

Zur Thermodynamik der vollkommenen Gase.

Von

A. FLIEGNER.

Bei den Untersuchungen über das Verhalten der vollkommenen Gase wird noch fast ausnahmslos von der Zustandsgleichung in der einfachen Gestalt

$$p v = R T \quad (1)$$

ausgegangen, sowie von der Annahme, dass die spezifischen Wärmen c_p bei konstantem Drucke und c_v bei konstantem Volumen je konstant seien. Nur bei der Berechnung des Verbrennungsvorganges in Gas- und Petroleummaschinen wird c_v neuerdings veränderlich eingeführt, entsprechend den Versuchen von Mallard und Le Chatelier und von Langen. Dass und warum ich diesen Versuchen keine entscheidende Beweiskraft beimessen kann, habe ich in dieser Vierteljahrsschrift schon früher begründet¹⁾. Ich habe sogar geglaubt, aus der ersten Versuchsreihe den Schluss ziehen zu dürfen, dass sich c_v bis zu einer Temperatur von 2000° C. nicht merklich ändert.

In der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg sind nun in den letzten Jahren Versuche über das Verhalten der spezifischen Wärme bei konstantem Drucke durchgeführt worden. Die erste Reihe von Holborn und Austin²⁾ ging bis 800° C. und ergab eine Zunahme von c_p mit der Temperatur, aber doch nur eine so geringe, dass sie die Beobachter selbst als vielleicht noch innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegend erklärten. Später haben dann Holborn und Henning von vollkommenen Gasen den Stickstoff bis 1400° C. untersucht³⁾ und dabei eine deutlich ausgesprochene Zunahme von c_p mit der Temperatur gefunden. Sie leiten aus den Versuchen für die mittlere

¹⁾ 1899, 44. Jahrgang, S. 192 und 1905, 50. Jahrgang, S. 516.

²⁾ Sitzungsberichte d. Akad. d. Wissenschaften Berlin, 1905, S. 175—178.

³⁾ Ann. d. Physik, 1907, Bd. 23, S. 841.

spezifische Wärme \bar{c}_v zwischen 0° und t° C. die empirische Formel ab:

$$\bar{c}_p = 0,2350 + 0,000\,019\,t. \quad (2)$$

Das würde für die augenblickliche spezifische Wärme c_p bei der Temperatur t ergeben:

$$c_p = 0,2350 + 0,000\,038\,t. \quad (3)$$

Es fragt sich aber, ob man diese veränderliche spezifische Wärme gleichzeitig mit der Zustandsgleichung in der einfachen Gestalt der Glchg. (1) verwenden und daraus dann weitere Schlüsse ziehen darf.

Zwischen den beiden spezifischen Wärmen c_p und c_v und den aus der Zustandsgleichung folgenden partiellen Derivierten bestehen allgemein folgende Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -A T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = A T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v, \quad (4) \quad (5)$$

$$c_p - c_v = A T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (6)$$

Die Zustandsgleichung (1) ergibt nun:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}, \quad (7) \quad (8)$$

und daher

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0. \quad (9) \quad (10)$$

Führt man die beiden letzten Ergebnisse in Glchg. (4) und (5) ein, so folgt:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0, \quad (11) \quad (12)$$

und hieraus ist ersichtlich, dass c_p von p , c_v von v unabhängig sein muss, dass sich aber beide Werte zunächst noch ganz beliebig mit der Temperatur ändern dürften. Setzt man dagegen die Derivierten aus Glchg. (7) und (8) in (6) ein und berücksichtigt man dabei Glchg. (1), so erhält man noch die bekannte Beziehung:

$$c_p - c_v = A R. \quad (13)$$

Aus ihr folgt nun, dass c_p und c_v je ein konstantes additives Glied enthalten müssen und dass, wenn noch eine Funktion der Temperatur dazu treten soll, diese bei beiden Werten die gleiche sein muss. So lange also die beiden spezifischen Wärmen den Gesetzen folgen:

$$c_p = a + \varphi(T), \quad c_v = b + \varphi(T), \quad (14) \quad (15)$$

$$a - b = AR, \quad (16)$$

so stehen sie in Übereinstimmung mit der Zustandsgleichung (1). Die von Holborn und Henning gegebene lineare Formel (3) für c_p genügt nun der Glchg. (14) und sie darf daher mit Glchg. (1) zusammen angewendet werden.

Nach Glchg. (16) geht dann auch das zugehörige c_v zu berechnen. Dazu wähle ich für R ausdrücklich den kleinsten Wert, den ich bei Stickstoff nach neueren Versuchen angegeben gefunden habe, nämlich $R = 30,107$ ¹⁾, während ich $A = 1/427$ einführe. Damit wird $AR = 0,0705$, und daraus folgt für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen:

$$c_v = 0,1645 + 0,000\,038\,t. \quad (17)$$

In der nachstehenden Zahlentafel habe ich in den Spalten 2 u. 3 die Werte von c_p und c_v für einige in Spalte 1 angegebene Temperaturen zusammengestellt.

t	Holborn und Henning. Stickstoff.					Stevens. Luft.		
	c_p	c_v	α	$\delta \alpha$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$	α	$\delta \alpha$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,2350	0,1645	1,429	10	1	1,4006		1
100	0,2388	0,1683	1,419	9	0,9930	1,3993	1,3	0,9991
200	0,2426	0,1721	1,410	9	0,9867	—	5,1	—
300	0,2464	0,1759	1,401	9	0,9804	1,389		—
400	0,2502	0,1797	1,392	8	0,9741	—	6,5	—
500	0,2540	0,1835	1,384	8	0,9685	1,376		—
600	0,2578	0,1873	1,376	8	0,9629	—	7,2	—
700	0,2616	0,1911	1,369	7	0,9580	—		—
750	—	—	—	7	—	1,358	7,2	0,9696
800	0,2654	0,1949	1,362		7	0,9531		—
900	0,2692	0,1987	1,355	7	0,9482	—	7,2	—
1000	0,2730	0,2025	1,348	7	0,9433	1,340		—

Mit diesen Werten liess sich nun das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen:

$$\frac{c_p}{c_v} \equiv \alpha = \frac{0,2350 + 0,000\,038\,t}{0,1645 + 0,000\,038\,t} \quad (18)$$

berechnen; das gab die Werte der 4. Spalte. Wie schon aus Glchg. (18) folgt, nimmt α mit wachsender Temperatur stetig, aber immer lang-

¹⁾ Nach Rayleigh berechnet. Wiedemann, Beiblätter 1893, S. 686.

samer ab, und es würde sich asymptotisch der Einheit nähern, wenn die Formel so weit benützt werden dürfte.

Die Zahlentafel zeigt nun zunächst für κ bei $t = 0^\circ \text{C.}$ den auffallend grossen Wert $\kappa_0 = 1,429$. Hätte ich einen grössern Wert von R benutzt, so wären $A R$, $c_p - c_v$ und daher auch κ_0 noch grösser ausgefallen. Mit dem üblichen Werte $R = 30,132$ nach Regnault hätte sich allerdings erst in der vierten Dezimale ein Unterschied gezeigt. Um aber κ_0 möglichst herunterzuziehen, habe ich es doch vorgezogen, mit dem kleinsten bisher beobachteten Werte von R zu rechnen. Im Gegensatz zu diesem grossen Werte von κ_0 haben alle übrigen Bestimmungen bei niedrigeren Temperaturen für Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Luft übereinstimmend auf Werte geführt, die, auf zwei Dezimalen abgerundet, zwischen höchstens 1,40 und 1,41 liegen, ein Wert geht sogar bis auf 1,30 hinunter. Diese Werte werden in der Zahlentafel, die ersten zwischen 200 und 300°C. , der letzte überhaupt nicht erreicht. Damit κ_0 aus Gleichg. (18) nicht grösser wird als 1,41, müsste die Konstante mindestens bei c_p den Wert 0,2425, bei c_v 0,1720 erhalten, und das sind auch ungefähr die Werte, die sich sonst für diese Grössen angeben finden.

Für Luft hat Stevens ¹⁾ bei Versuchen über Schallgeschwindigkeiten ebenfalls eine bedeutendere Abnahme von κ mit wachsender Temperatur beobachtet. Seine Werte finden sich in der 7. Spalte der Zahlentafel angegeben. Sie beginnen mit einem Werte von $\kappa_0 = 1,4006$, der also mit den sonst beobachteten gut übereinstimmt, während er von dem der 4. Spalte beträchtlich abweicht. Auch weiterhin verläuft die Kurve κ über t nach Stevens wesentlich anders, als die nach Holborn und Henning berechnete. Um das zeigen zu können, habe ich zunächst in den Spalten 5 und 8 die Differenzen $\delta \kappa$ für je 100° Temperaturzunahme in Einheiten der dritten Dezimale berechnet. Während diese Differenzen in Spalte 5 stetig, aber immer langsamer abnehmen, wachsen sie in Spalte 8 anfangs sehr rasch, um von etwa 500°C. an angenähert konstant zu bleiben. Die Kurve κ über t nach Stevens scheint bei $t = 0^\circ$ mit einer horizontalen Tangente zu beginnen. Ferner habe ich in den Spalten 6 und 9 die Quotienten der einzelnen Werte von κ , dividiert durch den zugehörigen Wert von κ_0 , zusammengestellt. Sie zeigen, dass das nach Holborn und Henning berechnete κ auf dem Gebiete der Zahlentafel auch verhältnismässig rascher abnimmt, als das von Stevens angegebene. Bis 1000°C. beträgt die Abnahme im ersten Falle 5,67 v. H. des Wertes bei 0° , im letzten nur 4,33 v. H.

¹⁾ Verhandlgn. d. deutsch. physik. Ges. 1901, S. 54. — Ann. d. Physik, 1902, Bd. 7, S. 285—320.

Nun hat aber Kalähne¹⁾ die Versuche von Stevens nachgeprüft und dabei gefunden, dass das von Stevens zur Messung der Temperaturen benutzte Thermoelement unrichtig geeicht war, und zwar in dem Sinne, dass α mit den unmittelbaren Ablesungen berechnet zu klein ausfallen musste. Kalähne hat dann die Versuche in etwas abgeänderter Anordnung, aber mit einem genauer geeichten Thermoelement wiederholt und hat „bis 450° jedenfalls keine Verkleinerung von α bemerkt“. Weiterhin nimmt α etwas ab, „in Anbetracht der Schwierigkeiten, welche die Messungen bieten, kann aber diese Abweichung wohl noch auf Beobachtungsfehlern beruhen“. Doch gibt Kalähne zu, dass α bei 900° auf etwa 1,39 abgenommen haben könne.

Neuerdings hat Buckendahl²⁾ die gleiche Untersuchung für Stickstoff durchgeführt, mit 960° als höchster Temperatur. Er findet zwischen 0° und 960° eine Abnahme von α um nur 0,56 v. H., das ist rund 1/10 der Abnahme nach Spalte 6 der Zahlentafel.

Aus Versuchen über Schallgeschwindigkeit, die von Wüllner, von Blaikley und von Violle und Vauthier angestellt worden waren, berechnet Leduc³⁾ für trockene Luft den Wert von α bei 0° zu 1,4040, bei 100° zu 1,4031. Der Quotient des letzten Wertes durch den ersten ist 0,99936, so dass sich α auf diesem Gebiete verhältnismässig weniger ändern würde, als nach Stevens, nämlich nur etwa halb so stark. Gegenüber den Werten nach Holborn und Henning würde diese Änderung sogar nur etwa 1/16 betragen.

Abgesehen von den weniger sicheren Versuchen von Stevens haben also alle übrigen eine nur sehr geringe, aber, wie es scheint, beschleunigte Abnahme von α mit wachsender Temperatur ergeben. Wenn dem gegenüber aus den Versuchen von Holborn und Henning für α ein auffallend hoher Anfangswert und dann eine raschere und verzögerte Abnahme folgt, so führt das doch auf die Vermutung, dass bei diesen Versuchen eine noch nicht beachtete Fehlerquelle mit im Spiele gewesen sein muss. Allerdings bin ich nicht in der Lage, anzugeben, wo diese etwa zu suchen wäre.

Immerhin deuten aber alle Versuche übereinstimmend auf eine gewisse, wenn auch kleine Abnahme von α mit steigender Temperatur hin. Eine solche Abnahme kann nun nur durch eine gleichzeitige Zunahme der spezifischen Wärmen veranlasst werden. Wenn diese sich aber ändern, so gelten die üblichen Gleichungen über das Ver-

¹⁾ Ann. d. Physik, 1903, Bd. 11, S. 225—256.

²⁾ Beiblätter, 1907, Bd. 31, S. 587, Nr. 16.

³⁾ C. R. 1898, Bd. 127, S. 659—662.

halten der vollkommenen Gase gar nicht mehr, und ich will daher einmal untersuchen, welche andern dann an ihre Stelle treten müssten.

Dabei benutze ich die Zustandsgleichung zunächst auch in der einfachen Gestalt der Glchg. (1), so dass die beiden partiellen Derivierten der Temperatur werden würden:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{v}{R}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{p}{R}. \quad (19) \quad (20)$$

Für die spezifischen Wärmen nehme ich in erster Annäherung nur ein lineares Wachsen mit der Temperatur an, wie in den Glchgn. (3) und (17). Um aber in den weiteren Formeln nur eine Art von Temperaturen zu erhalten, führe ich gleich die absolute Temperatur ein. Dadurch verkleinern sich die konstanten Glieder zwar, sie bleiben aber bei den dortigen, in dieser Richtung ungünstigeren Zahlenwerten doch positiv, und daher folgen für die beiden spezifischen Wärmen Ausdrücke von der Form:

$$c_p = a + \varepsilon T, \quad c_v = b + \varepsilon T. \quad (21) \quad (22)$$

Die beiden Konstanten a und b müssen dabei noch der Bedingung der Glchg. (16) genügen.

Bei den weiteren Entwicklungen benütze ich die in der technischen Literatur üblichen Bezeichnungen und allgemeinen Gleichungen der Thermodynamik, wie sie sich z. B. bei Grashof, Theoretische Maschinenlehre, Bd. I, Seite 91 bis 97, zusammengestellt finden. Zunächst ergeben sich die beiden mit X und Y bezeichneten Funktionen von p und v nach den obigen Gleichungen (19) bis (22) zu:

$$X \equiv \frac{c_v}{A} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = (b + \varepsilon T) \frac{v}{AR} = \left(b + \frac{\varepsilon}{R} pv\right) \frac{v}{AR}, \quad (23)$$

$$Y \equiv \frac{c_p}{A} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = (a + \varepsilon T) \frac{p}{AR} = \left(a + \frac{\varepsilon}{R} pv\right) \frac{p}{AR}. \quad (24)$$

Mit dem letzten Wert und mit Glchg. (16) bestimmt sich jetzt die Funktion $Z \equiv Y - p$ zu:

$$Z = (a + \varepsilon T - AR) \frac{p}{AR} = (b + \varepsilon T) \frac{p}{AR}. \quad (25)$$

X und Z sind die beiden partiellen Derivierten der inneren Arbeit U nach Druck und spezifischem Volumen, $dU = Xdp + Zdv$. Setzt man sie aus Glchg. (23) und (25) ein und berücksichtigt man noch die Zustandsgleichung, so erhält man zunächst:

$$dU = \frac{b + \varepsilon T}{AR} (v dp + p dv) = \frac{b + \varepsilon T}{AR} d(pv) = \frac{b + \varepsilon T}{A} dT, \quad (26)$$

und daraus durch Integration U selbst zu:

$$U = \frac{1}{A} (bT + \frac{1}{2} \varepsilon T^2) + U_0. \quad (27)$$

Wäre in den Glchgn. (21) und (22) statt εT irgend eine andere Funktion $\varphi(T)$ eingeführt worden, so hätte das zweite Glied in der Klammer der Glchg. (27) die Gestalt $\int \varphi(T) dT$ angenommen, U wäre aber doch von der Temperatur allein abhängig geblieben. Diese Eigenschaft erscheint daher nur als Folge der einfachen Gestalt der benutzten Zustandsgleichung.

Die verschiedenen Formen der Gleichung für die mitzuteilende Wärmemenge nehmen hier die Gestalt an:

$$dQ = A (dU + p dv) = (b + \varepsilon T) dT + A p dv, \quad (28)$$

$$dQ = A (X dp + Y dv) = \frac{1}{R} (b v dp + a p dv) + \frac{\varepsilon}{R^2} p v d(pv), \quad (29)$$

$$dQ = c_v \left(dT + \frac{T}{X} dv \right) = (b + \varepsilon T) dT + A R T \frac{dv}{v}, \quad (30)$$

$$dQ = c_p \left(dT - \frac{T}{Y} dp \right) = (a + \varepsilon T) dT - A R T \frac{dp}{p}. \quad (31)$$

Es wäre auch möglich, den Quotienten $c_p/c_v = \kappa$ in die Gleichungen einzuführen, doch würde das nichts nützen, weil dieses κ in für Integrationen unbequemer Weise von der Temperatur abhängig wäre.

Die verschiedenen Zustandsänderungen will ich nur so weit behandeln, als sich für die veränderlichen spezifischen Wärmen von den sonstigen abweichende Formeln ergeben.

Für konstanten Druck und konstantes Volumen ändern sich nur die Ausdrücke für die mitzuteilenden Wärmemengen, und zwar werden diese hier, nach Glchg. (31) und (30):

$$dQ_p = (a + \varepsilon T) dT, \quad dQ_v = (b + \varepsilon T) dT. \quad (32) \quad (33)$$

Integriert man sie von einem Anfangszustand $_1$ bis zu einem Endzustand $_2$, so erhält man:

$$Q_p = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \varepsilon (T_2^2 - T_1^2) = (T_2 - T_1) \left[a + \varepsilon \frac{T_1 + T_2}{2} \right]. \quad (34)$$

Für Q_v tritt nur b an die Stelle von a . In der letzten Form dieses Ausdruckes ist die mittlere Temperatur zwischen T_1 und T_2 enthalten, die eckige Klammer bedeutet daher den Mittelwert der zugehörigen spezifischen Wärme zwischen den beiden Grenztemperaturen.

Für die isothermische Kurve bleiben die alten Formeln un­geändert gültig, weil in ihnen die beiden spezifischen Wärmen gar nicht auftreten. Die isodynamische Kurve fällt hier ebenfalls mit der isothermischen zusammen.

Anders steht es mit der Adiabate. Um diese Kurve zu unter­suchen, erscheint es zweckmässig, von der Änderung der Entropie $dS = dQ/T$ auszugehen. Für diese Grösse folgt zunächst durch Division der drei Gleichungen (29) bis (31) für dQ mit T oder $p v/R$:

$$\begin{aligned} dS &= b \frac{dp}{p} + a \frac{dv}{v} + \varepsilon \frac{d(pv)}{R} = \left(\frac{b}{T} + \varepsilon \right) dT + AR \frac{dv}{v} \\ &= \left(\frac{a}{T} + \varepsilon \right) dT - AR \frac{dp}{p}. \end{aligned} \quad (35)$$

Integriert man, zieht man zusammen und ersetzt man AR nach Gchg. (16) durch $a - b$, so erhält man schliesslich für die Entropie die drei Ausdrücke:

$$S = \lg(p^b v^a) + \varepsilon \frac{pv}{R} + S_0, \quad (36)$$

$$S = \lg(T^b v^{a-b}) + \varepsilon T + S_0, \quad (37)$$

$$S = \lg(T^a p^{-(a-b)}) + \varepsilon T + S_0. \quad (38)$$

Die Gleichung der Adiabate in der Form $f(p, v) = 0$ folgt nun aus Gchg. (36) zu:

$$\lg(p^b v^a) + \varepsilon \frac{pv}{R} = \text{const.} \quad (39)$$

Sie wird also hier für beide Zustandsgrössen p und v transzendent, so dass sie für gewöhnliche Rechnungen gar nicht benutzt werden kann. Dagegen ergeben die Gchgn. (37) und (38) brauchbare Ausdrücke, nämlich:

$$\lg(T^b v^{a-b}) + \varepsilon T = \text{const.} \quad (40)$$

$$\lg(T^a p^{-(a-b)}) + \varepsilon T = \text{const.} \quad (41)$$

Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich v und p in Funktion von T unmittelbar berechnen, so dass beide zusammen auch die Doppelgleichung der Adiabate in p und v bilden würden, mit der Temperatur als Urvariablen. Wäre man dagegen genötigt, von einer der beiden anderen Grössen p oder v als Urvariablen auszu­gehen, so hätte man auch ein umständliches Probieren nötig.

Die äussere Arbeit W_S auf der Adiabate lässt sich dagegen leicht aus Gchg. (28) berechnen. Setzt man darin $dQ = 0$, so folgt:

$$A dW_S = A p dv = - (b + \varepsilon T) dT. \quad (42)$$

Die rechte Seite ist dem Zahlenwerte nach gleich der rechten Seite der Gleichg. (33), nur hat sie das entgegengesetzte Vorzeichen, weil der Wärmewert der äusseren Arbeit auf der Adiabate gleich ist der Wärmemenge, die bei konstantem Volumen für die gleiche Temperaturabnahme entzogen werden müsste. Die Integration liefert:

$$A W_S = - Q_v = (T_1 - T_2) \left[b + \varepsilon \frac{T_1 + T_2}{2} \right]. \quad (43)$$

Ausser den bis jetzt besprochenen Zustandsänderungen wird bei den vollkommenen Gasen sonst noch oft die polytropische benutzt, bei der die spezifische Wärme konstant bleibt, aber jeden beliebigen Zahlenwert besitzen kann. Will man hier bei den veränderlichen Werten von c_p und c_v ähnliche Verallgemeinerungen erhalten, wie dort, so muss man

$$dQ = (c + \varepsilon T) dT \quad (44)$$

annehmen, wobei c eine beliebige, im allgemeinen von a und b verschiedene Konstante bedeutet. Dividiert man die Gleichung mit T , so erhält man für die Änderung der Entropie auf dieser Kurve:

$$dS_c = \frac{dQ}{T} = \left(\frac{c}{T} + \varepsilon \right) dT = \left(\frac{cR}{pv} + \varepsilon \right) \frac{d(pv)}{R}. \quad (45)$$

Setzt man diesen Wert gleich den allgemeinen Werten von dS aus Gleichg. (35), so fallen in den einzelnen Gleichungen die mit ε multiplizierten Glieder weg und es bleiben folgende drei Beziehungen übrig:

$$b \frac{dp}{p} + a \frac{dv}{v} - c \frac{d(pv)}{pv} = d \lg n (p^{b-c} v^{a-c}) = 0, \quad (46)$$

$$(b-c) \frac{dT}{T} + (a-b) \frac{dv}{v} = d \lg n (T^{b-c} v^{a-b}) = 0, \quad (47)$$

$$(a-c) \frac{dT}{T} - (a-b) \frac{dp}{p} = d \lg n (T^{a-c} p^{-(a-b)}) = 0. \quad (48)$$

Dividiert man nun je mit dem ersten Exponenten unter dem $\lg n$ weg und bezeichnet man kurz:

$$\frac{a-c}{b-c} = \lambda, \quad (49)$$

so werden zunächst die andern Exponenten:

$$\frac{a-b}{b-c} = \lambda - 1 \quad \text{und} \quad \frac{a-b}{a-c} = \frac{\lambda - 1}{\lambda}, \quad (50) \quad (51)$$

und damit folgen aus den Gleichg. (46) bis (48) für diese polytropische Kurve die Beziehungen:

$$p v^\lambda = \text{const.}, \quad T v^{\lambda-1} = \text{const.}, \quad T p^{-\frac{\lambda-1}{\lambda}} = \text{const.} \quad (52) (53) (54)$$

Gleichg. (52) zeigt, dass die Annahme der Gleichg. (44) auf die gleiche Gestalt der Kurve führt, wie sonst; auch der Zusammenhang zwischen T einer- und v oder p andererseits bleibt der alte. Daher gelten auch die dortigen Ausdrücke für die äussere Arbeit. Nur die Wärmemitteilung berechnet sich anders. Sie wird nach Gleichg. (44), wenn man noch c nach Gleichg. (49) durch λ ausdrückt:

$$Q_\lambda = (T_2 - T_1) \left[\frac{\lambda b - a}{\lambda - 1} + \varepsilon \frac{T_1 + T_2}{2} \right]. \quad (55)$$

Von den vorher besprochenen Kurven gehen als Sonderfälle aus dieser polytropischen herzuleiten: Die Kurve konstanten Druckes für $c = a$ mit $\lambda = 0$, die Kurve konstanten Volumens für $c = b$ mit $\lambda = \infty$ und von der isothermischen und isodynamischen Kurve wenigstens die Gleichung für $\lambda = 1$ mit $c = \infty$, während die Ausdrücke für die äussere Arbeit und die Wärmemitteilung dafür unbestimmte Formen annehmen. Die Adiabate erscheint dagegen nicht als Sonderfall.

Man hätte aber von der sonstigen Polytrope auch die Forderung der Konstanz der zugehörigen spezifischen Wärme mit herübernehmen und verlangen können:

$$dQ = c dT. \quad (56)$$

Dividiert man jetzt wieder mit T , so erhält man für die Änderung der Entropie:

$$dS = c \frac{dT}{T} = c \left(\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} \right). \quad (57)$$

Setzt man diese Werte in die mehrfache Gleichung (35) ein und formt dann um, wie früher, so findet man für den Zusammenhang der Zustandsgrössen die drei Ausdrücke:

$$\lg n (p^{b-c} v^{a-c}) + \varepsilon \frac{pv}{R} = \text{const.} \quad (58)$$

$$\lg n (T^{b-c} v^{a-b}) + \varepsilon T = \text{const.} \quad (59)$$

$$\lg n (T^{a-c} p^{-(a-b)}) + \varepsilon T = \text{const.} \quad (60)$$

Diese Gleichungen sind wesentlich gleich gebaut, wie bei der Adiabate, nur treten in den Exponenten an die Stelle der einfachen Grössen a und b die Differenzen $a - c$ und $b - c$. Dasselbe gilt dann auch von der äusseren Arbeit, die man erhält, wenn man in Gleichg. (43) b durch $b - c$ ersetzt. Die Benutzung dieser Kurve würde also gleich umständliche Rechnungen erfordern, wie die der Adiabate.

Als besondere Fälle dieser Polytrope lassen sich nur herleiten: die Adiabate für $c = 0$ und von der Isotherme die Gleichung für $c = \infty$, während die Ausdrücke für die äussere Arbeit und die Wärmemitteilung auch hier unbestimmte Formen annehmen.

Die bis jetzt besprochenen Versuche über die spezifischen Wärmen und ihren Quotienten haben nur eine Abhängigkeit dieser Grössen von der Temperatur berücksichtigt. Nun hat aber Lussana auch eine Zunahme von c_p mit dem Drucke beobachtet.¹⁾ Er hat aus seinen Versuchen zuerst einen linearen, später einen quadratischen Zusammenhang $c_p = f(p)$ hergeleitet, führt dabei aber die Temperatur nicht mit ein. Begnügt man sich in erster Annäherung mit einem linearen Ausdrucke, so kann man setzen:

$$c_p = A(\alpha + \beta p). \quad (61)$$

α und β sind Konstanten; den Faktor A habe ich hinzugefügt, um die weiteren Gleichungen teilweise etwas bequemer schreiben zu können.

Eine von p abhängige spezifische Wärme c_p steht aber nicht mehr im Einklange mit der einfachen Zustandsgleichung $pv = RT$, und es muss daher zunächst eine neue solche Gleichung aufgesucht werden. Zu diesem Zwecke folgt aus Gleichg. (61)

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = A\beta, \quad (62)$$

das in Gleichg. (4) eingesetzt gibt:

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{\beta}{T}. \quad (63)$$

Integriert man diesen Ausdruck zweimal partiell nach T , so erhält man die gesuchte Zustandsgleichung, welche der Bedingung (61) entspricht, in der allgemeinen Gestalt:

$$v = -\beta T(\lg T - 1) + T\varphi(p) + \psi(p). \quad (64)$$

$\varphi(p)$ und $\psi(p)$ sind die beiden Integrationskonstanten, die im vorliegenden Falle beide Funktionen des Druckes sein können. Ihre Gestalt müsste aus Versuchen bestimmt werden. $\psi(p)$ im Besonderen stellt ein Volumen dar; es wäre das Molekularvolumen der sonstigen allgemeinen Zustandsgleichungen, das also hier höchstens vom Druck abhängen könnte. Um aber weiterhin möglichst einfache Ausdrücke zu erhalten, will ich annehmen, es sei zulässig,

$$\psi(p) = \text{const.} = 0 \quad (65)$$

¹⁾ Nuovo Cimento, (3), 36, S. 134, 1894 — (4), 1, S. 327, 1895 u. (4), 7, S. 374, 1898.

zu setzen. Die andere Integrationskonstante $\varphi(p)$ dagegen muss als Funktion von p eingeführt werden, damit der Druck überhaupt in der Zustandsgleichung auftritt. Will man auch das Produkt $p v$ in die Gleichung hinein bekommen und diese doch noch in möglichst einfacher Gestalt erhalten, so muss man

$$\varphi(p) = \frac{R}{p} \quad (66)$$

eingeführen, wo R eine Konstante bezeichnet. Das gibt als Zustandsgleichung:

$$p v = [R - \beta p (\lg T - 1)] T. \quad (67)$$

Mit diesen Annahmen berechnet sich nach Gleichg. (6) die spezifische Wärme bei konstantem Volumen zunächst zu:

$$c_v = A \left(\alpha + \beta p - \frac{(R - \beta p \lg T)^2}{R} \right), \quad (68)$$

oder, wenn p nach Gleichg. (67) eliminiert wird, zu:

$$c_v = A \left(\alpha + R \frac{3 \beta T v - v^2 + \beta^2 T^2 (\lg T - 2)}{[v + \beta T (\lg T - 1)]^2} \right). \quad (69)$$

Dieser Ausdruck für c_v ist so gebaut, dass die Wärmemenge, welche bei konstantem Volumen für eine endliche Temperaturerhöhung mitgeteilt werden muss, gar nicht geschlossen dargestellt werden kann. Ausserdem ist die Zustandsgleichung nach T transzendent, so dass diese Grösse nicht zu eliminieren geht. Daher ist es auch unmöglich, Arbeiten und Wärmemitteilungen durch den Druck und das spezifische Volumen darzustellen. Ich unterlasse daher eine weitere Formelentwicklung.

Wollte man in Gleichg. (61) für c_p gleichzeitig in erster Annäherung eine lineare Zunahme mit der Temperatur einführen, so könnte man das dadurch erreichen, dass man in der Klammer noch ein drittes additives Glied, z. B. εT , hinzufügt. Dadurch würde sich die partielle Derivierte $(\partial c_p / \partial p)_T$ der Gleichg. (62) nicht ändern, und man erhielte daher auch die vorige Zustandsgleichung (64) oder (67). Dagegen käme in den Ausdrücken der Gleichg. (68) und (69) für c_v in der Hauptklammer noch εT als additives Glied hinzu.

Man kann aber eine lineare Zunahme mit der Temperatur auch dadurch in Gleichg. (61) hineinbringen, dass man in dem Gliede mit p noch eine lineare Temperaturfunktion als Faktor hinzufügt. Gleichzeitig kann man p durch eine lineare, zweigliedrige Funktion von p ersetzen. Dabei muss man mindestens den einen dieser Faktoren zweigliedrig annehmen, damit p und T verschieden grossen Einfluss

auf c_p erhalten. Die weiteren Gleichungen werden einfacher, wenn man T als eingliedrigen Faktor einführt und setzt:

$$c_p = A [\alpha + 2 \beta (p - p_0) T]. \quad (70)$$

Hieraus folgt zunächst:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = 2 A \beta T, \quad (71)$$

und daher weiter nach Gleich. (4):

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p = -2 \beta. \quad (72)$$

Integriert man diese Gleichung zweimal partiell nach T und bezeichnet man die Integrationskonstanten wie in Gleich. (64), so erhält man die zugehörige Zustandsgleichung in der allgemeinen Gestalt:

$$v = -\beta T^2 + T \varphi(p) + \psi(p). \quad (73)$$

Macht man weiter über $\psi(p)$ und $\varphi(p)$ die gleichen Annahmen, wie vorhin in den Gleichn. (65) und (66), so wird die Zustandsgleichung in möglichst einfacher Gestalt

$$p v = (R - \beta p T) T. \quad (74)$$

Diese Gleichung ist nach T nicht mehr transzendent, sie gestattet also, $T = f(p, v)$ auszudrücken, aber doch nur mit einer für die weiteren Rechnungen unbequemen Quadratwurzel. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen berechnet sich nach Gleich. (6) mit (74) zu:

$$c_v = A \left[\alpha + 2 \beta (p - p_0) T - \frac{(R - 2 \beta p T)^2}{R} \right], \quad (75)$$

oder, wenn man p nach Gleich. (74) durch T und v ausdrückt, zu:

$$c_v = A \left[\alpha + 2 \beta T \left(\frac{R T}{v + \beta T^2} - p_0 \right) - R \left(\frac{v - \beta T^2}{v + \beta T^2} \right)^2 \right]. \quad (76)$$

Dieser Wert von c_v enthält nur ganze und rationale gebrochene Funktionen von T . Daher ginge hier die Wärmemittelung bei konstantem Volumen für eine endliche Temperaturzunahme geschlossen darzustellen; die Integration würde aber doch auf transzendente Ausdrücke führen. Auch die übrigen Formeln zur Beurteilung der Vorgänge an Gasen würden unter der letzten Annahme recht verwickelt ausfallen, so dass ich auf deren Entwicklung verzichte, und das um

so mehr, als die Zulässigkeit einer Zustandsgleichung von der Gestalt der Glchg. (74) noch gar nicht durch Versuche nachgewiesen ist.

Die letzten beiden Zustandsgleichungen (67) und (74) lassen sich noch in der gemeinschaftlichen Form schreiben:

$$p v = (R - p \Theta) T, \quad (77)$$

wobei Θ im ersten Falle $= \beta (\lg n T - 1)$ wäre, im zweiten $= \beta T$. Nun wird $\lg n T$ nur für Temperaturen unter $e = 2,7183^\circ$ abs. kleiner als die Einheit, also für Temperaturen, die weit unter der kritischen aller Gase liegen, mit Ausnahme etwa des Heliums. Für solche Temperaturen würden aber jedenfalls andere, noch verwickeltere Gleichungen gelten. Daher würde auf dem ganzen Anwendungsgebiete der Glchg. (77) die Funktion Θ positiv bleiben. Ausserdem würde sie mit steigender Temperatur zunehmen. Die Gleichung lässt sich nun noch in der Form schreiben:

$$p(v + \Theta T) = R T, \quad (78)$$

und in dieser Form tritt ΘT als Kovolumen mit positivem Vorzeichen auf. Die Gleichung würde also auch durch negative Volume befriedigt werden, und daraus folgt, dass sie nur ein beschränktes Geltungsgebiet besitzen könnte: man dürfte sie nur für sehr grosse Volume benutzen. Diese Eigenschaft teilt sie übrigens mit einigen der Zustandsgleichungen, die für überhitzten Wasserdampf aufgestellt worden sind, z. B. der von Zeuner und der von Tumlirz.

Die zuletzt entwickelte Zustandsgleichung lässt in der Gestalt (77) noch eine Eigenschaft erkennen, die aus einem andern Grunde auffällig erscheinen könnte: der Faktor von T auf der rechten Seite nimmt mit wachsender Temperatur ab. Nun sind alle bisher auf das Verhalten der spezifischen Wärmen untersuchten Gase zweiatomige gewesen, und da lag es nahe, eine Zunahme von c_p und c_v mit steigender Temperatur als Folge namentlich von einer fortschreitenden Dissoziation anzusehen. Ein in Dissoziation begriffenes Gas ist aber kein homogener Körper mehr, sondern ein Gemenge von mehratomigen Molekeln und von dissoziierten Atomen. Gilt nun auch für jeden Bestandteil genügend genau die Zustandsgleichung $p v = R T$, so hat doch jeder eine andere Konstante, bei zweiatomigen Gasen die Molekeln R , die Atome dagegen $2 R$. Sind dabei von $1 \text{ kg } x \text{ kg}$ dissoziiert, $(1 - x) \text{ kg}$ noch ursprüngliche Molekeln, so würde das Gemenge als Konstante der Zustandsgleichung erhalten:

$$R_g = (1 - x) R + x 2 R = (1 + x) R. \quad (79)$$

x ist eine Funktion der Temperatur, deren nähere Berechnung ich früher einmal versucht habe.¹⁾ Nimmt man in erster Annäherung für verhältnismässig niedrige Temperaturen einen linearen Zusammenhang an, setzt man also:

$$x = \varepsilon T, \quad (80)$$

so erhält man als Zustandsgleichung:

$$p v = (1 + \varepsilon T) R T. \quad (81)$$

Hier würde also, umgekehrt wie in Gleichg. (77), der Faktor von T gleichzeitig mit der Temperatur wachsen. Berechnet man dann mit dieser Zustandsgleichung die spezifischen Wärmen nach den Gleichn. (4) bis (6), so erhält man:

$$c_p = -2 \varepsilon A R T \lg n p + \varphi(T), \quad (82)$$

$$c_v = 2 \varepsilon A R T \lg n v + \psi(T), \quad (83)$$

$$c_p - c_v = A R \frac{(1 + 2 \varepsilon T)^2}{1 + \varepsilon T}. \quad (84)$$

Aus diesen Gleichungen folgt noch als Bedingung für die beiden Temperaturfunktionen $\varphi(T)$ und $\psi(T)$:

$$\varphi(T) - \psi(T) = 2 \varepsilon A R T \lg n (p v) + A R \frac{(1 + 2 \varepsilon T)^2}{1 + \varepsilon T}. \quad (85)$$

Die Zustandsgleichung (81) führt also auf eine Abnahme von c_p mit wachsendem Drucke, während die Versuche auf ein umgekehrtes Verhalten hindeuten. Hieraus wird man schliessen müssen, dass der Verlauf der spezifischen Wärmen doch nicht ausschliesslich, ja sogar nicht einmal hauptsächlich durch die Dissoziation bestimmt wird, dass vielmehr andere Einflüsse ausschlaggebend sind. Und das würde die schon von andern Seiten ausgesprochene Anschauung unterstützen, dass durch die zunehmende Erwärmung eine Auflockerung der Molekeln veranlasst wird, durch welche der gegenseitige mittlere Abstand der Atome in den Molekeln wächst. Die mittlere Gleichgewichtslage zweier Atome wird nun in der Entfernung zu suchen sein, in der sich die gegenseitigen anziehenden und abstossenden Kräfte gerade das Gleichgewicht halten. Da man aber kaum eine Abhängigkeit der anziehenden Kräfte von der Temperatur wird annehmen dürfen, so müssten die abstossenden Kräfte mit der Temperatur wachsen. Und das liesse sich wohl am einfachsten dadurch erklären, dass sich die Atome selbst mit steigender Temperatur ebenfalls ausdehnen und sich

¹⁾ Diese Vierteljahrsschrift, 1900, S. 137.

daher nicht mehr so weit nähern können, wie vorher. Sie würden dann als Aggregate noch kleinerer Urbestandteile diese Eigenschaft der Ausdehnbarkeit mit allen übrigen Körpern gemein haben.

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, dass jede Annahme über eine Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen der Gase immer auf verwickeltere Gleichungen führt. Wenn einmal eine solche Veränderlichkeit durch verschiedene, unter sich genügend übereinstimmende Versuche hinreichend sicher festgestellt sein wird, so wird man natürlich zu den zugehörigen verwickelteren Gleichungen übergehen müssen. Allerdings wird es dabei wahrscheinlich nötig werden, wie das für Kohlensäure schon geschehen ist, zu vorausberechneten Hilfstabellen zu greifen.

Einstweilen stimmen aber die vorhandenen Versuchsergebnisse dazu unter sich noch nicht genügend überein, und es erscheint daher auch noch nicht an der Zeit, die bisher üblichen einfachen Formeln zu verlassen. Man wird also auch noch weiterhin mit der Zustandsgleichung $p v = R T$ rechnen und die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen je als konstant ansehen dürfen.
