Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XXVII. Jahrgang 1897.

München.

Verlag der k. Akademie.

1898.

In Commission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth).

Ueber die Veränderlichkeit der specifischen Wärme der Gase.

Von **Carl Linde.**

(Eingelaufen 21. Januar 1898.)

Die Frage, ob und wie die specifische Wärme der Gase, insbesondere der atmosphärischen Luft, mit dem Wärmezustande veränderlich sei, wird von den Physikern verschiedenartig beantwortet. Während auf Grund der Versuche von Regnault, E. Widemann u. A. die specifische Wärme c_p der atmosphärischen Luft (bei constantem Drucke) meist als eine, von Temperatur und Druck unabhängige, Grösse betrachtet wird, hat — um nur an die bekanntesten unter den neueren experimentellen Untersuchungen zu erinnern — Lussana[1]) eine Zunahme derselben mit zunehmendem Drucke gefunden und glauben Mallard und Le Chatelier[2]) eine solche Zunahme mit zunehmender Temperatur festgestellt zu haben. Auch auf theoretischem Wege ist die Veränderlichkeit von c_p vielfach zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht worden. In der That muss c_p eine constante Grösse sein für ein vollkommenes Gas, also für ein Gas, in welchem anziehende Kräfte zwischen den kleinsten Teilen nicht mehr wirksam sind, sodass Veränderungen der Energie nur in solchen der lebendigen Kraft bestehen, welche der Molekularbewegung entspricht. Alle Abweichungen aber von diesen Bedingungen müssen im Allgemeinen auch Ver-

---

[1]) Nuov. Cim. p. 70—87 u. p. 130—142. 1894.

[2]) C. R. 104, p. 1780—82, 1887 und Séanc. Soc. de Phys. 1888, p. 308—327.

änderungen von c_p zur Folge haben und demgemäss stehen solche Abweichungen in gesetzmässigen Beziehungen zu dieser Veränderlichkeit. So hat z. B. Witkowski[1]) aus der Variation der Ausdehnungscoefficienten diejenige der specifischen Wärme berechnet, wobei er eine Zunahme derselben mit zunehmendem Drucke und abnehmender Temperatur findet.

Eine Erscheinung nun, welche die Einwirkung und Grösse der inneren Arbeit infolge der molekularen Anziehungskräfte besonders deutlich zeigt, ist die Abkühlung, welche ein Gas erfährt, wenn es ohne jeden Energie-Austausch nach aussen hin von einem höheren zu einem niedrigeren Drucke überströmt. Ich habe an anderer Stelle[2]) bereits angedeutet, dass die Veränderlichkeit dieser Abkühlungen mit derjenigen von c_p in einem besonders einfachen und übersichtlichen Zusammenhange steht. Die Untersuchung der in Rede stehenden Abkühlungen ist bekanntlich vor langen Jahren durch Thomson und Joule[3]) innerhalb gewisser Grenzen für atmosphärische Luft, Kohlensäure und Wasserstoff durchgeführt worden und fassten die genannten Experimentatoren ihre Ergebnisse in dem Ausdrucke zusammen:

$$\delta = T - \Theta = a \frac{p - p_0}{T^2} \,^{4)} \quad \text{bezw.}$$

$$d\,T = a \frac{d\,p}{T^2} \tag{1}$$

wenn δ die Abkühlung von der abs. Temperatur T auf die resultirende Temperatur Θ beim Ausströmen vom Drucke p zum Drucke p_0 bedeutet, und a eine constante Grösse (bei atmosphärischer Luft $a = 20808$ für p in kg p. qm) ist.

Hieran lässt sich die folgende Schlussfolgerung anknüpfen: Wird einem Gasstrome unter dem constanten Drucke p die Wärmemenge W entzogen, sodass seine Temperatur von T_1 auf T_2 sinkt, erfährt derselbe alsdann eine weitere Abkühlung auf

---

[1]) Bull. de l'Acad. d. Sc. d. Cracovie, Oct.-Nov. 1895.

[2]) Wiedem. Ann. 1896, p. 328.

[3] Phil. Trans. Roy. Soc. p. 579, 1862.

[4]) Näherungsformel für kleine Druckdifferenzen.

T_3 dadurch, dass er auf den niedrigeren Druck p_0 überströmt; wird ihm endlich bei constantem Drucke p_0 die Wärmemenge W wieder zugeführt, so muss unter der Voraussetzung, dass keine sonstige Energieveränderung stattfand, die resultirende Temperatur T_4 dieselbe sein, wie diejenige, welche sich ergeben würde, wenn der Gasdruck direkt (ohne den Wärmeaustausch $\pm W$) mit der Ausflusstemperatur T_1 von p durch Ausströmen auf p_0 gesunken wäre.

Man hat also:

$$W = c_p (T_1 - T_2) = c_{p_0} (T_4 - T_3),$$

wenn c_p und c_{p_0} die Mittelwerte der specifischen Wärme bei den Drucken p und p_0 je zwischen den zugehörigen Temperaturgrenzen bedeuten. Wenn nun $T_2 - T_3 > T_1 - T_4$, so folgt daraus: $c_p > c_{p_0}$.

Bei unendlich kleinen Werten von W wird:

$$c_p \, dt = c_{p_0} (dt + d\delta)$$

und (da δ mit abnehmendem t zunimmt)

$$c_p = c_{p_0} \left(1 - \frac{d\,\delta}{d\,t}\right) \qquad 2)$$

Werden in einem Diagramme die absoluten Temperaturen T als Ordinaten und die zugehörigen, einer bestimmten Druckdifferenz $p - p_0$ entsprechenden, Abkühlungen δ als Abscissen aufgetragen und bezeichnet man den von der Tangente an einen Punkt der so erhaltenen „Abkühlungscurve“ und von der Ordinaten-Richtung eingeschlossenen Winkel mit α, so erhält man auch:

$$c_p = c_{p_0} (1 + \operatorname{tg} \alpha) \qquad \mathrm{I)}$$

Die hiedurch gegebene Beziehung ist allgemein und in aller Strenge giltig, da sie ohne jede andere Voraussetzung entwickelt ist, als der in dem Principe von der Erhaltung der Energie enthaltenen. Es ist gemäss dieser Beziehung also für die Kenntnis von der Veränderlichkeit der specifischen Wärme c_p nur erforderlich, für eine bestimmte Druckdifferenz den Verlauf der Abkühlungscurve zu kennen.

Zu numerischen Werten für ein bestimmtes Gas wird man gelangen können, wenn ein zahlenmässiger Ausdruck für das Gesetz der Veränderlichkeit der Abkühlung gegeben ist. Unter der Voraussetzung, dass die obige Gleichung 1) einen solchen Ausdruck darstelle, ergiebt sich folgendes:

Die Integration der Gleichung 1) liefert:

$$\delta = T - \Theta = T - \sqrt[3]{T^3 - 3\,a\,(p - p_0)}$$

Fernerhin hat man:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{d\,\delta}{d\,T} = \frac{T^2}{\sqrt[3]{[T^3 - 3\,a\,(p_2 - p_0)]^2}}$$

Setzt man diesen Wert in Gleichung I, so erhält man:

$$\frac{c_p}{c_{p_0}} = \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \qquad \text{II)}$$

Nun ist für unendlich kleinen Druck c_{p_0} als eine Constante anzusehen, womit auch Witkowski's Versuche bei sehr niedrigen Temperaturen und Drucken übereinstimmen. Setzt man für atmosphärische Luft $c_{p_0} = 0{,}237$ und $a = 20808$ so erhält man beispielsweise die folgenden Werte für 1000 c_p.

	$+ 100^0$	0^0	$- 50^0$	$- 100^0$ C
10 Atm.	239	242	245	258
40 „	245	251	278	369
70 „	251	277	331	846

Selbstredend können die obigen Formeln nicht mehr benutzt werden, sobald die Sättigungstemperaturen erreicht werden, bei welchen Verflüssigung beginnt.

Beim kritischen Zustande muss $c_p = \infty$ werden, weil hier unendlich kleinen Veränderungen der Temperatur endliche Volumveränderungen entsprechen. Sucht man diejenige Temperatur auf, für welche bei 39 Atmosphären (dem kritischen Drucke der atmosphärischen Luft) $\alpha = 90^0$, also $c_p = \infty$ wird, so findet man aus obigen Gleichungen — 136° C, also einen der kritischen Temperatur (— 140° C) nahe liegenden Wert. Hierin wird eine Bestätigung nicht nur für die Richtigkeit der obigen Ueberlegungen, sondern auch dafür gesehen werden dürfen, dass die von Thomson und Joule gegebenen Constanten innerhalb sehr weiter Grenzen zutreffend sind. Dass indessen der Wert a nicht ein absolut constanter sein kann, dass er vielmehr bei höheren Drucken abnehmen muss, geht aus theoretischen Erwägungen hervor und stehen damit in Uebereinstimmung die Messungen, welche ich bei vielfachen Versuchen über die Ausströmung von atmosphärischer Luft unter Drucken bis zu 250 Atmosphären anstellen konnte. Während sich bei allen Drucken bis hinab zur Verflüssigungstemperatur ein Anwachsen der Abkühlung umgekehrt proportional zum Quadrate der absoluten Ausströmungstemperatur zeigte, so blieb die von Thomson und Joule beobachtete Proportionalität der Abkühlung zur Druckdifferenz bei höheren Drucken nicht mehr bestehen, sondern es zeigte sich (etwa mit 50 Atmosphären beginnend) eine merkliche Abnahme von a mit zunehmendem Drucke. Der Ausführung exacter Versuche zur Bestimmung der Ausströmungsabkühlung der Gase innerhalb weiter Druckgrenzen würde für die Feststellung der Veränderlichkeit der specifischen Wärme der Gase ein entscheidender Wert beizumessen sein.