}$ zusammengestellt, welche sich für denselben Fall, auf den sich die vorige Tabelle bezieht, aus dieser Gleichung ergeben. Ausserdem sind zur Vergleichung noch diejenigen Werthe von $\frac{v}{v_1}$ hinzugefügt, welche man erhalten würde, wenn die beiden bisher in der Dampfmaschinentheorie gewöhnlich gemachten Annahmen richtig wären, nämlich 1. dass der Dampf bei der Ausdehnung, ohne sich theilweise niederzuschlagen, gerade im Maximum der Dichte bleibe, und 2. dass er dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folge; nach welchen Annahmen

$$\frac{v}{v_1} = \frac{p_1}{p} \cdot \frac{T}{T_1}$$

sein würde.

t	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{v}{v_1}$	1	1,88	3,90	9,23	25,7	88,7
$\frac{p_1}{p} \cdot \frac{T}{T_1}$	1	1,93	4,16	10,21	29,7	107,1

§. 14. Bestimmung der Arbeit als Function der Temperatur.

Es bleibt endlich noch die bei der Volumenänderung gethane Arbeit zu bestimmen. Dazu haben wir allgemein die Gleichung:

$$(59) \quad W = \int_{v_1}^v p dv.$$

Nun ist nach Gleichung (5), wenn wir darin die überhaupt nur kleine und dabei sehr wenig veränderliche Grösse σ als constant betrachten:

$$dv = d(mu),$$

also

$$p dv = p d(mu),$$

wofür man auch schreiben kann:

$$(60) \quad p dv = d(mup) - mu \frac{dp}{dT} dT.$$

Hierin könnte man für $mu \frac{dp}{dT}$ den aus Gleichung (57) hervorgehenden Ausdruck setzen, und dann die Integration ausführen. Indessen erhält man das Resultat gleich in einer etwas bequemer Form durch folgende Substitution. Nach (13) ist:

$$mu \frac{dp}{dT} dT = \frac{m\varrho}{T} dT,$$

und in Folge von (53) kann man setzen:

$$\frac{m\varrho}{T} dT = d(m\varrho) + MCdT,$$

und somit der vorigen Gleichung folgende Gestalt geben:

$$mu \frac{dp}{dT} dT = d(m\varrho) + MCdT.$$

Dadurch geht (60) über in:

$$(61) \quad p dv = d(mu p) - d(m q) - MC dT \\ = -d[m(q - up)] - MC dT,$$

und durch Integration dieser Gleichung erhält man:

$$(62) \quad W = m_1(q_1 - u_1 p_1) - m(q - up) + MC(T_1 - T).$$

Setzt man hierin noch, gemäss (14), für q und C die Producte Er und Ec , und fasst dann die Glieder, welche E als Factor enthalten, zusammen, so kommt:

$$(63) \quad W = mu p - m_1 u_1 p_1 + E[m_1 r_1 - mr + Mc(T_1 - T)],$$

woraus sich, da die Grössen mr und mu schon durch die vorigen Gleichungen bekannt sind, W berechnen lässt.

Auch diese Rechnung habe ich für den obigen speciellen Fall ausgeführt, wobei sich für $\frac{W}{M}$, d. h. für die von der Gewichtseinheit bei der Ausdehnung gethane Arbeit, die in der Tabelle angeführten Werthe ergeben haben. Als Gewichtseinheit ist ein Kilogramm und als Arbeitseinheit ein Kilogramm-Meter gewählt. Für E ist der von Joule gefundene Werth 423,55 angewandt.

Zur Vergleichung mit den Zahlen der Tabelle will ich noch anführen, dass man für diejenige Arbeit, welche während der Verdampfung selbst dadurch gethan wird, dass der sich bildende Dampf den äusseren Gegendruck überwindet, in dem Falle, wo 1 Kilogr. Wasser bei der Temperatur 150^0 und unter dem entsprechenden Drucke verdampft, den Werth 18 700 erhält.

t	150^0	125^0	100^0	75^0	50^0	25^0
$\frac{W}{M}$	0	11 300	23 200	35 900	49 300	63 700

ABSCHNITT VII.

Schmelzprocess und Verdampfung fester Körper.

§. 1. Hauptgleichungen für den Schmelzprocess.

Während man bei der Verdampfung den Einfluss des äusseren Druckes längst kannte und in allen Untersuchungen berücksichtigte, hatte man bei der Schmelzung diesen Einfluss früher nicht beachtet, weil er sich hier viel weniger bemerklich macht. Indessen lässt schon eine oberflächliche Betrachtung erkennen, dass, wenn beim Schmelzen das Volumen des Körpers sich ändert, der äussere Druck einen Einfluss auf den Vorgang haben muss. Nimmt das Volumen des Körpers beim Schmelzen zu, so wird durch eine Vermehrung des Druckes das Schmelzen erschwert, und man kann daher schliessen, dass bei grösserem Drucke eine höhere Temperatur zum Schmelzen erforderlich ist, als bei geringerem Drucke. Nimmt dagegen das Volumen beim Schmelzen ab, so wird durch Vermehrung des Druckes das Schmelzen erleichtert, und die zum Schmelzen erforderliche Temperatur wird daher um so niedriger sein, je grösser der Druck ist.

Um nun aber den Zusammenhang zwischen Druck und Schmelztemperatur und die etwaigen sonstigen mit der Druckänderung zusammenhängenden Aenderungen näher bestimmen zu können, müssen wir die Gleichungen aufstellen, welche aus den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie für den Schmelzprocess hervorgehen.

Dazu verfahren wir ebenso, wie bei der Verdampfung. Wir denken uns in einem ausdehnnsamen Gefässe eine Menge M eines Stoffes enthalten, welcher sich zum Theil im festen, zum Theil im flüssigen Zustande befinde. Der flüssige Theil habe die Grösse m und demgemäss der feste Theil die Grösse $M - m$. Beide zusammen sollen den Rauminhalt des Gefässes vollständig ausfüllen, so dass dieser Rauminhalt zugleich das Volumen v des Körpers ist.

Wenn dieses Volumen v und die Temperatur T des Körpers gegeben sind, so ist damit auch die Grösse m bestimmt. Um dieses nachzuweisen, wollen wir zunächst die Voraussetzung machen, dass beim Schmelzen das Volumen des Körpers sich vergrössere. Der Körper sei in einem Zustande gegeben, in welchem die Temperatur T gerade die dem stattfindenden Drucke entsprechende Schmelztemperatur ist. Wenn die in diesem Zustande vorhandene Grösse des flüssigen Theiles auf Kosten des festen wüchse, so würde durch das damit verbundene Ausdehnungsbestreben der Druck des Körpers gegen die Gefässwände und demgemäss auch der Gegendruck dieser Wände zunehmen. Durch diesen vermehrten Druck würde die Schmelztemperatur steigen, und da dann die vorhandene Temperatur tiefer wäre, als die Schmelztemperatur, so müsste wieder ein Gefrieren des flüssigen Theiles beginnen. Wenn umgekehrt der feste Theil auf Kosten des flüssigen wüchse, so würde der Druck abnehmen und demgemäss die Schmelztemperatur sinken, und da alsdann die vorhandene Temperatur höher wäre, als die Schmelztemperatur, so müsste wieder ein Schmelzen des festen Theiles beginnen. Machen wir die entgegengesetzte Voraussetzung, dass beim Schmelzen das Volumen des Körpers sich verkleinere, so würden wir bei der Zunahme des festen Theiles eine Druckvermehrung und dadurch wieder ein theilweises Schmelzen und bei der Zunahme des flüssigen Theiles eine Druckverminderung und dadurch wieder ein theilweises Gefrieren erhalten. Es ergibt sich also unter beiden Voraussetzungen das Resultat, dass nur die ursprünglich vorhandenen Grössen des flüssigen und festen Theiles, welche denjenigen Druck bedingen, zu welchem eine Schmelztemperatur gehört, die der gegebenen Temperatur gleich ist, für die Dauer bestehen können.

Ebenso, wie dem Vorigen nach durch die Temperatur und das Volumen die Grösse m mit bestimmt wird, wird auch durch die Temperatur und die Grösse m das Volumen mit bestimmt, und wir können T und m als diejenigen Veränderlichen wählen, welche

zur Bestimmung des Zustandes des Körpers dienen sollen. Dabei ist dann p als eine Function von T allein anzusehen. Es kommen also auch hier wieder die Gleichungen zur Anwendung, welche im vorigen Abschnitte unter (1), (2) und (3) angeführt sind, nämlich:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial m} \right) - \frac{\partial}{\partial m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) &= \frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial m} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial m} \right) - \frac{\partial}{\partial m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) &= \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial m} \\ \frac{\partial Q}{\partial m} &= T \frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial m}.\end{aligned}$$

Bezeichnen wir nun das specifische Volumen (das Volumen der Gewichtseinheit) für den flüssigen Zustand des Körpers, wie früher, mit σ , und das specifische Volumen für den festen Zustand mit τ , so gilt für das Gesamtvolumen v des Körpers die Gleichung:

$$v = m\sigma + (M - m)\tau,$$

oder:

$$(1) \quad v = m(\sigma - \tau) + M\tau,$$

woraus folgt:

$$(2) \quad \frac{\partial v}{\partial m} = \sigma - \tau.$$

Bezeichnen wir ferner die Schmelzwärme für die Gewichtseinheit mit q' , so ist zu setzen:

$$(3) \quad \frac{\partial Q}{\partial m} = q'.$$

Um den anderen Differentialcoefficienten von Q , nämlich $\frac{\partial Q}{\partial T}$, auszudrücken, müssen wir für die specifische Wärme des Körpers im flüssigen und festen Zustande Zeichen einführen. Dabei ist aber auch hier wieder dieselbe Bemerkung zu machen, wie bei der Verdampfung, dass es sich nicht um die specifische Wärme bei constantem Drucke handelt, sondern um die specifische Wärme für den Fall, wo mit der Temperatur der Druck sich in der Weise ändert, wie es geschehen muss, wenn die Temperatur immer die zu dem Drucke gehörige Schmelztemperatur sein soll. Bei der Verdampfung, wo die vorkommenden Druckänderungen der Regel nach nicht sehr gross sind, konnten wir bei der specifischen Wärme des flüssigen Körpers den Einfluss der Druckänderung vernachlässigen, und die in der Formel vorkommende specifische Wärme des

flüssigen Körpers mit der specifischen Wärme bei constantem Drucke als gleichbedeutend betrachten. In unserem gegenwärtigen Falle aber kommen bei geringen Temperaturänderungen so grosse Druckänderungen vor, dass ihr Einfluss auf die specifische Wärme nicht vernachlässigt werden darf. Wir wollen daher die specifische Wärme des flüssigen Körpers, welche wir in den auf die Verdampfung bezüglichen Formeln mit C bezeichneten, unter den jetzigen Umständen mit C' bezeichnen. Die specifische Wärme des festen Körpers unter den jetzigen Umständen möge mit K' bezeichnet werden. Unter Anwendung dieser Zeichen können wir setzen:

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = m C' + (M - m) K',$$

oder auch:

$$(4) \quad \frac{\partial Q}{\partial T} = m (C' - K') + M K'.$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) folgt:

$$(5) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial m} \right) = \frac{d \varrho'}{dT},$$

$$(6) \quad \frac{\partial}{\partial m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = C' - K',$$

und durch Einsetzung dieser Werthe und des in (3) gegebenen Werthes von $\frac{\partial Q}{\partial m}$ sowie des in (2) gegebenen Werthes von $\frac{\partial v}{\partial m}$ in die obigen Differentialgleichungen erhalten wir:

$$(7) \quad \frac{d \varrho'}{dT} + K' - C' = (\sigma - \tau) \frac{dp}{dT}$$

$$(8) \quad \frac{d \varrho'}{dT} + K' - C' = \frac{\varrho'}{T}$$

$$(9) \quad \varrho' = T (\sigma - \tau) \frac{dp}{dT}.$$

In diesen Gleichungen ist vorausgesetzt, dass die Wärme nach mechanischem Maasse gemessen sei. Für den Fall, wo die Wärme nach gewöhnlichem Maasse gemessen wird, mögen statt der Zeichen C' , K' und ϱ' die Zeichen c' , k' und r' angewandt werden, deren Bedeutung durch folgende Gleichungen bestimmt ist:

$$(10) \quad c' = \frac{C'}{E}; \quad k' = \frac{K'}{E}; \quad r' = \frac{\varrho'}{E}.$$

Dann gehen die obigen Gleichungen über in:

$$(11) \quad \frac{dr'}{dT} + k' - c' = \frac{\sigma - \tau}{E} \cdot \frac{dp}{dT}$$

$$(12) \quad \frac{dr'}{dT} + k' - c' = \frac{r'}{T}$$

$$(13) \quad r' = \frac{T(\sigma - \tau)}{E} \cdot \frac{dp}{dT}$$

Dieses sind die gesuchten Gleichungen, von denen die erste dem ersten Hauptsatze und die zweite dem zweiten Hauptsatze entspricht, während die dritte aus der Vereinigung beider Hauptsätze hervorgegangen ist.

§. 2. Beziehung zwischen Druck und Schmelztemperatur.

Die vorstehenden Gleichungen, von denen nur zwei unabhängig sind, lassen sich zur Bestimmung zweier bisher unbekannter Grössen anwenden.

Wir wollen zuerst von der letzten Gleichung Gebrauch machen, um die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Drucke zu bestimmen. Dazu geben wir ihr folgende Gestalt:

$$(14) \quad \frac{dT}{dp} = \frac{T(\sigma - \tau)}{Er'}$$

Durch diese Gleichung bestätigt sich zunächst die schon oben gemachte Bemerkung, dass, wenn der Körper sich beim Schmelzen ausdehnt, der Schmelzpunkt mit wachsendem Drucke steigt, und wenn der Körper sich beim Schmelzen zusammenzieht, der Schmelzpunkt mit wachsendem Drucke sinkt, denn je nachdem σ grösser oder kleiner ist, als τ , ist die Differenz $\sigma - \tau$ und demgemäss auch der Differentialcoefficient $\frac{dT}{dp}$ positiv oder negativ. Mit Hülfe dieser

Gleichung lässt sich aber auch der numerische Werth von $\frac{dT}{dp}$ berechnen.

Wir wollen diese Rechnung für Wasser ausführen. Das Volumen eines Kilogramm Wasser, in Cubikmetern ausgedrückt, ist bei 4° C. gleich 0,001. Beim Gefrierpunkte ist es ein Wenig grösser, aber der Unterschied ist so gering, dass wir ihn für unsere Rechnung vernachlässigen und daher die Zahl 0,001 als Werth von σ anwenden können. Die Grösse τ , das Volumen eines Kilogramm Eis, in Cubikmetern ausgedrückt, ist 0,001087. Die Schmelzwärme

r' des Wassers ist nach Person 79. Ferner ist T beim Gefrierpunkte 273 und für E wenden wir den Werth 424 an. Dadurch erhalten wir:

$$\frac{dT}{dp} = - \frac{273 \times 0,000087}{424 \times 79}.$$

Will man den Druck nicht in mechanischen Einheiten (Kilogramme auf ein Quadratmeter), sondern in Atmosphären angeben, so hat man den vorher bestimmten Werth von $\frac{dT}{dp}$ noch mit 10 333 zu multipliciren, also:

$$\frac{dT}{dp} = - \frac{273 \times 0,000087 \times 10\,333}{424 \times 79}.$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{dT}{dp} = - 0,00733,$$

d. h. durch die Druckzunahme um eine Atmosphäre wird der Schmelzpunkt um 0,00733 Grad C. erniedrigt.

§. 3. Experimentelle Bestätigung des vorstehenden Resultates.

Der Schluss, dass der Schmelzpunkt des Eises durch vermehrten Druck erniedrigt werde, und die erste Berechnung dieser Erniedrigung stammt von James Thomson her, welcher aus der Carnot'schen Theorie eine Gleichung ableitete, die von der Gleichung (14) nur dadurch verschieden war, dass sie rechts an der Stelle von $\frac{T}{E}$ eine noch unbestimmte Temperaturfunction enthielt, deren auf den Frostpunkt bezüglicher Werth aus Regnault's Angaben über die Verdampfungswärme und die Spannung des Wasserdampfes bestimmt war. Der Bruder des vorher genannten Forschers, der berühmte Physiker William Thomson, unterwarf dann das theoretisch gewonnene Resultat einer sehr genauen experimentellen Prüfung ¹⁾.

Um die Temperaturunterschiede fein messen zu können, liess er sich ein mit Schwefeläther gefülltes Thermometer anfertigen, dessen Gefäss $3\frac{1}{2}$ Zoll Länge und $\frac{3}{8}$ Zoll Durchmesser hatte, und dessen

¹⁾ *Phil. Mag. Ser. III, Vol. 37, p. 123* und *Pogg. Ann. Bd. 81, S. 163.*

Röhre $6\frac{1}{2}$ Zoll lang war. $5\frac{1}{2}$ Zoll davon waren in 220 gleiche Theile getheilt und 212 dieser Theile umfassten ein Temperaturintervall von 3° Fahr., so dass jeder Theil nahe gleich $\frac{1}{71}$ Grad

Fahr. war. Dieses Thermometer wurde hermetisch in eine etwas weitere Glasröhre eingeschlossen, um es vor der Wirkung des äusseren Druckes zu schützen, und wurde mit dieser Umhüllung in eine Oersted'sche Presse gesetzt, welche mit Wasser und klaren Eisstücken gefüllt war, und zur Druckmessung ein gewöhnliches Luftmanometer enthielt.

Nachdem das Thermometer einen festen Stand angenommen hatte, welcher dem Schmelzpunkte des Eises unter atmosphärischem Drucke entsprach, wurde durch Niederschrauben des Stempels der Presse der Druck vermehrt, und sofort sah man das Thermometer sinken, indem die aus Wasser und Eis bestehende Masse die zu dem grösseren Drucke gehörende tiefere Schmelztemperatur annahm. Beim Nachlassen des Druckes ging das Thermometer wieder auf den ursprünglichen Stand zurück. Die nachstehende Tabelle enthält die für zwei Druckkräfte beobachteten Temperaturerniedrigungen und daneben sind diejenigen Temperaturerniedrigungen angeführt, welche sich für dieselben Druckkräfte berechnen lassen, wenn man den im vorigen Paragraphen gefundenen Werth von $\frac{dT}{dp}$, der sich zunächst auf Druckkräfte in der Nähe von 1 Atm. bezieht, auch auf grössere Druckkräfte anwendet.

Druck- vermehrung	Temperaturerniedrigung	
	beobachtet	berechnet
8,1 Atm.	0,059 ⁰ C.	0,059 ⁰ C.
16,8 „	0,129 „	0,123 „

Man sieht, dass zwischen den beobachteten und den berechneten Zahlen eine fast vollkommene Uebereinstimmung stattfindet, und somit auch dieses Resultat der Theorie in ausgezeichnete Weise bestätigt ist.

Später hat Mousson¹⁾ einen sehr interessanten Versuch angestellt, indem er Eis, welches fortwährend auf einer Temperatur

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 105, S. 161.

von -18° bis -20° erhalten wurde, durch Anwendung eines ungeheuren Druckes zum Schmelzen brachte. Den angewandten Druck giebt er nach einer ungefähren Schätzung zu etwa 13 000 Atm. an, wobei aber zu bemerken ist, dass möglicher Weise die Schmelzung schon bei einem viel geringeren Drucke eingetreten ist, indem sich bei der von ihm getroffenen Einrichtung nur erkennen liess, dass überhaupt eine Schmelzung des Eises während des Versuches stattgefunden hatte, aber nicht, zu welcher Zeit sie eingetreten war.

§. 4. Experimentelle Untersuchung mit Substanzen, die sich beim Schmelzen ausdehnen.

Mit solchen Substanzen, die sich beim Schmelzen ausdehnen, und bei denen daher die Schmelztemperatur mit wachsendem Drucke steigen muss, hat zuerst Bunsen eine experimentelle Untersuchung angestellt¹⁾, und zwar mit Wallrath und Paraffin. Durch eine sinnreiche Einrichtung erhielt er in höchst einfacher Weise eine sehr grosse und sofort messbare Druckvermehrung und konnte dieselbe Substanz unter gewöhnlichem atmosphärischem Drucke und unter dem vermehrten Drucke neben einander beobachten.

Er zog ein sehr dickwandiges Glasrohr von einem Fuss Länge und einer Weite von Strohhalmdicke am einen Ende zu einer feinen 15 bis 20 Zoll langen und am anderen Ende zu einer etwas weiteren nur $1\frac{1}{2}$ Zoll langen Haarröhre aus. Die letztere, welche sich bei der Anwendung des Apparates unten befinden sollte, wurde so umgebogen, dass sie, dem unteren Theile der Glasröhre parallel, aufwärts stand. Diese kurze umgebogene Haarröhre wurde nun mit der zu untersuchenden Substanz und das weitere Glasrohr mit Quecksilber gefüllt, während die lange Haarröhre mit Luft gefüllt blieb. Beide Haarröhren wurden an ihren Enden zugeschmolzen. Wenn nun der Apparat erwärmt wurde, so stieg das Quecksilber, indem es sich ausdehnte, in der längeren Haarröhre empor und drückte die hier befindliche Luft zusammen. Durch den Gegen-
druck der Luft wurde zunächst das Quecksilber und dann weiter die in der kurzen Haarröhre befindliche Substanz gedrückt, und

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 81, S. 562.

die Stärke dieses Druckes, welche sich auf über hundert Atmosphären steigern liess, konnte an der Grösse des noch vorhandenen Luftvolumens gemessen werden.

Ein solcher Apparat wurde an einem Brette dicht neben einem anderen Apparate befestigt, welcher dieselbe Einrichtung hatte, nur dass die obere, mit Luft gefüllte Capillarröhre nicht zugeschmolzen war, so dass die Zusammendrückung der Luft und die damit verbundene Druckvermehrung in ihm nicht stattfand. Beide Apparate zusammen wurden nun in Wasser getaucht, dessen Temperatur etwas über dem Schmelzpunkte der zu untersuchenden Substanz lag. Dabei konnte man, wenn das untere, mit der Substanz gefüllte Röhren sich schon ganz unter Wasser befand, durch noch weiteres Einsenken einen immer grösseren Theil des Quecksilbers mit erwärmen und so den Druck in dem oben geschlossenen Apparate immer mehr steigern. Unter diesen Umständen liess Bunsen die in beiden Apparaten befindliche Substanz vielfach schmelzen, und bei der Abkühlung des Wassers wieder erstarren, und beobachtete die Temperatur, bei der das Letztere stattfand. Dabei zeigte sich, dass in dem Apparate, in welchem der Druck vermehrt war, das Erstarren immer bei höherer Temperatur eintrat, als in dem anderen Apparate, und zwar ergaben sich folgende Zahlen.

Beim Wallrath:		Beim Paraffin:	
Druck	Erstarrungs- punkt	Druck	Erstarrungs- punkt
1 Atm.	47,7 ⁰ C.	1 Atm.	46,3 ⁰ C.
29 "	48,3 "	85 "	48,9 "
96 "	49,7 "	100 "	49,9 "
141 "	50,5 "		
156 "	50,9 "		

Später hat Hopkins ¹⁾ Versuche mit Wallrath, Wachs, Schwefel und Stearin angestellt, bei denen der Druck durch einen mit Gewichten beschwerten Hebel hervorgebracht und bis über 800 Atm. getrieben wurde. Auch diese Versuche ergaben bei allen jenen Substanzen Erhöhung der Schmelztemperatur mit wachsendem Drucke. Die einzelnen bei verschiedenen Druckkräften von Hopkins beobachteten Temperaturen zeigen aber noch erhebliche

¹⁾ *Report of the Brit. Assoc. 1854, 2, p. 57.*

Unregelmässigkeiten. Beim Wachs, bei welchem die Temperatur mit wachsendem Drucke am regelmässigesten stieg, hatte eine Druckzunahme von 808 Atm. eine Erhöhung des Schmelzpunktes um $15\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ zur Folge.

Aus der theoretischen Formel die Erhöhung des Schmelzpunktes numerisch zu berechnen, ist bei den von Bunsen und Hopkins untersuchten Stoffen für jetzt nicht gut ausführbar, weil die zu dieser Rechnung nöthigen Data noch nicht genau genug bekannt sind.

§. 5. Abhängigkeit der Werkwärme des Schmelzens von der Schmelztemperatur.

Nachdem wir die Gleichung (13) dazu angewandt haben, die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Drucke zu bestimmen, wollen wir nun die Gleichung (12) in Anwendung bringen, welche sich in folgender Gestalt schreiben lässt:

$$(15) \quad \frac{dr'}{dT} = c' - k' + \frac{r'}{T}.$$

Diese Gleichung zeigt, dass, wenn durch Druckänderung die Temperatur des Schmelzens geändert wird, dabei auch die zum Schmelzen erforderliche Wärmemenge r' sich ändert, und kann dazu dienen, die Grösse dieser Aenderung zu bestimmen. Die in ihr vorkommenden Zeichen c' und k' bedeuten die specifische Wärme des Stoffes im flüssigen und festen Zustande, aber, wie schon gesagt, nicht die specifische Wärme bei constantem Drucke, sondern die specifische Wärme für den Fall, wo der Druck sich mit der Temperatur in der Weise ändert, wie es die Gleichung (13) angiebt.

Wie man diese Art von specifischer Wärme bestimmen kann, soll im nächsten Abschnitte besprochen werden, und es mögen hier nur beispielsweise die für Wasser geltenden Zahlenwerthe angeführt werden. Die specifische Wärme bei constantem Drucke, nämlich diejenige specifische Wärme, welche einfach unter dem atmosphärischen Drucke gemessen ist, hat in der Nähe von 0° für flüssiges Wasser den Werth 1 und für Eis nach Person ¹⁾ den Werth 0,48. Die specifische Wärme für den hier in Betracht kommenden Fall dagegen hat für flüssiges Wasser und Eis die Werthe

$$c' = 0,945 \text{ und } k' = 0,631.$$

¹⁾ *Comptes rendus T. XXX, p. 526.*

Nimmt man ferner für r' nach Person den Werth 79 an, so erhält man:

$$\begin{aligned}\frac{dr'}{dT} &= 0,945 - 0,631 + \frac{79}{273} \\ &= 0,314 + 0,289 \\ &= 0,603.\end{aligned}$$

Bekanntlich kann der Gefrierpunkt des Wassers auch dadurch erniedrigt werden, dass man es vor jeder Erschütterung bewahrt. Diese Temperaturerniedrigung bezieht sich aber nur auf den Anfang des Gefrierens, denn sobald das Gefrieren begonnen hat, gefriert gleich ein so grosser Theil des vorhandenen Wassers, dass die ganze Wassermasse dadurch wieder auf 0° erwärmt wird, und bei dieser Temperatur gefriert dann der übrige Theil. Es wird daher nicht nöthig sein, auch die mit dieser Art von Temperaturerniedrigung verbundene Aenderung der Grösse r' , welche einfach durch die Differenz der specifischen Wärmen des flüssigen Wassers und des Eises bei constantem Drucke bedingt wird, hier näher zu besprechen.

§. 6. Uebergang aus dem festen in den luftförmigen Zustand.

Wir haben bisher die Uebergänge aus dem flüssigen in den luftförmigen und aus dem festen in den flüssigen Zustand betrachtet; es kann aber auch geschehen, dass ein Stoff direct aus dem festen in den luftförmigen Zustand übergeht. Für diesen Fall gelten drei Gleichungen von derselben Form, wie die, welche im vorigen Abschnitte unter (15) bis (17) und in diesem Abschnitte unter (11) bis (13) gegeben sind, nur dass die auf die verschiedenen Aggregatzustände bezüglichen specifischen Wärmen und specifischen Volumina und die Werkwärme des Ueberganges aus dem einen Zustande in den anderen in der dem gegenwärtigen Falle entsprechenden Weise gewählt werden müssen.

Der Umstand, dass die Werkwärme des Ueberganges aus dem festen in den luftförmigen Zustand grösser ist, als diejenige des Ueberganges aus dem flüssigen in den luftförmigen Zustand, führt sofort zu einem Schlusse, den schon Kirchhoff gezogen hat ¹⁾.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 103, S. 206.

Betrachtet man nämlich einen Stoff gerade bei seinem Schmelzpunkte, so kann sich bei dieser Temperatur Dampf vom flüssigen und vom festen Körper entwickeln. Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkte hat man es nur mit solchem Dampfe zu thun, der sich vom flüssigen Körper entwickelt, und bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkte hat man es (abgesehen von dem am Schlusse des vorigen Paragraphen besprochenen speciellen Falle, wo eine sehr ruhig gehaltene Flüssigkeit trotz der schon erreichten tieferen Temperatur noch flüssig geblieben ist) nur mit solchem Dampfe zu thun, der sich vom festen Körper entwickelt.

Wenn man nun für diese beiden Fälle, also für Temperaturen über und unter dem Schmelzpunkte, den Dampfdruck p als Function der Temperatur darstellt, und die Curve construirt, welche die Temperatur als Abscisse und den Druck als Ordinate hat, so fragt es sich, wie die den beiden Fällen entsprechenden Curvenstücke sich bei der gemeinsamen Grenztemperatur, nämlich der Schmelztemperatur, zu einander verhalten. Was zunächst den Werth von p selbst anbetrifft, so können wir es als erfahrungsmässig feststehend betrachten, dass er für beide Fälle gleich ist, dass also die beiden Curvenstücke bei der Schmelztemperatur in Einem Punkte zusammentreffen. In Bezug auf den Differential-

coefficienten $\frac{dp}{dT}$ aber lehrt die letzte der oben erwähnten drei Gleichungen, dass er für die beiden Fälle verschiedene Werthe hat, so dass an der Stelle, wo die beiden Curvenstücke zusammentreffen, ihre Tangenten verschiedene Richtungen haben.

Die Gleichung (17) des vorigen Abschnittes, welche sich auf den Uebergang aus dem flüssigen in den luftförmigen Zustand bezieht, lässt sich so schreiben:

$$(16) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{Er}{T(s - \sigma)}.$$

Soll nun die entsprechende Gleichung für den Uebergang aus dem festen in den luftförmigen Zustand gebildet werden, so möge dabei an der linken Seite der Druck des sich vom festen Körper entwickelnden Dampfes zum Unterschiede durch P bezeichnet werden. An der rechten Seite ist zunächst an die Stelle von σ , dem specifischen Volumen des flüssigen Stoffes, das specifische Volumen des festen Stoffes zu setzen, welches wir mit τ bezeichnet haben, wodurch aber, da diese beiden specifischen Volumina sehr wenig von einander abweichen und ausserdem beide gegen s , das spe-

cifische Volumen des luftförmigen Stoffes, sehr klein sind, nur ein sehr geringer Unterschied im Werthe der Formel entsteht. Von grösserer Bedeutung dagegen ist es, dass an die Stelle von r , der Werkwärme des Ueberganges aus dem flüssigen in den luftförmigen Zustand, die Werkwärme des Ueberganges aus dem festen in den luftförmigen Zustand treten muss. Diese ist gleich der Summe aus r und der durch r' bezeichneten Werkwärme des Schmelzens. Die Gleichung lautet daher für den in Rede stehenden Fall:

$$(17) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{E(r + r')}{T(s - \tau)}.$$

Verbindet man diese Gleichung mit (16) und vernachlässigt dabei den kleinen Unterschied zwischen σ und τ , so ergibt sich:

$$(18) \quad \frac{dP}{dT} - \frac{dp}{dT} = \frac{Er'}{T(s - \sigma)}.$$

Wendet man diese Gleichung speciell auf Wasser an, so ist zu setzen:

$$T = 273; \quad r' = 79; \quad s = 205; \quad \sigma = 0,001,$$

und es kommt daher, indem man noch für E den bekannten Werth 424 setzt:

$$\frac{dP}{dT} - \frac{dp}{dT} = \frac{424 \times 79}{273 \times 205} = 0,599.$$

Will man den Druck nicht in Kilogrammen auf ein Quadratmeter, sondern in Millimetern Quecksilber ausdrücken, so hat man, gemäss der in §. 10 des vorigen Abschnittes gemachten Bemerkung, die obige Zahl durch 13,596 zu dividiren, und man erhält daher, wenn man in diesem Falle für p und P die griechischen Buchstaben π und Π anwendet:

$$\frac{d\Pi}{dT} - \frac{d\pi}{dT} = 0,044.$$

Zur Vergleichung möge noch hinzugefügt werden, dass der Differentialcoefficient $\frac{d\pi}{dT}$ nach den Dampfspannungen, welche Regnault bei den Temperaturen zunächst über 0° beobachtet hat, bei 0° den Werth 0,33 hat.

ABSCHNITT VIII.

Behandlung homogener Körper.

§. 1. Zustandsänderungen ohne Veränderung des Aggregatzustandes.

Wir kehren nun zu den im Abschnitt V. aufgestellten allgemeinen Gleichungen zurück, und wollen sie auf solche Fälle anwenden, wo ein Körper Aenderungen erleidet, die nicht mit Aenderungen des Aggregatzustandes verbunden sind, und wo sich stets alle Theile des Körpers in gleichem Zustande befinden.

Diese Zustandsänderungen wollen wir uns dadurch veranlasst denken, dass die Temperatur und die auf den Körper wirkenden äusseren Kräfte sich ändern. Infolge dessen ändert sich dann auch die Anordnung der Theilchen des Körpers, was sich äusserlich durch Volumen- und Gestaltänderung kund geben kann.

Der einfachste Fall in Bezug auf die äusseren Kräfte ist der, wo nur ein gleichmässiger, normaler Oberflächendruck auf den Körper wirkt, und daher bei der Bestimmung der äusseren Arbeit auf die Gestaltänderung des Körpers keine Rücksicht genommen zu werden braucht, sondern nur die Volumenänderung in Betracht zu ziehen ist. In diesem Falle kann man den Zustand des Körpers als bestimmt ansehen, wenn von den drei Grössen *Temperatur*, *Druck* und *Volumen*, welche wir, wie früher, durch T , p und v bezeichnen wollen, irgend zwei gegeben sind. Je nachdem man v und T oder p und T oder endlich v und p als die beiden Grössen auswählt, welche zur Bestimmung des Zustandes des Körpers dienen sollen, erhält man eines der drei Systeme von Gleichungen, welche in Abschnitt V. unter (25), (26) und (27) aufgestellt wurden, und von diesen Gleichungen wollen wir nun Gebrauch machen, um die

verschiedenen specifischen Wärmen und andere auf Temperatur-, Druck- und Volumenänderungen bezügliche Grössen zu bestimmen.

§. 2. Genauere Bezeichnung der Differentialcoefficienten.

Wenn man die oben genannten Gleichungen des Abschnittes V. auf eine Gewichtseinheit eines Stoffes bezieht, so bedeutet der Differentialcoefficient $\frac{\partial Q}{\partial T}$ in den Gleichungen (25) die specifische Wärme bei constantem Volumen und in den Gleichungen (26) die specifische Wärme bei constantem Drucke. Ebenso hat der Differentialcoefficient $\frac{\partial Q}{\partial v}$ in den Gleichungen (25) und (27) und der Differentialcoefficient $\frac{\partial Q}{\partial p}$ in den Gleichungen (26) und (27) verschiedene Bedeutungen. Aehnliche Unbestimmtheiten in der Bedeutung der Differentialcoefficienten kommen in allen solchen Fällen vor, wo die Natur des Gegenstandes es mit sich bringt, dass die als unabhängige Veränderliche dienenden Grössen zuweilen gewechselt werden. Hat man irgend zwei Grössen als unabhängige Veränderliche ausgewählt, so versteht es sich von selbst, dass bei der Differentiation nach der einen die andere als constant anzusehen ist. Wenn man nun aber, während man die erste unabhängige Veränderliche beibehält, als zweite unabhängige Veränderliche nach einander verschiedene Grössen wählt, so erhält man natürlich ebenso viele verschiedene Bedeutungen für den nach der ersten Veränderlichen genommenen Differentialcoefficienten.

Wegen dieser Unbestimmtheit habe ich für derartige Fälle in meiner Abhandlung „über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie“¹⁾ eine, so viel ich weiss, vorher nicht üblich gewesene Bezeichnung angewandt, indem ich die Grösse, welche bei der Differentiation als constant angesehen wurde, als Index zum Differentialcoefficienten hinzugefügt habe. Dieses that ich damals in der Form, dass ich den Differentialcoefficienten in Klammern

¹⁾ Vierteljahrsschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft 1865 und Pogg. Ann. Bd. 125, S. 353.

schloss, und neben diese den Index schrieb, den ich, weil an dieser Stelle auch andere Indices vorkommen können, zur Unterscheidung noch mit einem über ihn gesetzten waagerechten Striche versah. Die beiden oben erwähnten Differentialcoefficienten, welche die spezifische Wärme bei constantem Volumen und bei constantem Drucke bedeuten, sahen demnach so aus:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v \text{ und } \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p.$$

Diese Schreibweise wurde bald von verschiedenen Autoren adoptirt, nur dass man gewöhnlich der Bequemlichkeit wegen den waagerechten Strich fortliess. Später¹⁾ habe ich, unter Beibehaltung dessen, was an meiner Schreibweise wesentlich ist, die Form derselben noch vereinfacht, indem ich den Index neben das d im Zähler des Differentialcoefficienten setzte. Dadurch wurden die Klammern unnöthig und auch der waagerechte Strich konnte fortbleiben, weil an dieser Stelle kein anderer Index angebracht zu werden pflegt, und ein Unterscheidungsmerkmal daher nicht erforderlich ist. Hiernach gestalteten sich die beiden obigen Differentialcoefficienten so:

$$\frac{d_v Q}{dT} \text{ und } \frac{d_p Q}{dT}.$$

In dieser Form wollen wir jene Schreibweise im Folgenden anwenden, indem wir nur noch, wie es in dieser Auflage bei allen partiellen Differentialcoefficienten geschehen ist, die aufrechten d durch runde ∂ ersetzen, so dass jene beiden auf Q bezüglichen Differentialcoefficienten die Form

$$\frac{\partial_v Q}{\partial T} \text{ und } \frac{\partial_p Q}{\partial T}$$

erhalten, und entsprechend die Differentialcoefficienten anderer Grössen.

§. 3. Beziehungen zwischen den Differentialcoefficienten von Druck, Volumen und Temperatur.

Wenn der Zustand eines Körpers durch je zwei der Grössen *Temperatur*, *Volumen* und *Druck* bestimmt ist, so kann man jede

¹⁾ Ueber den Satz vom mittleren Ergal und seine Anwendung auf die Molecularbewegungen der Gase. Sitzungsberichte der Niederrhein. Ges. für Natur- und Heilkunde 1874, S. 183 und Pogg. Ann. Ergänzungsband VII, S. 215.

dieser drei Grössen als eine Function der beiden anderen ansehen, und daher folgende sechs Differentialcoefficienten bilden:

$$\frac{\partial_v p}{\partial T}, \frac{\partial_T p}{\partial v}, \frac{\partial_p v}{\partial T}, \frac{\partial_T v}{\partial p}, \frac{\partial_p T}{\partial v}, \frac{\partial_v T}{\partial p}.$$

Bei diesen Differentialcoefficienten könnte man die Indices, welche angeben, welche Grösse bei jeder Differentiation als constant vorausgesetzt ist, fortlassen, wenn man ein- für allemal festsetzte, dass von den drei Grössen T , v und p diejenige, welche in dem Differentialcoefficienten nicht vorkommt, als constant zu betrachten ist. Indessen der Uebersichtlichkeit wegen und weil in Folgendem auch Differentialcoefficienten zwischen denselben Grössen vorkommen werden, bei denen die als constant vorausgesetzte Grösse eine andere ist, als hier, wollen wir die Indices mitschreiben.

Es erleichtert nun die mit diesen sechs Differentialcoefficienten anzustellenden Rechnungen, wenn man die zwischen ihnen stattfindenden Beziehungen im Voraus feststellt.

Zuerst ist klar, dass unter den sechs Differentialcoefficienten dreimal je zwei vorkommen, welche einander reciprok sind. Nehmen wir z. B. die Grösse v als constant an, so hängen die beiden anderen Grössen T und p so unter einander zusammen, dass jede von ihnen einfach als Function der anderen anzusehen ist. Ebenso stehen, wenn p als constant angenommen wird, T und v , und wenn T als constant angenommen wird, v und p in dieser einfachen Beziehung zu einander. Man hat also zu setzen:

$$(1) \quad \frac{1}{\frac{\partial_v T}{\partial p}} = \frac{\partial_v p}{\partial T}; \quad \frac{1}{\frac{\partial_p T}{\partial v}} = \frac{\partial_p v}{\partial T}; \quad \frac{1}{\frac{\partial_T p}{\partial v}} = \frac{\partial_T v}{\partial p}.$$

Um ferner die Beziehung zwischen den drei Paaren von Differentialcoefficienten zu erhalten, wollen wir beispielsweise p als Function von T und v betrachten. Dann lautet die vollständige Differentialgleichung für p :

$$dp = \frac{\partial_v p}{\partial T} dT + \frac{\partial_T p}{\partial v} dv.$$

Wenn wir nun diese Gleichung auf den Fall anwenden wollen, wo p constant ist, so haben wir in ihr zu setzen:

$$dp = 0 \text{ und } dv = \frac{\partial_p v}{\partial T} dT,$$

wodurch sie übergeht in:

$$0 = \frac{\partial_v p}{\partial T} dT + \frac{\partial_T p}{\partial v} \cdot \frac{\partial_p v}{\partial T} dT$$

Wenn man hieraus dT forthebt, und dann noch mit $\frac{\partial_v p}{\partial T}$ dividirt, oder mit $\frac{\partial_v T}{\partial p}$ multiplicirt, so erhält man:

$$(2) \quad \frac{\partial_x p}{\partial v} \cdot \frac{\partial_p v}{\partial T} \cdot \frac{\partial_v T}{\partial p} = -1.$$

Mit Hülfe dieser in der ersten der oben citirten Abhandlungen von mir aufgestellten Gleichung und der drei unter (1) angeführten Gleichungen kann man jeden der sechs Differentialcoefficienten durch ein Product oder einen Bruch aus zwei anderen Differentialcoefficienten darstellen.

§. 4. Vollständige Differentialgleichungen für Q .

Kehren wir nun zur Betrachtung der Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe des gegebenen Körpers zurück, und bezeichnen die specifische Wärme bei constantem Volumen mit C_v und die specifische Wärme bei constantem Druck mit C_p , so haben wir, wenn wir das Gewicht des Körpers als eine Gewichtseinheit annehmen, zu setzen:

$$\frac{\partial_v Q}{\partial T} = C_v; \quad \frac{\partial_p Q}{\partial T} = C_p.$$

Ferner kommen in Abschnitt V. unter (25) und (26) Gleichungen vor, welche bei unserer jetzigen Bezeichnungsweise so zu schreiben sind:

$$\frac{\partial_x Q}{\partial v} = T \frac{\partial_v p}{\partial T}; \quad \frac{\partial_x Q}{\partial p} = -T \frac{\partial_p v}{\partial T}.$$

Hiernach kann man folgende vollständige Differentialgleichungen bilden:

$$(3) \quad dQ = C_v dT + T \frac{\partial_v p}{\partial T} dv.$$

$$(4) \quad dQ = C_p dT - T \frac{\partial_p v}{\partial T} dp.$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich leicht auch eine dritte vollständige Differentialgleichung für Q , welche sich auf v und p als unabhängige Veränderliche bezieht, wenn man die erste Gleichung mit C_p und die zweite mit C_v multiplicirt, dann beide von einander abzieht, und die dadurch entstehende Gleichung durch $C_p - C_v$ dividirt, nämlich:

$$(5) \quad dQ = \frac{T}{C_p - C_v} \left(C_p \frac{\partial v p}{\partial T} dv + C_v \frac{\partial p v}{\partial T} dp \right).$$

Diese drei vollständigen Differentialgleichungen entsprechen ganz den in Abschnitt II. für vollkommene Gase aufgestellten, nur dass die letzteren durch Anwendung des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes vereinfacht sind. Aus der diese Gesetze ausdrückenden Gleichung.

$$pv = RT$$

ergibt sich nämlich:

$$\frac{\partial v p}{\partial T} = \frac{R}{v}, \quad \frac{\partial p v}{\partial T} = \frac{R}{p}.$$

Wenn man diese Werthe der Differentialcoefficienten in die obigen Gleichungen einsetzt und ausserdem in der letzten für T den Ausdruck $\frac{pv}{R}$ substituirt, so erhält man:

$$dQ = C_v dT + \frac{RT}{v} dv$$

$$dQ = C_p dT - \frac{RT}{p} dp$$

$$dQ = \frac{C_p}{C_p - C_v} p dv + \frac{C_v}{C_p - C_v} v dp,$$

welche Gleichungen in Abschnitt II. unter (11), (15) und (16) gegeben sind.

Die drei vollständigen Differentialgleichungen (3), (4) und (5) sind, wie wir es bei den speciell für Gase geltenden Gleichungen schon gesehen haben, nicht unmittelbar integabel. Für die Gleichungen (3) und (4) ergibt sich dieses sofort aus schon früher aufgestellten Gleichungen. Die im Abschnitt V. in den Systemen (25) und (26) zu unterst stehenden Gleichungen lauten nämlich unter Anwendung der Zeichen C_v und C_p und der für die Differentialcoefficienten jetzt angenommenen Schreibweise:

$$(6) \quad \begin{cases} \frac{\partial T C_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \\ \frac{\partial T C_p}{\partial p} = - T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}, \end{cases}$$

während die Bedingungsgleichungen, welche erfüllt sein müssten, wenn (3) und (4) integabel sein sollten, lauten:

$$\frac{\partial_T C_v}{\partial v} = T \frac{\partial_v^2 p}{\partial T^2} + \frac{\partial_v p}{\partial T}$$

$$\frac{\partial_T C_p}{\partial p} = -T \frac{\partial_p^2 v}{\partial T^2} - \frac{\partial_p v}{\partial T}.$$

Aehnlich, nur etwas weitläufiger, ist der Nachweis zu führen, dass die Gleichung (5) nicht integrel ist, was sich übrigens dem Vorigen nach auch von selbst versteht, da sie aus den Gleichungen (3) und (4) abgeleitet ist.

Die drei Gleichungen gehören also zu denjenigen vollständigen Differentialgleichungen, welche in der Einleitung besprochen sind, und welche sich erst dann integriren lassen, wenn zwischen den Veränderlichen noch eine andere Relation gegeben und dadurch der Weg der Veränderungen vorgeschrieben ist.

§. 5. Specifische Wärme bei constantem Volumen und bei constantem Drucke.

Wenn man in der Gleichung (4) statt des allgemeinen Differentials dp den Ausdruck $\frac{\partial_v p}{\partial T} dT$ setzt, so bezieht sie sich auf den speciellen Fall, wo der Körper bei constantem Volumen seine Temperatur um dT ändert. Dividirt man dann noch die Gleichung durch dT , so erhält man an der linken Seite den Differential-coefficienten $\frac{\partial_v Q}{\partial T}$, welchen wir, da er die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet, mit C_v bezeichnet haben, und es entsteht daher folgende die Beziehung zwischen C_v und C_p ausdrückende Gleichung:

$$(7) \quad C_v = C_p - T \frac{\partial_p v}{\partial T} \cdot \frac{\partial_v p}{\partial T}.$$

Wenn man den aus dieser Gleichung hervorgehenden Werth der Differenz $C_p - C_v$ in die Gleichung (5) einsetzt, so nimmt dieselbe folgende noch einfachere Form an:

$$(8) \quad dQ = C_p \frac{\partial_p T}{\partial v} dv + C_v \frac{\partial_v T}{\partial p} dp.$$

Will man mit Hülfe der Gleichung (7) die specifische Wärme bei constantem Volumen aus derjenigen bei constantem Drucke

unter Anwendung der vorhandenen Data bestimmen, so ist es zweckmässig, noch eine kleine Aenderung mit der Gleichung vorzunehmen. Der in ihr vorkommende Differentialcoefficient $\frac{\partial_p v}{\partial T}$ stellt die Ausdehnung des Körpers durch Temperaturerhöhung dar, und ist der Regel nach als bekannt anzunehmen; der andere Differentialcoefficient $\frac{\partial_v p}{\partial T}$ dagegen pflegt bei festen und tropfbar flüssigen Körpern nicht unmittelbar durch Beobachtung bekannt zu sein. Man kann aber nach (2) setzen:

$$\frac{\partial_v p}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial_p v}{\partial T}}{\frac{\partial_T v}{\partial p}},$$

und in diesem Bruche ist der im Zähler stehende Differentialcoefficient wieder der vorher besprochene, und der im Nenner stehende Differentialcoefficient stellt, wenn er mit dem negativen Vorzeichen genommen wird, die Volumenverringerung durch Druckvermehrung oder die Zusammendrückbarkeit dar, welche man bei einer Anzahl von Flüssigkeiten direct gemessen hat, und bei festen Körpern aus dem Elasticitätscoefficienten näherungsweise berechnen kann. Durch Einführung dieses Bruches geht die Gleichung (7) über in:

$$(7a) \quad C_v = C_p + T \frac{\left(\frac{\partial_p v}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial_T v}{\partial p}}.$$

Sollen die specifischen Wärmen nicht in mechanischem Maasse, sondern in gewöhnlichem Wärmemaasse ausgedrückt werden, und bezeichnet man sie in diesem Falle mit c_v und c_p , so geht die vorige Gleichung über in:

$$(7b) \quad c_v = c_p + \frac{T}{E} \cdot \frac{\left(\frac{\partial_p v}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial_T v}{\partial p}}.$$

Bei der Anwendung dieser Gleichung zu numerischen Rechnungen ist noch zu beachten, dass man in den Differentialcoefficienten als Volumeneinheit den Cubus derjenigen Längeneinheit, welche bei der Bestimmung der Grösse E angewandt ist, und als

Druckeinheit den Druck, welchen eine über eine Flächeneinheit verbreitete Gewichtseinheit ausübt, anwenden muss. Auf diese Einheiten hat man daher den Ausdehnungscoefficienten und den Zusammendrückungscoefficienten, wenn sie sich, wie es gewöhnlich der Fall ist, auf andere Einheiten beziehen, zu reduciren.

Da der Differentialcoefficient $\frac{\partial T v}{\partial p}$ immer negativ ist, so folgt daraus, dass die specifische Wärme bei constantem Volumen immer kleiner sein muss als diejenige bei constantem Drucke. Der andere Differentialcoefficient $\frac{\partial p v}{\partial T}$ ist im Allgemeinen eine positive Grösse. Beim Wasser ist er bei der Temperatur des Maximums der Dichte gleich Null, und demnach sind bei dieser Temperatur die beiden specifischen Wärmen gleich. Bei allen anderen Temperaturen, sowohl unter als über der Temperatur des Maximums der Dichte, ist die specifische Wärme bei constantem Volumen kleiner als die bei constantem Drucke, denn, wenn auch der Differentialcoefficient $\frac{\partial p v}{\partial T}$ unter dieser Temperatur einen negativen Werth hat, so hat das doch auf den Werth der Formel keinen Einfluss, weil dieser Differentialcoefficient in ihr quadratisch vorkommt.

Um ein Beispiel von der Anwendung der Gleichung (7 b) zu erhalten, wollen wir das Wasser bei einigen bestimmten Temperaturen betrachten, und die Differenz zwischen den beiden specifischen Wärmen berechnen.

Nach den Beobachtungen von Kopp, deren Resultate in dem Lehrbuche der phys. und theor. Chemie S. 204 in einigen Zahlenreihen zusammengestellt sind, hat man für Wasser, wenn sein Volumen bei 4° als Einheit genommen wird, folgende Ausdehnungscoefficienten:

bei 0°	— 0,000061
„ 25°	+ 0,00025
„ 50°	+ 0,00045.

Nach den Beobachtungen von Grassi¹⁾ hat man für die Zusammendrückbarkeit des Wassers folgende Zahlen, welche die durch eine Druckzunahme um eine Atmosphäre verursachte Volumenvermin-

¹⁾ *Ann. de chim. et de phys.* 3. sér. t. XXXI, p. 437, und Krönig's Journ. für Physik des Auslandes Bd. II, S. 129.

derung als Bruchtheil des beim ursprünglichen Drucke stattfindenden Volumens angeben:

bei 0°	0,000050
„ 25°	0,000046
„ 50°	0,000044.

Wir wollen nun beispielsweise für die Temperatur von 25° die Rechnung durchführen.

Als Längeneinheit wählen wir das Meter und als Gewichtseinheit das Kilogramm. Dann haben wir als Volumeneinheit ein Cubikmeter anzunehmen, und da ein Kilogramm Wasser bei 4° den Raum von 0,001 Cubikmeter einnimmt, so müssen wir, um $\frac{\partial_p v}{\partial T}$ zu erhalten, den oben angeführten Ausdehnungscoefficienten mit 0,001 multipliciren, also:

$$\frac{\partial_p v}{\partial T} = 0,00000025 = 25 \cdot 10^{-8}.$$

Bei der Zusammendrückbarkeit ist dem Vorigen nach das Volumen, welches das Wasser bei der betreffenden Temperatur und beim ursprünglichen Drucke (den wir als den gewöhnlichen Druck einer Atmosphäre voraussetzen können) einnahm, als Einheit genommen. Dieses Volumen ist bei 25° gleich 0,001003 Cubikmeter. Ferner ist eine Atmosphäre Druck als Druckeinheit genommen, während wir den Druck eines Kilogramm auf ein Quadratmeter als Druckeinheit nehmen müssen, wonach eine Atmosphäre Druck durch 10333 dargestellt wird. Demgemäss haben wir zu setzen:

$$\frac{\partial_T v}{\partial p} = - \frac{0,000046 : 0,001003}{10333} = - 45 \cdot 10^{-13}.$$

Ausserdem haben wir bei 25° zu setzen: $T = 273 + 25 = 298$, und für E wollen wir nach Joule 424 annehmen. Diese Zahlenwerthe in die Gleichung (7b) eingesetzt, giebt:

$$c_p - c_v = \frac{298}{424} \cdot \frac{25^2 \cdot 10^{-16}}{45 \cdot 10^{-13}} = 0,0098.$$

In derselben Weise ergeben sich aus den obigen Werthen des Ausdehnungscoefficienten und der Zusammendrückbarkeit bei 0° und 50° folgende Zahlen:

bei 0°	$c_p - c_v = 0,0005$
„ 50°	$c_p - c_v = 0,0358.$

Wenden wir nun für c_p , die specifische Wärme bei constantem Drucke, die von Regnault experimentell gefundenen Werthe an, so erhalten wir für die beiden specifischen Wärmen folgende Paare von Zahlen:

$$\begin{aligned} \text{bei } 0^0 & \begin{cases} c_p = 1 \\ c_v = 0,9995 \end{cases} \\ \text{„ } 25^0 & \begin{cases} c_p = 1,0016 \\ c_v = 0,9918 \end{cases} \\ \text{„ } 50^0 & \begin{cases} c_p = 1,0042 \\ c_v = 0,9684 \end{cases} \end{aligned}$$

§. 6. Specifische Wärme unter anderen Umständen.

In gleicher Weise, wie wir im vorigen Paragraphen die specifische Wärme bei constantem Volumen bestimmt haben, können wir auch die irgend welchen anderen Umständen entsprechende specifische Wärme bestimmen, indem wir ihre Beziehung zur specifischen Wärme bei constantem Drucke aus der Gleichung (4) ableiten.

Wenn nämlich die Umstände, unter welchen die Erwärmung stattfinden soll, gegeben sind, so sind die beiden Differentiale dT und dp nicht mehr von einander unabhängig, sondern das eine ist durch das andere mitbestimmt, und wir können daher für dp das Product $\frac{dp}{dT} dT$ schreiben, worin der Differentialcoefficient $\frac{dp}{dT}$ eine bestimmte Function derjenigen Veränderlichen ist, von welchen der Zustand des Körpers abhängt. Wenn man dieses Product in (4) an die Stelle von dp setzt, dann die Gleichung durch dT dividirt, und den dadurch an der linken Seite entstehenden Bruch $\frac{dQ}{dT}$, welcher die specifische Wärme unter den gegebenen Umständen ausdrückt, mit C bezeichnet, so kommt:

$$(9) \quad C = C_p - T \frac{\partial_p v}{\partial T} \cdot \frac{dp}{dT}.$$

Will man die specifischen Wärmen nicht in mechanischen Einheiten, sondern in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausdrücken und für diesen Fall wieder das kleine c statt des grossen zur Bezeichnung anwenden, so geht die vorige Gleichung über in:

$$(9a) \quad c = c_p - \frac{T}{E} \cdot \frac{\partial_p v}{\partial T} \cdot \frac{dp}{dT}.$$

Diese Gleichung wollen wir beispielsweise dazu benutzen, diejenigen specifischen Wärmen zu bestimmen, welche in den beiden vorigen Abschnitten in den Rechnungen vorkamen, nämlich 1) die specifische Wärme des flüssigen Wassers, wenn es mit Dampf vom Maximum der Spannkraft in Berührung ist, und 2) die specifische Wärme des Wassers und des Eises für den Fall, wo der Druck sich mit der Temperatur so ändert, dass die dem Drucke entsprechende Schmelztemperatur immer gleich der gerade stattfindenden Temperatur ist.

Im ersten Falle haben wir dem Differentialcoefficienten $\frac{dp}{dT}$ einfach den Werth zu geben, welcher der Spannungsreihe des Wasserdampfes entspricht. Für die Temperatur 100° wird dieser Werth, wenn als Druckeinheit ein Kilogramm auf ein Quadratmeter gilt, durch die Zahl 370 dargestellt. Was den anderen Differentialcoefficienten $\frac{\partial_p v}{\partial T}$ anbetrifft, so ist nach den Versuchen von Kopp der Ausdehnungscoefficient des Wassers bei 100° , wenn man das Volumen des Wassers bei 4° als Einheit nimmt, 0,00080. Diese Zahl hat man, um den Werth von $\frac{\partial_p v}{\partial T}$ für den Fall zu erhalten, wo ein Cubikmeter als Volumeneinheit und ein Kilogramm als Gewichtseinheit gilt, mit 0,001 zu multipliciren, wodurch entsteht 0,00000080. Endlich ist noch die absolute Temperatur T für 100° gleich 373 und E , wie gewöhnlich, gleich 424 zu setzen. Dadurch geht (9a) über in:

$$\begin{aligned} c &= c_p - \frac{373}{424} \times 0,00000080 \times 370 \\ &= c_p - 0,00026. \end{aligned}$$

Nehmen wir nun für die specifische Wärme des Wassers bei constantem Drucke bei 100° den aus der Regnault'schen empirischen Formel hervorgehenden Werth an, so erhalten wir für die beiden zu vergleichenden specifischen Wärmen folgende zusammengehörige Zahlen:

$$\begin{aligned} c_p &= 1,013 \\ c &= 1,01274. \end{aligned}$$

Wir sehen hieraus, dass diese beiden Grössen so nahe gleich sind, dass es keinen Nutzen gehabt haben würde, die zwischen ihnen bestehende Differenz in unseren auf die gesättigten Dämpfe bezüglichen Rechnungen zu berücksichtigen.

Bei den Betrachtungen über den Einfluss des Druckes auf das Gefrieren der Flüssigkeiten verhält es sich insofern anders, als eine bedeutende Aenderung des Druckes den Gefrierpunkt nur sehr wenig ändert, und daher der Differentialcoefficient $\frac{dp}{dT}$ für diesen Fall einen sehr grossen Werth hat. Nimmt man beim Wasser gemäss der im vorigen Abschnitte ausgeführten Rechnung an, dass für eine Druckzunahme um eine Atmosphäre der Gefrierpunkt um $0,00733^\circ \text{C}$. sinkt, so hat man zu setzen:

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{10333}{0,00733},$$

und die Gleichung (9a) geht daher, wenn wir noch für T die für den Gefrierpunkt geltende Zahl 273 und für E die Zahl 424 einsetzen, über in:

$$\begin{aligned} c &= c_p + \frac{273}{424} \cdot \frac{10\,333}{0,00733} \cdot \frac{\partial_p v}{\partial T} \\ &= c_p + 908\,000 \frac{\partial_p v}{\partial T}. \end{aligned}$$

Um diese Gleichung zunächst auf flüssiges Wasser anzuwenden, nehmen wir nach Kopp den Ausdehnungscoefficienten des Wassers bei 0° zu $-0,000061$ an, in Folge dessen wir, unter Anwendung des Kilogramm als Gewichtseinheit und des Cubikmeter als Raumeinheit, zu setzen haben:

$$\frac{\partial_p v}{\partial T} = -0,000000061,$$

und demnach aus der vorigen Gleichung erhalten:

$$c = c_p - 0,055.$$

Da nun $c_v = 1$ ist, so kommt:

$$c = 0,945.$$

Um ferner die obige Gleichung auf Eis anzuwenden, nehmen wir nach den Versuchen von Schumacher, Pohrt und Moritz den linearen Ausdehnungscoefficienten des Eises zu $0,000051$ an, woraus sich der cubische Ausdehnungscoefficient zu $0,000153$ ergibt. Diese Zahl haben wir, um sie auf die erforderlichen Maass-einheiten zu reduciren, mit $0,001087$, dem in Cubikmetern ge-

messenen Volumen eines Kilogramm Eis, zu multipliciren, wodurch wir erhalten:

$$\frac{\partial_p v}{\partial T} = 0,000000166.$$

Durch Einsetzung dieses Werthes geht die obige Gleichung über in:

$$c = c_p + 0,151.$$

Da nun nach Person ¹⁾ $c_p = 0,48$ zu setzen ist, so kommt:

$$c = 0,631.$$

Die Werthe 0,945 und 0,631 sind es, die im vorigen Abschnitte bei der Rechnung, durch welche die Abhängigkeit der Werkwärme des Schmelzens von der Schmelztemperatur bestimmt wurde, in Anwendung kamen.

§. 7. Isentropische Aenderungen eines Körpers.

Anstatt die Art der Zustandsänderung eines Körpers durch eine solche Bedingungsgleichung zu bestimmen, die eine oder mehrere der Grössen T , v und p enthält, wollen wir jetzt die Bedingung stellen, dass dem Körper während seiner Veränderung keine Wärme mitgetheilt oder entzogen werde, was durch die Gleichung

$$dQ = 0$$

ausgedrückt wird. Da in Folge dieser Gleichung auch gesetzt werden kann:

$$dS = \frac{dQ}{T} = 0,$$

woraus folgt, dass die Entropie S des Körpers unverändert bleibt, so wollen wir diese Art von Zustandsänderungen, wie schon früher die darauf bezüglichen Druckcurven, *isentropische* nennen, und die bei ihrer Behandlung gebildeten Differentialcoefficienten durch den Index S charakterisiren.

Indem wir in der Gleichung (3) dQ gleich Null setzen, erhalten wir:

$$0 = C_v dT + T \frac{\partial_p p}{\partial T} dv.$$

¹⁾ *Comptes rendus t. XXX, p. 526.*

Dividiren wir diese Gleichung durch dv , so ist der dadurch entstehende Differentialcoefficient $\frac{dT}{dv}$ ein solcher, der sich auf eine isentropische Aenderung bezieht, und es entsteht daher die Gleichung:

$$(10) \quad \frac{\partial_s T}{\partial v} = - \frac{T}{C_v} \cdot \frac{\partial_v p}{\partial T}.$$

Ebenso folgt aus der Gleichung (4):

$$(11) \quad \frac{\partial_s T}{\partial p} = \frac{T}{C_p} \cdot \frac{\partial_p v}{\partial T}.$$

Die Gleichung (5), statt deren man auch (8) anwenden kann, giebt zunächst:

$$0 = C_p \frac{\partial_v p}{\partial T} dv + C_v \frac{\partial_p v}{\partial T} dp,$$

und hieraus folgt:

$$\frac{\partial_s v}{\partial p} = - \frac{C_v}{C_p} \cdot \frac{\frac{\partial_p v}{\partial T}}{\frac{\partial_v p}{\partial T}},$$

welche Gleichung sich mit Hülfe von (1) und (2) in folgende umwandeln lässt:

$$(12) \quad \frac{\partial_s v}{\partial p} = \frac{C_v}{C_p} \cdot \frac{\partial_T v}{\partial p}.$$

Wenn man hierin für C_v den in (7a) gegebenen Werth setzt, so kommt:

$$(13) \quad \frac{\partial_s v}{\partial p} = \frac{\partial_T v}{\partial p} + \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial_p v}{\partial T} \right)^2.$$

Schreibt man statt (12), indem man die reciproken Werthe bildet:

$$(14) \quad \frac{\partial_s p}{\partial v} = \frac{C_p}{C_v} \cdot \frac{\partial_T p}{\partial v},$$

so kann man diese Gleichung in entsprechender Weise, wie (12), umformen und erhält dadurch:

$$(15) \quad \frac{\partial_s p}{\partial v} = \frac{\partial_T p}{\partial v} - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial_v p}{\partial T} \right)^2.$$

Diese hier bestimmten, auf constante Entropie bezüglichen Differentialcoefficienten zwischen Volumen und Druck hat man bei der Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in

Gasen und Flüssigkeiten anzuwenden, was für die vollkommenen Gase schon in Abschnitt II. des Näheren besprochen ist.

§. 8. Specielle Form der Hauptgleichungen für einen gedehnten Stab.

Um nun, nachdem wir bisher als äussere Kraft immer einen gleichmässigen Oberflächendruck vorausgesetzt haben, auch von einer anderen äusseren Kraft ein Beispiel zu geben, wollen wir einen elastischen Stab (oder Faden) betrachten, welcher seiner Länge nach durch eine spannende Kraft, z. B. durch ein angehängtes Gewicht, gedehnt wird, während nach den Seitenrichtungen keine Kraft auf ihn wirkt. Statt einer den Stab in der Längenrichtung dehnenden Kraft kann auch eine ihn in der Längenrichtung zusammendrückende Kraft stattfinden, sofern der Stab dadurch nicht gebogen wird. Eine solche zusammendrückende Kraft behandeln wir in den Formeln einfach als *negative* spannende Kraft. Die Bedingung, dass nach den Seitenrichtungen keine Kraft auf den Stab wirke, würde eigentlich nur dann vollständig erfüllt werden, wenn der Stab dem Luftdrucke entzogen und also in einen luftleeren Raum gebracht würde; wenn indessen die spannende Kraft, welche nach der Längenrichtung auf die Querschnittsfläche des Stabes wirkt, gegen den auf eine ebenso grosse Fläche wirkenden Luftdruck sehr gross ist, so kann man den letzteren dagegen vernachlässigen.

Die spannende Kraft möge mit P und die Länge, welche der Stab unter ihrem Einflusse und bei der Temperatur T hat, mit l bezeichnet werden. Die Länge des Stabes und überhaupt sein ganzer Zustand ist unter den gegebenen Umständen durch die Grössen P und T bestimmt, und wir können diese daher als unabhängige Veränderliche wählen.

Wenn nun durch eine unendlich kleine Aenderung der spannenden Kraft, oder der Temperatur, oder auch beider, die Länge l sich um dl vermehrt, so wird dabei von der spannenden Kraft P die Arbeit Pdl gethan. Da wir aber in unseren Formeln nicht die von einer Kraft *gethane*, sondern die von ihr *erlittene* Arbeit als positiv rechnen, so lautet die zur Bestimmung der äusseren Arbeit dienende Gleichung:

$$(16) \quad dW = - Pdl.$$

Betrachten wir l als Function von P und T , so können wir diese Gleichung so schreiben:

$$dW = -P \left(\frac{\partial l}{\partial P} dP + \frac{\partial l}{\partial T} dT \right),$$

woraus weiter folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial P} &= -P \frac{\partial l}{\partial P} \\ \frac{\partial W}{\partial T} &= -P \frac{\partial l}{\partial T}. \end{aligned}$$

Indem wir die erste dieser Gleichungen nach T und die zweite nach P differentiiren, erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right) &= -P \frac{\partial^2 l}{\partial P \partial T} \\ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right) &= -\frac{\partial l}{\partial T} - P \frac{\partial^2 l}{\partial T \partial P}. \end{aligned}$$

Subtrahiren wir die letztere dieser Gleichungen von der ersteren und setzen für die dadurch an der linken Seite entstehende Differenz das früher eingeführte Zeichen D_{PT} ein, so kommt:

$$(17) \quad D_{PT} = \frac{\partial l}{\partial T}.$$

Diesen Werth von D_{PT} wenden wir auf die Gleichungen (12), (13), (14) und (15) des Abschnittes V. an, nachdem wir in denselben P an die Stelle von x gesetzt haben, dann erhalten wir die auf unseren Fall bezügliche Form der Hauptgleichungen, nämlich

$$(18) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right) - \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{\partial l}{\partial T},$$

$$(19) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right) - \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial P},$$

$$(20) \quad \frac{\partial Q}{\partial P} = T \frac{\partial l}{\partial T},$$

$$(21) \quad \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = T \frac{\partial^2 l}{\partial T^2}.$$

§. 9. Temperaturänderung bei der Verlängerung des Stabes.

Die Gleichung (20) lässt sofort durch ihre Form eine eigenthümliche Beziehung zwischen zwei Vorgängen erkennen, nämlich zwischen der durch Temperaturänderung bewirkten Längenänderung und der durch Längenänderung bewirkten Temperaturänderung. Wenn nämlich, wie es der Regel nach der Fall ist, der Stab bei constant bleibender Spannung durch Erwärmung länger wird, und somit $\frac{\partial l}{\partial T}$ positiv ist, so ist der Gleichung nach auch $\frac{\partial Q}{\partial P}$ positiv, woraus folgt, dass der Stab, wenn er durch Vermehrung der spannenden Kraft verlängert wird, dabei Wärme von Aussen empfangen muss, um seine Temperatur unverändert beizubehalten, und dass er sich daher, falls ihm keine Wärme zugeführt wird, bei der Verlängerung abkühlt. Wenn dagegen, was ausnahmsweise vorkommen kann, die Erwärmung bei constanter Spannung eine Verkürzung zur Folge hat, und somit $\frac{\partial l}{\partial T}$ negativ ist, so ist der Gleichung nach auch $\frac{\partial Q}{\partial P}$ negativ. In diesem Falle muss der Stab also bei der durch vermehrte Spannung bewirkten Verlängerung Wärme nach Aussen abgeben, um eine constante Temperatur zu behalten, und wenn keine Wärmeabgabe stattfindet, muss er sich bei der Verlängerung erwärmen.

Die Grösse der betreffenden Temperaturänderung, welche eintritt, wenn die spannende Kraft sich ändert, ohne dass dem Stabe Wärme mitgetheilt oder entzogen wird, ergiebt sich leicht, wenn man in ähnlicher Weise, wie es früher bei Körpern, die unter einem gleichmässigen Oberflächendruck stehen, geschehen ist, die vollständige Differentialgleichung erster Ordnung für Q bildet. Der Differentialcoefficient $\frac{\partial_T Q}{\partial P}$ ist durch die Gleichung (20) bestimmt, in welcher wir statt $\frac{\partial l}{\partial T}$ jetzt vollständiger $\frac{\partial_P l}{\partial T}$ schreiben wollen. Um den anderen Differentialcoefficienten $\frac{\partial_P Q}{\partial T}$ in einer für unseren Zweck bequemen Weise ausdrücken zu können, möge diejenige

specifische Wärme des Stabes, welche sich auf constante Spannung bezieht, mit C_P , und das Gewicht des Stabes mit M bezeichnet werden. Dann ist:

$$\frac{\partial_P Q}{\partial T} = MC_P,$$

und die vollständige Differentialgleichung lautet daher:

$$(22) \quad dQ = MC_P dT + T \frac{\partial_P l}{\partial T} dP.$$

Macht man nun die Voraussetzung, dass dem Stabe keine Wärme mitgetheilt oder entzogen werde, so hat man $dQ = 0$ zu setzen, und erhält:

$$0 = MC_P dT + T \frac{\partial_P l}{\partial T} dP.$$

Wenn man diese Gleichung durch dP dividirt, so stellt der Bruch $\frac{dT}{dT}$ denjenigen Differentialcoefficienten von T nach P dar, bei dessen Bildung die Entropie als constant vorausgesetzt ist, und er ist daher vollständiger $\frac{\partial_S T}{\partial P}$ zu schreiben. Man erhält auf diese Weise die Gleichung:

$$(23) \quad \frac{\partial_S T}{\partial P} = - \frac{T}{MC_P} \cdot \frac{\partial_P l}{\partial T}.$$

Diese Gleichung ist, wenn auch nicht gerade in derselben Form, zuerst von W. Thomson entwickelt, und ihre Richtigkeit ist durch Versuche von Joule¹⁾ bestätigt. Besonders auffällig zeigte sich die Uebereinstimmung der Beobachtungsergebnisse mit der Theorie in einer beim Kautschuk vorkommenden Erscheinung, welche schon früher von Gough wahrgenommen war, und dann von Joule ebenfalls beobachtet und durch genauere Messungen festgestellt wurde. So lange der Kautschuk entweder gar nicht, oder nur durch eine geringe spannende Kraft gedehnt ist, verhält er sich in Bezug auf die durch Temperaturänderung bewirkte Längenänderung, wie die anderen Körper, nämlich dass er sich bei der Erwärmung verlängert, und bei der Abkühlung verkürzt. Wenn er aber durch eine grössere Kraft gedehnt ist, so zeigt er das umgekehrte Verhalten, dass er sich bei der Erwärmung verkürzt und bei der Abkühlung verlängert. Der Differentialcoefficient

¹⁾ *Phil. Transact. for the year 1859.*

cient $\frac{\partial_P l}{\partial T}$ ist also im ersten Falle positiv und im zweiten Falle negativ. Dementsprechend zeigt er die Eigenschaft, dass er, so lange die Dehnung noch gering ist, durch Zunahme der Dehnung sich abkühlt, dagegen bei starker Dehnung durch Zunahme der Dehnung sich erwärmt, ganz so wie es die Gleichung (23) verlangt, nach welcher der Differentialcoefficient $\frac{\partial_s T}{\partial P}$ immer das entgegengesetzte Vorzeichen haben muss, wie $\frac{\partial_P l}{\partial T}$.

§. 10. Weitere Folgerungen aus den obigen Gleichungen.

Man kann die vollständige Differentialgleichung (22) auch so umformen, dass T und l oder l und P als unabhängige Veränderliche in ihr vorkommen.

Dazu möge zunächst die Beziehung vorausgeschickt werden, in welcher die Differentialcoefficienten zwischen den Grössen T, l und P unter einander stehen, und welche durch eine Gleichung von derselben Form, wie (2), ausgedrückt wird, nämlich:

$$(24) \quad \frac{\partial_T P}{\partial l} \cdot \frac{\partial_P l}{\partial T} \cdot \frac{\partial_l T}{\partial P} = -1.$$

Um nun die vollständige Differentialgleichung zu bilden, welche T und l als unabhängige Veränderliche enthält, betrachten wir P als Function von T und l und schreiben demgemäss (22) in der Form:

$$dQ = MC_P dT + T \frac{\partial_P l}{\partial T} \left(\frac{\partial_l P}{\partial T} dT + \frac{\partial_T P}{\partial l} dl \right)$$

oder:

$$dQ = \left(MC_P + T \frac{\partial_P l}{\partial T} \cdot \frac{\partial_l P}{\partial T} \right) dT + T \frac{\partial_P l}{\partial T} \cdot \frac{\partial_T P}{\partial l} dl.$$

Das im letzten Gliede stehende Product aus zwei Differentialcoefficienten kann man gemäss (24) durch einen einzelnen Differentialcoefficienten ersetzen, und erhält dadurch:

$$(25) \quad dQ = \left(MC_P + T \frac{\partial_P l}{\partial T} \cdot \frac{\partial_l P}{\partial T} \right) dT - T \frac{\partial_l P}{\partial T} dl.$$

Will man für die spezifische Wärme bei constanter Länge ein besonderes Zeichen C_l einführen, so hat man den in Klammer

stehenden Factor von dT gleich MC_l zu setzen, woraus sich ergibt:

$$(26) \quad C_l = C_P + \frac{T}{M} \cdot \frac{\partial_P l}{\partial T} \cdot \frac{\partial_l P}{\partial T},$$

oder nach einer mit Hülfe von (24) vorgenommenen Umformung:

$$(27) \quad C_l = C_P - \frac{T}{M} \cdot \frac{\left(\frac{\partial_P l}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial_T l}{\partial P}}.$$

Die Gleichung (25) nimmt dann folgende vereinfachte Form an:

$$(28) \quad dQ = MC_l dT - T \frac{\partial_l P}{\partial T} dl.$$

Um die vollständige Differentialgleichung zu bilden, welche l und P als unabhängige Veränderliche enthält, betrachten wir T als Function von l und P , wodurch die Gleichung (22) sich so gestaltet:

$$\begin{aligned} dQ &= MC_P \left(\frac{\partial_P T}{\partial l} dl + \frac{\partial_l T}{\partial P} dP \right) + T \frac{\partial_P l}{\partial T} dP \\ &= MC_P \frac{\partial_P T}{\partial l} dl + \left(MC_P \frac{\partial_l T}{\partial P} + T \frac{\partial_P l}{\partial T} \right) dP. \end{aligned}$$

Wenn man hierin den Factor von dP folgendermaassen umändert:

$$dQ = MC_P \frac{\partial_P T}{\partial l} dl + \left(MC_P + T \frac{\partial_P l}{\partial T} \cdot \frac{\partial_l P}{\partial T} \right) \frac{\partial_l T}{\partial P} dP,$$

so kann man den in Klammer stehenden Ausdruck nach (26) durch MC_l ersetzen, und erhält somit:

$$(29) \quad dQ = MC_P \frac{\partial_P T}{\partial l} dl + MC_l \frac{\partial_l T}{\partial P} dP.$$

Die Gleichungen (28) und (29) wollen wir wieder auf den speciellen Fall anwenden, wo dem Stabe von Aussen keine Wärme mitgetheilt oder entzogen wird, und somit $dQ = 0$ zu setzen ist. Dann giebt die erstere:

$$(30) \quad \frac{\partial_S T}{\partial l} = \frac{T}{MC_l} \cdot \frac{\partial_l P}{\partial T},$$

und die letztere giebt zunächst:

$$\frac{d_S l}{dP} = - \frac{C_l}{C_P} \cdot \frac{\frac{\partial_l T}{\partial P}}{\frac{\partial_P T}{\partial l}},$$

wofür in Folge von (24) geschrieben werden kann:

$$(31) \quad \frac{\partial_s l}{\partial P} = \frac{C_l}{C_P} \cdot \frac{\partial_T l}{\partial P}.$$

Setzt man hierin noch für C_l seinen Werth aus (27), so kommt:

$$(32) \quad \frac{\partial_s l}{\partial P} = \frac{\partial_T l}{\partial P} - \frac{T}{M C_P} \left(\frac{\partial_P l}{\partial T} \right)^2.$$

Die durch den hier bestimmten Differentialcoefficienten $\frac{\partial_s l}{\partial P}$ ausgedrückte Beziehung zwischen Länge und spannender Kraft ist es, welche man bei der Berechnung der Schallgeschwindigkeit in einem elastischen Stabe in Anwendung zu bringen hat, an Stelle der gewöhnlich angewandten durch den Differentialcoefficienten $\frac{\partial_T l}{\partial P}$ ausgedrückten Beziehung, welche durch den Elasticitätscoefficienten bestimmt wird, ebenso, wie man bei der Berechnung der Schallgeschwindigkeit in luftförmigen und flüssigen Körpern die durch den Differentialcoefficienten $\frac{\partial_s v}{\partial p}$ ausgedrückte Beziehung zwischen Volumen und Druck, statt der durch den Differentialcoefficienten $\frac{\partial_T v}{\partial p}$ ausgedrückten Beziehung, in Anwendung zu bringen hat.

Dabei ist noch zu bemerken, dass bei der Betrachtung der Schallfortpflanzung, wo es sich nicht um grosse Werthe der Spannung P handelt, in der Gleichung (32), welche zur Bestimmung des Differentialcoefficienten $\frac{\partial_s l}{\partial P}$ dient, an die Stelle der durch C_P bezeichneten specifischen Wärme bei constanter Spannung ohne Bedenken die in gewöhnlicher Weise unter dem Drucke der Atmosphäre gemessene specifische Wärme bei constantem Drucke gesetzt werden kann.