

Technische
Thermodynamik

von

W. Schüle

Zweite Auflage

Zweiter Band

Technische Thermodynamik

Von

Prof. Dipl.-Ing. W. Schüle

Zweite, erweiterte Auflage der „Technischen Wärmemechanik“

Zweiter Band: Höhere Thermodynamik
mit Einschluß der chemischen Zustandsänderungen,
nebst ausgewählten Abschnitten aus dem Gesamtgebiet
der technischen Anwendungen

Mit 155 Textfiguren und 3 Tafeln



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1914

ISBN 978-3-662-35425-4
DOI 10.1007/978-3-662-36253-2

ISBN 978-3-662-36253-2 (eBook)

Copyright Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1914.
Ursprünglich erschienen bei Verlag von Julius Springer 1914
Softcover reprint of the hardcover 2nd edition 1914

Vorwort.

Der vorliegende II. Band ist in 4 Hauptabschnitte eingeteilt. Der I. Abschnitt bildet die Fortsetzung des letzten Teiles des I. Bandes, in dem die allgemeinen, für alle Arten von Körpern gültigen Grundlehren der Thermodynamik behandelt wurden.

Einleitend wird in den ersten Kapiteln die Bedeutung der verschiedenen Differentiale und Differentialquotienten der Zustandsgrößen mit Hilfe der Zustandsflächen auseinandergesetzt. Als dann werden die schon von Clausius aufgestellten Beziehungen zwischen den einfachen Zustandsgrößen p , v , T einerseits und der inneren Energie, dem Wärmeinhalt, der Entropie, der zu- oder abgeleiteten Wärmemenge und den spezifischen Wärmen c_p und c_v andererseits entwickelt.

Die Lehre von den spezifischen Wärmen der überhitzten Dämpfe wurde den neueren Erkenntnissen entsprechend ergänzt, und die von Nernst angebahnten grundlegenden Versuche über die spezifischen Wärmen der festen Körper und der Gase bei sehr tiefen Temperaturen in einem besonderen Kapitel behandelt.

Die Anwendung der allgemeinen Gleichungen wird an Sonderfällen erörtert. Unter anderem wird der wahre Wert des Exponenten der adiabatischen Druckvolumenkurve $p \cdot v^m = \text{konst.}$ des überhitzten Wasserdampfs für verschiedene Dampfzustände, insbesondere auch an der Sättigungsgrenze ermittelt.

Eine ausführliche Behandlung wurde ferner den für die Verflüssigung der beständigen Gase so wichtigen Drosselungserscheinungen zuteil. Es war nötig, diesem Gegenstand verhältnismäßig viel Platz einzuräumen, weil sonst eine einigermaßen ins einzelne gehende Theorie der Luftverflüssigung, wie sie im letzten Hauptabschnitt versucht wird, ausgeschlossen erschien. Hier ist die Gelegenheit, wo sich die van der Waals'sche Zustandsgleichung, die in der Physik und Physikalischen Chemie ein weit größeres Ansehen genießt als in der Technik, als ein ebenso unentbehrliches wie ausgezeichnetes Hilfsmittel erweist.

Der II. Hauptabschnitt enthält die allgemeinen Lehren über die gesättigten Dämpfe, soweit sie nicht schon im I. Band behandelt sind. Besonders für die Übergänge aus dem Gaszustand in den

dampfförmigen und flüssigen Zustand und für die neuerdings auch technisch wichtig gewordenen Erscheinungen der Unterkühlung des Dampfes und des Siedeverzugs der Flüssigkeiten erweist sich wieder die van der Waalssche Gleichung als brauchbare Führerin. Man darf von ihr nur das nicht verlangen, was sie ebensowenig wie irgendeine andere Zustandsgleichung leisten kann, nämlich eine quantitativ genaue Übereinstimmung für alle verschiedenen Stoffe im ganzen Zustandsgebiet. An der Sättigungsgrenze, wo die größten Abweichungen auftreten, versagt ja auch das weit allgemeinere Gesetz der korrespondierenden Zustände am meisten.

Um weiter den Weg zu bahnen für die in späteren Abschnitten folgende Behandlung der neuesten Ergebnisse der chemischen Thermodynamik, war es nötig, auch die Beziehungen zwischen den Verdampfungswärmen und den spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf zu entwickeln. Ihre allgemeinste Form wird durch die Plancksche Gleichung dargestellt, die in neuerer Zeit durch ihre Verwendung zur Berechnung der spezifischen Wärme des überhitzten Dampfes an der Sättigungsgrenze bekannter geworden ist. In ihrer vereinfachten Form, die zuerst entwickelt wird, spielt sie in den thermodynamischen Darlegungen der physikalischen Chemie längst eine bedeutsame Rolle, und sie ist insbesondere für das Verständnis und die Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems unerlässlich. Das gleiche gilt von der sogenannten „Dampfdruckkonstanten“, die von Nernst geradezu als „Chemische Konstante“ bezeichnet wird. Die Ermittlung dieser Konstanten bildet den Schluß des II. Hauptabschnitts.

Die Thermodynamik der chemischen Reaktionen bildet den Gegenstand des III. Hauptabschnitts, in dem zunächst die unter dem Namen der Thermochemie bekannten Anwendungen des Energiegesetzes auf chemische Vorgänge entwickelt und an technisch wichtigen Beispielen erläutert werden. Nach dem Satz von der „Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur“, der für die späteren Entwicklungen von größter Bedeutung ist, folgt der Übergang zur Anwendung des II. Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Reaktionen. Wer die Verwandlung der in den Brennstoffen enthaltenen chemischen Energie nur vom Standpunkt des Carnot-Clausiussehen Prinzips kennt, auf Grund dessen die Verwandlung von Wärme in Arbeit nur nach Maßgabe des verfügbaren Temperaturgefälles möglich ist, wie soll der die Behauptung der Physikalischen Chemie verstehen, daß sich z. B. der Heizwert des Kohlenstoffs schon bei gewöhnlichen Temperaturen grundsätzlich vollständig in mechanische Arbeit umsetzen läßt? Wie soll er es mit diesem Prinzip vereinbaren, daß ein ähnlicher Umsetzungsgrad

für Wasserstoff und Kohlenoxyd möglich ist, jedoch nicht bei hohen Temperaturen, sondern bei gewöhnlicher oder tieferer Temperatur? In der Tat darf die Umwandlungsfähigkeit der chemischen Energie keineswegs mit der Umwandlung der Wärmeenergie in mechanische Arbeit gleichgestellt werden. Soll nun der II. Hauptsatz auch auf chemische Prozesse anwendbar sein, so muß er eine gegenüber dem Carnot-Clausius'schen Prinzip erweiterte Fassung erhalten. Man kann wohl diesem Satz, wie es heute üblich ist, von vornherein einen solchen Inhalt geben, daß er auch die chemischen Vorgänge umfaßt. So besteht nach Planck der Kern des II. Hauptsatzes darin, „daß es in der Natur gewisse Prozesse gibt, die durch keinen in der Natur möglichen Vorgang vollständig rückgängig gemacht werden können“ und seine mathematische Formulierung darin, daß die Zunahme der Entropie das Kennzeichen und Maß dieser „Irreversibilität“ (Nichtumkehrbarkeit) ist. Oder man gibt dem Perpetuum mobile zweiter Art, das man mit dem II. Hauptsatz ausschließt, von vornherein die nötige allgemeine Definition.

Verfasser hat es vorgezogen, die Erweiterung erst da anzubringen, wo sie gebraucht wird und ihren Ursprung hat, nämlich bei den chemischen Reaktionen.

Bei der Anwendung des II. Hauptsatzes auf chemische Vorgänge kann man zwischen zwei Verfahren wählen, die inhaltlich gleich, aber der Form nach sehr verschieden sind. Das erste, anschauliche Verfahren ist das, daß man umkehrbare Kreisprozesse ersinnt, nach denen die stets isothermisch gedachten Reaktionen verlaufen können. Als grundlegende Funktion für die mathematische Behandlung ergibt sich dabei die maximale Arbeitsfähigkeit oder freie Energie der Reaktion. Dieser Wert ist an sich schon von großem technischem Interesse und er kann in sehr anschaulicher Weise hergeleitet werden. Der zweite Weg ist die Einführung des Entropiebegriffs und die rein mathematische Operation mit dieser Größe.

Obwohl nun in der heutigen technischen Thermodynamik die Entropie zu einem vertrauten Werkzeug des Ingenieurs geworden ist, so konnte es doch für den Verfasser keine Frage sein, daß bei der Darstellung der rein chemischen Vorgänge dem ersten Weg, nach Helmholtz, van't Hoff und Nernst, im Interesse des leichteren Verständnisses und der Anschaulichkeit der Vorzug zu geben sei. In der Tat kann man die rein chemische Thermodynamik mit ihren isothermischen Reaktionen ohne jede Verwendung des Entropiebegriffs vollständig behandeln; dieser an sich schwierige Begriff erscheint hier fast als Ballast, ein Umstand, der auch gelegentlich eine Unterschätzung dieser schon ursprünglich von Clausius eingeführten Funktion verschuldet haben mag. Die Sach-

lage ist hier ganz ähnlich wie bei den isothermischen physikalischen Prozessen der idealen Gase. Bei diesen ist der Entropiebegriff ganz entbehrlich. Sobald jedoch andere als isothermische Prozesse, z. B. adiabatische, bei den idealen Gasen betrachtet werden, wird die Entropie schon zu einem recht nützlichen Werkzeug, dessen sich der Ingenieur von heute gerne bedient. Wenn vollends die überhitzten und gesättigten Dämpfe mit ihren Zustandsänderungen zu behandeln sind, wird die Entropie zu einem geradezu unentbehrlichen Werkzeug. Ähnliches würde wohl der Fall sein, wenn beliebige Zustandsänderungen idealer Gase mit gleichzeitigen chemischen Reaktionen, oder gar beliebige Änderungen von gleichzeitig chemisch reagierenden gesättigten oder überhitzten Dämpfen betrachtet würden. Dies liegt aber heute noch außerhalb der Reichweite der chemischen Thermodynamik.

Nach der Formulierung des II. Hauptsatzes auf Grund der umkehrbaren Vermischung chemisch verschiedener Gase mittels halbdurchlässiger Wände und auf Grund umkehrbarer isothermischer Kreisprozesse folgt die Aufstellung der Helmholtzschen Gleichung, in der beide Hauptsätze vereinigt sind. Im Gange dieser Darlegungen wird auch der Gibbssche Satz von der Entropie der Gasmischungen entwickelt und so wenigstens der Weg gezeigt, auf dem sich der Entropiebegriff in die chemische Thermodynamik einführen läßt.

Es folgt die Anwendung der Grundgesetze auf das chemische Gleichgewicht bei Gasreaktionen. Wie chemische Reaktionen thermodynamisch umkehrbar geleitet werden können, wird zuerst am Beispiel der Wasserstoffverbrennung und der Dissoziation des Wasserdampfs gezeigt, die auch zahlenmäßig behandelt wird. Dann wird der allgemeine Ausdruck für das Gleichgewicht bei konstanter Temperatur (Gleichgewichtskonstante, Reaktionsisotherme) und die maximale Arbeit beliebiger Gasreaktionen entwickelt. Darauf folgt das wichtige Kapitel über den Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht (van't Hoff'sche Gleichung) und weiter der allgemeine Zusammenhang zwischen Wärmetönung und maximaler Arbeit. Die Unbestimmbarkeit der Konstanten im Ausdruck der maximalen Arbeit auf Grund der beiden Hauptsätze zeigt die Notwendigkeit eines neuen Prinzips. Als solches erscheint das Nernst'sche Wärmetheorem, dessen Aufstellung nicht allein den größten Fortschritt der neueren chemischen Thermodynamik darstellt, sondern auch zu den berühmten Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei sehr tiefen Temperaturen bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes geführt hat. Am Beispiel des Schmelzvorgangs wird die Bedeutung dieses Prinzips auch für physikalische Vorgänge erläutert, und dabei ergibt sich gleichzeitig die wichtige Tatsache der Unabhängig-

keit der Dampfdruckkonstante eines Stoffes von seiner Zustandsform. Dann folgt die Anwendung des Theorems in Verbindung mit dem I. und II. Hauptsatz auf Gasreaktionen und die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten sowie des Absolutwerts der maximalen Arbeit.

Die Vorausberechnung des Verlaufs chemischer Reaktionen ohne direkte chemische Messungen, allein auf Grund der spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe und der Wärmetönung der Reaktion bei einer einzigen Temperatur ist hiermit wenigstens grundsätzlich ermöglicht. Im Anschluß werden die technisch wichtigsten Gasreaktionen, die Dissoziation des Wasserdampfs und der Kohlensäure und das Wassergasgleichgewicht behandelt, sowie auch die heterogenen Reaktionen, mit der Kohlenoxydbildung und der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure als Anwendungsbeispielen. Die graphische Behandlung dieser Reaktionen dürfte wohl hier zum ersten Male durchgeführt sein. Wenn auch zu einer vollständigen Kenntnis der spezifischen Wärmen im Gaszustand bei sehr tiefen Temperaturen heute noch viel fehlt, so war es doch möglich, durch sinngemäße Extrapolationen auf Grund der neuesten Forschungen zu Ergebnissen zu gelangen, die mit den unmittelbaren chemischen Messungen in naher Übereinstimmung stehen. Sollten auch später, wie nicht anders zu erwarten, weitere Versuche über die spezifischen Wärmen Änderungen bringen, so bleibt dennoch der Wert und das Endergebnis dieser Abschnitte erhalten, weil überall der genaue Anschluß an die direkten chemischen Messungen hergestellt wurde. Der Abschnitt schließt mit der zuerst von Nernst gemachten Feststellung, daß die chemische Energie des Kohlenstoffs grundsätzlich so gut wie vollständig in mechanische Arbeit umsetzbar ist, und zwar bei niederen wie bei hohen Temperaturen.

Der IV. Hauptabschnitt endlich enthält ausgewählte Kapitel aus verschiedenen technischen Anwendungsgebieten in zwangloser Reihenfolge. Er beginnt mit einer der ältesten Aufgaben der Thermodynamik, der Kalorimetrie der Kolbendampfmaschine. Hier sind die älteren mit den neueren Methoden verschmolzen; ein neuerdings fast ausschließlich angewendetes graphisches Verfahren erfährt bei dieser Gelegenheit die nötige kritische Würdigung. Ein Versuch des Verfassers an einer Einzylinderdampfmaschine, mit Messung der in den Kondensator übergetretenen Wärme, dient als Beispiel.

Es folgt eine Reihe von Abschnitten, in denen die seither theoretisch wenig beachtete, technisch aber recht wichtige Ausströmung von Gasen und Dämpfen aus Gefäßen ohne Zufluß behandelt wird. Verf. hat früher gezeigt, auf welche Weise die Aus- und Einströmvorgänge bei Dampfmaschinen einer rechnerischen Be-

handlung zugänglich werden. Auch bei den Gas- und Ölmaschinen bestehen ähnliche Aufgaben, deren vollständige Behandlung in dem knappen Rahmen nicht möglich ist. Insbesondere mußte Verf. von der Behandlung der Auffüllungsvorgänge geschlossener Räume absehen. Durch ein neues graphisches Verfahren ist endlich auch das schwierig zu behandelnde Gebiet der unterkritischen Druckverhältnisse zugänglicher geworden.

Die Theorie der Verflüssigung der beständigen Gase nach den Verfahren von Claude und von Linde wurde in so eingehender Weise zu behandeln versucht, als es die heutigen physikalischen Grundlagen zulassen; jedenfalls ist der Weg gezeigt, auf welchem eine theoretische Vorausberechnung der verlustfrei gedachten Vorgänge möglich ist, wenn die genaueren physikalischen Grundwerte vorliegen. Die Schwierigkeiten dieses Gegenstandes wachsen erheblich, sobald man von einer nur beschreibenden und erläuternden Darlegung zu bestimmten formelmäßigen Ermittlungen übergehen will, wie es hier geschehen ist. Ohne die oben erwähnten, vorbereitenden Abschnitte wäre dies nicht möglich gewesen.

Im 56. Abschnitt wird die Theorie des Kraftgasgenerators in knapper und zum Teil neuartiger Form behandelt. Absichtlich hat sich Verf. auf die Energieverhältnisse und die aus ihnen folgenden Beziehungen für die Grenzen der Zusammensetzung des Gases, den Wasser- und Luftbedarf und den thermochemischen Wirkungsgrad beschränkt und von Betrachtungen über das chemische Gleichgewicht, das ja höchstens in der Gasphase besteht, abgesehen.

Die letzten Abschnitte des Buches sind den Verbrennungsvorgängen gewidmet, deren hohe technische Bedeutung heute mehr denn je anerkannt werden muß. Die Entzündungstemperatur, die Verbrennungsgeschwindigkeit von Gasgemischen in Röhren und in Gefäßen, die Explosionswelle, die örtlichen Druck- und Temperaturüberschreitungen infolge von Teilexplosionen werden auf Grund der älteren und neueren Versuche behandelt. Verf. möchte nicht versäumen, hervorzuheben, daß ihm hier die klassischen Arbeiten von Mallard und Le Chatelier mit ihren durch Klarheit der Darstellung wie durch Fülle der Ergebnisse gleich ausgezeichneten Darlegungen als Führer gedient haben. Auch die neueren, besonders von deutschen und englischen Forschern stammenden Ergebnisse sind so weit wie möglich verarbeitet. Die aktuelle Frage der sogenannten Oberflächenverbrennung wird in diesem Zusammenhang ebenfalls behandelt.

Den Schluß des Buches bilden die Kapitel über die Gasturbine. Hier konnte Verf. sich nicht entschließen, etwa die bisher entwickelten Theorien über denkbare Arbeitsprozesse zusammenfassend zu be-

handeln. Wenn irgendwo, so besteht bei der Gasturbine das Wort von der grauen Theorie in gewisser Weise zu Recht. Nach einer kurzen Beschreibung der beiden Systeme, die bisher allein zu greifbaren Ergebnissen geführt haben, werden die theoretischen Grundlagen der Explosionsturbine, als dem bisher noch erfolgreichsten und technisch am meisten vervollkommeneten System eingehend gewürdigt. Dann wird der Prozeß der mit Vorverdichtung und Regenerator arbeitenden Holzwarth-Turbine behandelt. Verf. kommt zu einem in thermischer Hinsicht für dieses Verfahren günstigen Ergebnis.

Der weitergehende Ausbau der chemischen Thermodynamik, der sich zum Teil erst während der Bearbeitung ergab, und der immer mehr beschleunigte Fortschritt der in Betracht kommenden Wissenschaftsgebiete waren die Ursache, daß eine Reihe weiterer technisch wichtiger Anwendungen, die dem Verfasser als Ingenieur am Herzen lagen, vorläufig zurückgestellt werden mußte.

Wie im I. Band, so hat Verfasser auch hier Wert darauf gelegt, in zahlreichen Fußbemerkungen auf die Originalarbeiten zu verweisen.

Eine größere Zahl normaler Indikatordiagramme in beiden Bänden entstammt der Dampfmaschine und Gasmaschine des Maschinenlaboratoriums der Königlichen höheren Maschinenbauschule zu Breslau.

Der Anhang enthält zwei früher vom Verfasser veröffentlichte Dampftabellen für Wasserdampf von sehr hohem Druck, sowie einige kleinere Zahlentafeln und eine J-S-Tafel für Wasserdampf bis zum kritischen Druck, die in erheblich größerem Maßstab als an der Stelle ihrer ersten Veröffentlichung gezeichnet ist.

Eine Reihe von Anmerkungen, die zu einem Teil durch Zuschriften und Anfragen aus dem Leserkreis veranlaßt sind, werden den Lesern des I. Bandes von Nutzen sein.

Gerne erwähnt Verfasser die günstige Aufnahme und Beurteilung des im Sommer 1912 erschienenen I. Bandes der 2. Auflage, die ihn darin bestärkt hat, auf dem dort eingeschlagenen Wege weiterzugehen.

Breslau, im Februar 1914.

W. Schüle.

Berichtigungen.

- Seite 20 Zeilen 5 und 7: statt ∂U lies $\partial^2 U$.
- „ 42 Zeile 2 von unten: statt Worten lies **Werten**.
- „ 63 „ 12: statt Gl. 23 lies **Gl. 9**.
- „ 74 „ 1 und 3 von unten: statt 51 lies **55**.
- „ 91 „ 1: statt *B* lies **C**.
- „ 117 „ 11 von unten: statt 18,032 lies **16,032**.
- „ 159 „ 1 von unten: statt *W* lies **W_p** .
- „ 215 „ 3 und 4: statt *r* lies λ und statt „*r* als Verdampfungswärme“
lies **„ λ als Gesamtwärme“**.
- „ 224 „ 16 von unten: statt 68,5 lies **668,5**.
- „ 298 „ 24 „ „ : statt 48, lies **4,8**.

Inhaltsverzeichnis.

I. Allgemeine Thermodynamik homogener Körper, insbesondere der wirklichen Gase und der überhitzten Dämpfe.

	Seite
1. Die Zustandsgrößen und ihr allgemeiner Zusammenhang auf Grund der Zustandsgleichungen; Phasen; Zustandsflächen und Zustandstafeln. Die partiellen Differentialquotienten der Zustandsgrößen	1
2. Beliebige Zustandsänderungen. Die vollständigen Differentiale und Differentialquotienten der Zustandsgrößen. Zusammenhang der partiellen Differentialquotienten einer Zustandsfläche untereinander . .	7
3. Ausdehnungs-, Spannungs- und Kompressibilitätskoeffizient	11
4. Zusammenhang der Zustandsflächen mit den Zustandstafeln	12
5. Die allgemeinen Beziehungen der Zustandsgrößen p, v, T, U, J, S untereinander und mit den spezifischen Wärmen c_p und c_v auf Grund des I. und II. Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie Die Änderung der inneren Energie U , des Wärmeinhalts J , der Entropie S , und die zugeführte Wärme Q ausgedrückt durch die Änderungen von p, v, T ,	15
a) wenn v und T unabhängig veränderlich sind; Anwendung auf ideale und wirkliche Gase	19
b) wenn p und T unabhängig veränderlich sind	23
c) wenn p und v unabhängig veränderlich sind	24
6. Allgemeines Verhalten der spezifischen Wärmen c_p und c_v . Unterschied von c_p und c_v . Abhängigkeit vom Druck und Volumen bei gleicher Temperatur. Veränderlichkeit auf Grund der van der Waals'schen Zustandsgleichung	27
7. Die spezifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen. Frühere Anschauungen. Versuche von Nernst an festen Körpern. Formeln für die spezifische Wärme fester Körper. Spezifische Wärme der Gase bei sehr tiefen Temperaturen	34
8. Berechnung des Volumens überhitzter Dämpfe aus dem Volumen im Gaszustande mit Hilfe der spezifischen Wärmen c_p	42
9. Der Exponent der adiabatischen Druck-Volumenkurve $p v^m = \text{konst.}$ überhitzten Wasserdampfs	45
10. Der Exponent der adiabatischen Druck-Temperaturkurve $T = \text{konst. } p^n$	49
11. Der Temperaturfall bei der Drosselung wirklicher Gase und überhitzter Dämpfe (Kühleffekt). Versuchswerte. Aufhören der Kühlwirkung (Nullwirkung). Wärmeeffekt der Drosselung	52
12. Die Grenze zwischen dem Kühleffekt und Wärmeeffekt der Gasdrosselung auf Grund der Zustandsgleichung von van der Waals. Lage der Umkehrzustände (Inversionspunkte) zum kritischen Punkt. Absolutwerte der Umkehrtemperaturen und Umkehrdrücke	58

	Seite
13. Werte des Drosselungskoeffizienten α aus der Zustandsgleichung von van der Waals. Vergleich mit Versuchswerten. Drosselung im Überhitzungsgebiet bis zur Sättigungsgrenze	61
14. Graphische Übersicht über die Werte des Drosselungskoeffizienten in verschiedenen Körperzuständen und für verschiedene Körper. Vergleich mit den Versuchen. Abhängigkeit der Drosselkoeffizienten von der Temperatur bei gleichem Drucke. Die Drosseltafeln	67
II. Der Übergang der Gase, überhitzten Dämpfe und Flüssigkeiten in den Satttdampf-Zustand und umgekehrt.	
15. Der Übergang der Gase in den Flüssigkeitszustand auf Grund der Gleichung von van der Waals. Gesetz der übereinstimmenden (korrespondierenden) Zustände. Dampfspannungskurven	75
16. Überhitzte Flüssigkeit und unterkühlter Dampf. Siedeverzug. Unterkühlter Satttdampf	83
17. Beziehungen zwischen der Verdampfungswärme und den spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und überhitztem Dampf. Änderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur	88
a) für geringe Dampfdichten	89
b) für beliebige Dampfzustände (Plancksche Gleichung)	90
18. Dampfdruck über flüssigen und festen Körpern. Verdampfungswärme und Sublimationswärme. Dampfdruckkonstante. (Chemische Konstante \mathcal{C} nach Nernst.) Graphische Berechnung des Eisdampfdrucks und der chemischen Konstanten des Wasserdampfes	93
III. Thermodynamik chemischer Reaktionen.	
19. Physikalische, chemische und chemisch-physikalische Zustandsänderungen	106
Der I. Hauptsatz bei chemischen Reaktionen.	
20. Anwendung des I. Hauptsatzes auf chemische Vorgänge. Chemische Energie. Wärmetönung. Abhängigkeit der Wärmetönung von der geleisteten Arbeit. Wärmetönung W_v bei konstantem Volumen und W_p bei konstantem Druck	108
21. Gesetz der konstanten Wärmesummen (Heßsches Gesetz). Bildungswärme. Anwendungen: Bildungswärme von Kohlenoxyd; Thermochemischer Wirkungsgrad des Luftgas-Generators; Bildungswärme des Methans; Heizwert natürlicher Brennstoffe. Negative Bildungswärme. Dissoziationswärme	114
22. Abhängigkeit der Wärmetönungen W_v und W_p vom Aggregatzustand der reagierenden Stoffe	119
23. Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur. Temperaturkoeffizient der Wärmetönung. Graphische Berechnung der Wärmetönung bei verschiedenen Temperaturen. Beispiel der Kohlenstoffverbrennung	120
Der II. Hauptsatz bei chemischen Reaktionen.	
24. Vermischung von Gasen und Trennung von Gasgemengen auf umkehrbarem Wege. Prinzip der halbdurchlässigen (semipermeablen) Wände	125
25. Verwandlung von Wärme in Arbeit ohne Temperaturgefälle. Erweiterung des II. Hauptsatzes für die chemischen Vorgänge	130

	Seite
26. Änderung der Entropie bei der Vermischung von zwei oder mehr Gasen. Satz von Gibbs	132
27. Maximale Arbeit isothermischer chemischer Reaktionen	134
28. Größte Arbeitsfähigkeit der Wärme beim Temperaturfall. Änderung der maximalen Arbeit isothermischer Reaktionen mit der Temperatur. Allgemeiner mathematischer Ausdruck des II. Hauptsatzes für isothermische Reaktionen. Maximale Arbeit und Entropie	136
29. Vereinigung des I. und II. Hauptsatzes für isothermische Reaktionen. Gleichung von Helmholtz	141
30. Begriff des chemischen Gleichgewichts	142
31. Gleichgewichtsbedingung für Gasreaktionen bei konstanter Temperatur. Die Gleichgewichtskonstanten K_p und K_c . Reaktionsisotherme. Maximale Arbeit. (Wasserdampfreaktion)	144
32. Dissoziation des Wasserdampfs. Gleichgewichtskonstante K_p und Dissoziationsgrad α . Dissoziationsgrade bei gleicher Temperatur, aber verschiedenen Drücken. Maximale Arbeit der Wasserstoff-Verbrennung. Isothermische Druck-Volumen-Kurve von dissozierendem Wasserdampf	151
33. Das isothermische Gleichgewicht bei beliebigen Gasreaktionen (Massenwirkungsgesetz, Reaktionsisotherme). Gleichgewichtskonstante K_p . Maximale Arbeit bei gleichen und bei ungleichen Anfangsdrücken (Konzentrationen) der reagierenden Gase	154
34. Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Temperatur. Van't Hoffsche Gleichung. Allgemeine Folgerungen für den Verlauf chemischer Reaktionen bei bekannter Wärmetönung. Änderung der maximalen Arbeit mit der Temperatur bei konstantem Druck . . .	158
35. Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten bei beliebigen Temperaturen aus ihrem Wert bei einer Temperatur. Beispiel des Wasserdampfs	161
36. Zusammenhang zwischen maximaler Arbeit und Wärmetönung. Die thermodynamisch unbestimmte Konstante der maximalen Arbeit. Notwendigkeit eines neuen Prinzips	163
37. Allgemeiner Verlauf der Wärmetönung W_p und der maximalen Arbeit \mathfrak{A} in Abhängigkeit von der Temperatur. Reaktionen zwischen festen Stoffen. W_p und \mathfrak{A} im absoluten Nullpunkt der Temperatur.	165
Das Nernstsche Wärmethorem (III. Wärmesatz).	
38. Das Nernstsche Wärmethorem oder der III. Wärmesatz. Wert der thermodynamisch unbestimmten Konstante bei Reaktionen zwischen kondensierten Stoffen. Anwendung auf den Schmelzvorgang. Dampfdruckkonstante für feste und flüssige Körper. Schmelztemperatur	167
39. Das Nernstsche Wärmethorem bei Gasreaktionen. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_p und der maximalen Arbeit \mathfrak{A} aus den thermischen Größen: spezifische Wärme, Wärmetönung, Verdampfungswärme und Dampfdruckkonstante. Wert der thermodynamisch unbestimmten Konstante für Gasreaktionen	174
40. Die praktische Ausführung der Berechnung spezieller chemischer Gasgleichgewichte auf Grund des Nernstschen Wärmethorems. Allgemeines graphisches Verfahren	178
41. Dissoziation der Kohlensäure (bis 3000° abs.)	181
42. Dissoziation des Wasserdampfs (bis 3000° abs.)	186
43. Das Wassergas-Gleichgewicht (bis 2500° abs.)	190

	Seite
Anwendung des II. und III. Wärmesatzes auf Reaktionen zwischen Gasen und festen oder flüssigen Stoffen (Heterogene Reaktionen).	
44. Wert der Gleichgewichtskonstanten und der maximalen Arbeit bei heterogenen Reaktionen	194
45. Die Kohlenoxydbildung	197
46. Verbrennungsgleichgewicht und maximale Arbeit des festen (amorphen) Kohlenstoffs. Identität von maximalem Arbeitsgewinn und Heizwert beim Kohlenstoff	201
IV. Ausgewählte Abschnitte aus verschiedenen Gebieten.	
47. Kalorimetrie der Dampfmaschine	204
a) Übersicht und Einleitung. Die wirklichen Vorgänge und der gedachte Kreisprozeß	204
b) Das Entropiediagramm des gedachten Kreisprozesses und die Expansionsperiode. Versuch an einer Einzylinder-Ventildampfmaschine mit Kondensation. Indikatordiagramm und Wärmediagramm	207
c) Die Ausströmperiode. Die wirklichen Vorgänge. Beispiele. Die vom Dampf den Wänden entzogene Wärme. Vergleich der wirklichen Vorgänge mit denen im gedachten Kreisprozeß. Nichtübereinstimmung der Wärmediagrammfläche mit der wahren Wärmemenge	212
d) Die Kompressionsperiode	218
e) Die Einströmperiode. Die wirklichen Vorgänge. Beispiel. Vergleich mit dem gedachten Kreisprozeß. Nichtübereinstimmung der Wärmediagrammfläche mit der wahren Wärme	220
f) Übersicht über die Wärmeverwendung in dem unter a bis e behandelten Versuch an einer Einzylinderdampfmaschine	223
Entleerungszeit von Gefäßen ohne Zufluß.	
48. Ausströmung aus Gefäßen ohne Zufluß. Übersicht über die möglichen Fälle und die Rechnungsgrundlagen	224
49. Allgemeine Grundgleichung für die Änderung des Druckes mit der Zeit während der Ausströmung aus Gefäßen ohne Zufluß	228
50. Entleerung eines Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt V durch eine Mündung von unveränderlichem Querschnitt F	230
A. Hochdruckgebiet	230
B. Niederdruckgebiet. Allgemeine Formel. Graphische Lösung. Rechentabelle. Zur analytischen Lösung. Sehr kleine Druckunterschiede. Näherungsformel für den Druckausgleich im Niederdruckgebiet	232
C. Gesamte Entleerungszeit vom Beginn der Ausströmung im Hochdruckgebiet bis zu ihrem Ende im Niederdruckgebiet	241
51. Entleerung eines Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt durch eine Mündung von veränderlichem Querschnitt. Lösung im Hochdruckgebiet. Lösung im Niederdruckgebiet. Beispiele: Auslaßschlitze bei Gleichstromdampfmaschinen und Zweitakt-Gasmaschinen	243
52. Entleerung eines Gefäßes mit veränderlichem Rauminhalt durch eine Mündung von veränderlichem Querschnitt. Lösung im Hochdruckgebiet. Beispiele: Auslaßsteuerungen von Dampfmaschinen. Ausströmoeffizienten von Steuerungen	251

Verflüssigung der Gase.

53. Der Idealprozeß der Gasverflüssigung 257
54. Das Verflüssigungsverfahren nach Claude. Allgemeine Beschreibung. Der Vorgang im Wärmediagramm. Verhältnis der verflüssigten Menge zur nicht verflüssigten. Die Temperaturen im Expansionszylinder während des Beharrungszustandes. Der Arbeitsaufwand. Beispiel. Bemerkungen 262
55. Das Verflüssigungsverfahren nach Linde 269
- a) Einleitung. Formeln für den Drosseloeffekt. Volumen-Temperaturtafel mit Drosselkurven bis zur Dampf- und Flüssigkeitsgrenze. Vergleich mit dem Anlaufversuch an einer Lindeschen Maschine 269
- b) Erreichung sehr tiefer Temperaturen durch wiederholte Drosselung. Die Regenerativ-Methode. Darstellung des Anlaufs im Volumen-Temperatur-Diagramm. Arbeitsaufwand 273
- c) Die Verflüssigung im Beharrungszustand der Lindeschen Maschine. Die Drosselkurve des Beharrungszustandes. Der verflüssigte Bruchteil der Druckluft. Die durch den Gegenstromapparat zurückkehrende Menge. Die Temperatur vor dem Drosselventil. Beispiel. Der Arbeitsbedarf im Beharrungszustand. Beispiel. Das Lindesche Hochdruckverfahren 276

Der Kraftgas-Prozeß.

56. Der Kraftgas-Prozeß. Verfahren. Allgemeine Betriebsbedingungen und daraus folgende Bedingungen für die Zusammensetzung des Kraftgases, den Luft- und Wasserverbrauch und den thermochemischen Wirkungsgrad η_{ch} . Größtwert von η_{ch} für gegebenes Ausnutzungsverhältnis der Abhitze. Grenzwerte der Zusammensetzung 283

Verbrennungsvorgänge.

57. Die Entzündungstemperatur. Verschiedenartige Versuchsmethoden. Versuchsergebnisse mit gasförmigen, flüssigen und festen Brennstoffen 291
58. Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Gasgemischen in Röhren. Die zwei ersten Grundgesetze der Entflammung in Röhren nach Mallard und Le Chatelier. Die Berthelotsche Explosionswelle 297
59. Verbrennungsgeschwindigkeit im geschlossenen Gefäß. Ältere und neuere Versuche in zylindrischen und kugelförmigen Gefäßen. Vorgänge bei der Ausbreitung der Flamme. Ungleiche Temperaturverteilung. Schallschwingungen. Fehlen der Explosionswelle im Gefäß. Überschreitungen der normalen Werte der Verbrennungstemperatur und des Verbrennungsdrucks nach Versuchsergebnissen von Mallard und Le Chatelier. Berechnung der lokalen Drucküberschreitungen bei teilweise explosiver Verbrennung. Der Einfluß der inneren Bewegung (Wirbelung) einer Gas Mischung auf die Verbrennungsdauer 302
60. Die Oberflächen-Verbrennung oder flammenlose Verbrennung 316

Die Gasturbine.

61. Wesen und bisherige Erfolge der Gasturbine. Die Armand-Gauchaussche Gleichdruckturbine und die Holzwarthsche Explosions-turbine 318

	Seite
62. Die verfügbare Strömungsenergie bei der Entleerung eines mit erhitzten und gespannten Gasen angefüllten Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt. Grundaufgabe der Explosionsturbine. Verbrennungsdruck und Verbrennungstemperatur. Heizprozeß und motorischer Prozeß	320
Die Ausströmungsenergie für:	
a) Adiabatische Ausdehnung im Innern des Gefäßes	323
b) Entleerung der Kammer mit Wärmeaustausch zwischen Gas und Gefäßwänden	326
Sonderfälle:	
1. Isothermische Zustandsänderung	327
2. Polytropische Zustandsänderung	328
3. Beliebige Zustandsänderung in der Kammer. Graphische Lösung	330
Betrag der zugeführten Wärme	331
Beispiele	332
63. Der Idealprozeß der Holzwarthschen Gasturbine. Allgemeines Verfahren. Verfügbare Strömungsenergie bei teilweiser und vollständiger Entleerung. Darstellung im Druck-Volumendiagramm und im Wärmediagramm. Thermische Wirkungsgrade bei verschiedenen Verdichtungsgraden. Höhe der mit Hilfe der Abhitze (Regenerierung) erreichbaren Verdichtung	334

Tafeln im Text.

Tafel I. Druck-Volumen-tafel mit Isothermen nach van der Waals . . .	76
„ II. Temperatur-Volumen-tafel nach van der Waals mit Drosselkurven.	271

Anhang.

Tabelle I. Gesättigter Wasserdampf von 20 bis 224,2 kg/qcm	341
„ II. Gesättigter Wasserdampf von 200° bis 374° C	342
„ III. Entropie des flüssigen Wassers	343
„ IV. Theoretische Werte der nutzbaren Wärmegefälle für 1 kg Dampf und der thermischen Wirkungsgrade von Dampfturbinen und Kolbendampfmaschinen.	
A. Gesättigter Dampf: a) Dampfturbinen, b) Kolbendampfmaschinen	343
B. Überhitzter Dampf von 350°	344
„ V. Wärmetönungen chemischer Reaktionen	344
Alphabetisches Sachverzeichnis	345
Anmerkungen zum I. Band	348
Tafel III. I S Tafel für Wasserdampf bis zum kritischen Druck.	

I. Allgemeine Thermodynamik homogener Körper, insbesondere der wirklichen Gase und der überhitzten Dämpfe.

1. Die Zustandsgrößen und ihr allgemeiner Zusammenhang auf Grund der Zustandsgleichungen; Phasen; Zustandsflächen und Zustandstafeln. Die partiellen Differentialquotienten der Zustandsgrößen.

Der Druck p , das spezifische Volumen v und die Temperatur T sind die drei Größen, durch welche der Zustand eines Körpers am einfachsten bestimmt und am klarsten gekennzeichnet wird, weil sie sämtlich meßbar sind. Zwischen diesen drei Größen besteht in jedem Körper eigentümlicher, allgemeiner Zusammenhang derart, daß je zwei dieser Größen die dritte bestimmen. Nimmt man z. B. den Druck und die Temperatur eines beliebigen überhitzten Dampfes als gegeben an, so gibt es nur ein einziges Volumen von bestimmter Größe, das die Gewichtseinheit des Körpers in diesem Zustand annehmen kann. Für die verschiedensten gleichzeitigen Werte von p und T ist v bestimmt aus einer Gleichung

$$v = f(p, T) \quad (1)$$

Dabei ist f eine dem Körper eigentümliche, stetige Funktion der beiden als unabhängige Veränderliche anzusehenden Größen p und T und Gl. 1 heißt die Zustandsgleichung.

Man kann aber ebensogut den Druck p und das Volumen v dieses Körpers als gegeben ansehen (mathematisch als „unabhängige Veränderliche“ betrachten), dann gibt es nur eine bestimmte Temperatur für gleichzeitige Werte von p und v gemäß

$$T = f(p, v) \quad (2)$$

Diese Gleichung ist nur eine andere Form von Gl. 1 und geht aus dieser durch Auflösung nach T hervor. Eine dritte Form ist

$$p = f(v, T) \quad (3)$$

mit v und T als unabhängigen Veränderlichen.

Der gleiche Körper kann in verschiedenen Aggregatzuständen und im festen Aggregatzustand in verschiedenen chemischen Modifikationen auftreten. Diese verschiedenen Erscheinungsformen werden auch als „Phasen“ bezeichnet. So kann z. B. das Wasser bei gegebenem p und T entweder dampfförmig oder tropfbar flüssig, u. U. auch fest sein. Es kann also zwei oder mehr Werte von v für jedes p, T geben. Diese könnten zwar aus einer und derselben Funktion Gl. 1. hervorgehen, wenn die Gleichung $F(p, v, T) = 0$ nach v von höherem als dem ersten Grad ist, wie z. B. die van der Waals'sche Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT.$$

Es hat sich jedoch gezeigt, daß solche Funktionen, die ein Ausdruck für den kontinuierlichen Zusammenhang zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase sind, zwar die allgemeine Sachlage zutreffend wiedergeben können; aber zahlenmäßig pflegt an der Übereinstimmung mit den Versuchswerten viel zu fehlen. Noch weniger vermögen sich die festen und flüssigen Phasen einer gemeinsamen Funktion zu fügen.

Für jede Phase gilt im allgemeinen eine besondere Zustandsgleichung. Ein und derselbe Körper kann im gleichen Raume in verschiedenen Phasen gleichzeitig vorhanden sein, und zwar nicht bloß vorübergehend, sondern auch dauernd, oder wie man sagt „im Gleichgewicht“ der Phasen untereinander. Im feuchten Dampf z. B. bestehen die flüssige und gasförmige Phase nebeneinander; in einem Gemisch aus Wasser, Eis und Dampf die flüssige, feste und gasförmige; in einem geschlossenen Raum können Eis und der durch Sublimation (Verdampfung) des Eises gebildete gasförmige Dampf dauernd nebeneinander bestehen. Für solche „heterogene“ Körper gelten die Zustandsgleichungen der homogenen Körper oder der Gemische von solchen (z. B. Gasgemische) nicht mehr. Das gleichzeitige Bestehen (die „Koexistenz“) zweier oder mehrerer Phasen im Dauerzustand nebeneinander ist vielmehr an bestimmte „Gleichgewichtsbedingungen“ gebunden oder überhaupt unmöglich. So kann feuchter Dampf im Gegensatz zum überhitzten immer nur den einen Druck besitzen, der ihm bei der betreffenden Temperatur gemäß der Dampfspannungskurve zukommt. Statt Gl. 3 gilt die Beziehung

$$p = f(T).$$

Das Volumen kann ferner innerhalb bestimmter Grenzen beliebige Werte annehmen (je nach dem Feuchtigkeitsgrad). Statt Gl. 1 gilt nach Bd. I

$$v_s = \varphi(T) \text{ und } v = xv_s + (1-x)\sigma$$

worin die Funktion $\varphi(T)$ nicht aus $f(T)$ hergeleitet werden kann.

Das gleichzeitige Bestehen von Eis, Wasser und Dampf im Dauerzustand ist überhaupt nur für einen einzigen Druck und eine einzige Temperatur möglich.

In Mischungen chemisch verschiedener Körper bezeichnet man als Phasen diejenigen festen, flüssigen oder gasförmigen, in sich homogenen Teile der Mischung, die räumlich unterscheidbar und somit mechanisch trennbar sind. Eine Mischung kann grundsätzlich beliebig viele feste oder flüssige Phasen, aber nur eine Gasphase enthalten, da die Einzelgase nicht unvermischt neben einander bestehen können.

Bildlich läßt sich die Zustandsgleichung der homogenen Körper nach Gl. 1, 2 und 3 darstellen, indem man p, v, T als Koordinaten eines räumlichen rechtwinkligen Koordinatensystems aufträgt. Man erhält dann eine verwundene Fläche, die Zustandsfläche, Fig. 1; die drei Koordinaten eines jeden auf ihr liegenden Punktes stellen zusammengehörige Werte von p, v, T dar. Fig. 1 entsteht wie folgt. Denkt man sich zunächst T konstant, so ergibt

sich ein Zusammenhang zwischen p und v allein nach Gl. 1 oder 2, die isothermische Druck-Volumenkurve in der vordersten Vertikalebene Fig. 1 (bei Gasen und überhitzten Dämpfen hyperbelartige Kurven). Einer anderen Temperatur entspricht nicht nur eine andere Vertikalebene, in der die Isotherme liegt, sondern auch eine andere Lage der Isotherme in ihrer Ebene. Fig. 1 enthält eine ganze Schar von Isothermen; die krumme Fläche, auf der alle liegen, ist eben die Zustandsfläche.

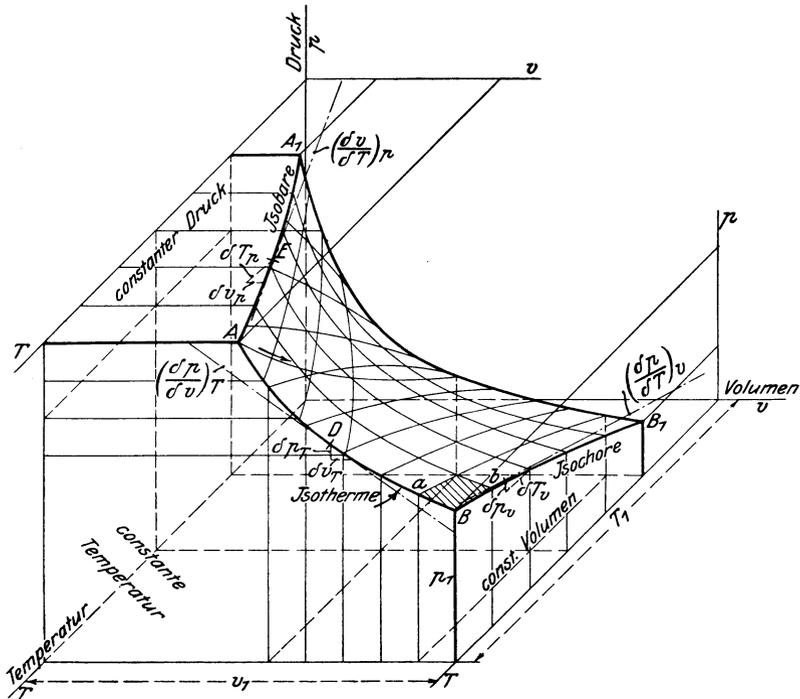


Fig. 1.

Weiter kann man statt der Temperatur den Druck p konstant setzen, etwa gleich dem Wert für den Punkt A der Isotherme AB . Es ergibt sich dann nach Gl. 3 eine Beziehung zwischen v und T allein, dargestellt durch eine Kurve AA_1 in der oberen wagrechten Ebene $p = \text{konst.}$; dies ist die Isobare, die Kurve, die angibt, wie sich das Volumen mit der Temperatur ändert bei unverändertlichem Druck (für ideale Gase das Gay-Lussacsche Ausdehnungsgesetz, dargestellt durch eine gerade Linie). Tieferen Drucken entsprechen tiefere v, T -Ebenen und anders gelegene Isobaren, von denen in Fig. 1 einige gezeichnet sind.

Endlich kann man das Volumen v unverändert lassen, etwa gleich dem Volumen, das dem Punkt B der Isotherme AB entspricht.

Man erhält dann die Kurve gleichen Volumens oder Isochore BB_1 , die angibt, wie sich der Druck mit der Temperatur bei unveränderlichem Raum ändert. Jedem anderen Volumen entspricht eine andere vertikale p, T -Ebene und eine andere in ihr liegende Isochore. Die Fläche, auf der alle Isochoren liegen, ist die gleiche, wie die, auf der die Isothermen und Isobaren liegen, eben die Zustandsfläche.

Zustandsänderungen, bei denen keine der drei Größen p, v, T unverändert bleibt, z. B. die adiabatische, werden auf der Zustandsfläche durch Raumkurven dargestellt. Ihre Projektionen in die p, v , die p, T , die v, T -Ebene sind die beliebigen Zustandskurven, mit denen in Bd. I gerechnet wurde. Wie man für graphische Ermittlungen die Zustandsfläche nutzbar macht, wird weiter unten gezeigt.

Es handelt sich jetzt darum, wie man rechnerisch den durch die Zustandsfläche gegebenen Zusammenhang zwischen p, v, T oder zwischen den Isothermen-, Isobaren- und Isochorenscharen in allgemeiner Weise wiedergibt, ohne die Zustandsgleichung selbst zu kennen.

Die partiellen Differentialquotienten der Zustandsgrößen. Geht man z. B. auf der Isotherme AB vom Punkt D aus ein sehr kurzes Stück weiter, so ändern sich der Druck und das Volumen um sehr kleine Werte dp und dv , und die Richtung, in der man den Achsen gegenüber fortschreitet, d. h. die Richtung der Tangente an die Isotherme AB im Punkte D ist gegeben durch dp/dv . Durch diesen Quotienten ist jedoch nicht angedeutet, daß die Temperatur unverändert sein soll. Er könnte auch die Richtung einer anderen Zustandsänderung, z. B. einer adiabatischen Druckvolumenkurve (die Projektionskurve einer adiabatischen Raumkurve auf die p, v -Ebene) ausdrücken. Wenn man von vornherein weiß, daß es sich um eine isothermische, adiabatische oder andere Druckvolumenkurve handelt, so kann man auch diese Bezeichnung verwenden, wie es im ganzen I. Bd. durchgeführt und in der Geometrie der Ebene gebräuchlich ist. Man rechnet dann immer nur mit zwei Koordinaten gleichzeitig; hatte man drei Koordinaten, wie bei beliebigen Zustandsänderungen, so mußte man eine zweite Koordinatenebene annehmen, in der man z. B. die p, T - oder v, T -Kurve verzeichnete. Die Tangentenrichtungen $dp/dT, dv/dT$ dieser Kurven sind aber nicht unabhängig von der Tangentenrichtung der p, v -Kurve, weil alle drei Kurven Projektionen einer gemeinsamen Raumkurve, eben der Kurve der betreffenden beliebigen Zustandsänderung auf die drei Koordinatenebenen sind. Sie lassen sich aber in einen bestimmten Zusammenhang mit den Richtungen der Isotherme, Isobare und Isochore bringen (S. 10). Will man nun, wie oben, die Richtung der isothermischen p, v -Kurve angeben, so muß man den Quotienten besonders bezeichnen. Man schreibt dafür $\frac{\partial p}{\partial v}$; ebenso für die Tangentenrichtungen der Isobare $\frac{\partial v}{\partial T}$ und der Isochore $\frac{\partial p}{\partial T}$. Das runde ∂ deutet an, daß man sich in einer den Koordinatenebenen parallelen

Ebene befindet, und zwar steht diese Ebene jeweils senkrecht auf derjenigen Achse, die nicht in dem Quotienten vorkommt, z. B. für den isothermischen Quotienten $\frac{\partial p}{\partial v}$ auf der Temperaturachse.

Indessen genügt auch diese Bezeichnung nicht für alle Fälle. Es war bisher angenommen, daß der Zustand des Körpers durch p, v, T bestimmt werde. Es ist aber aus Bd. I bekannt, daß es noch andere Größen gibt, die durch den augenblicklichen Körperzustand fest bestimmt sind, z. B. die Energie u (Bd. I, 88), der Wärmehalt bei konstantem Druck J (Bd. I, 90), auch Enthalpie genannt, und die Entropie S (Bd. I, 93). Diese Größen können daher auch als Bestimmungsgrößen für den Zustand des Körpers verwendet werden. Wir können z. B. p, v und u oder p, v und S als Zustandsgrößen benützen. Für je drei dieser Größen gilt dann eine Zustandsgleichung, wie Gl. 1 bis 3, z. B.

$$p = f(v, S).$$

Jeder solchen Zustandsgleichung entspricht eine andere Zustandsfläche als Fig. 1. Aber alle Zustandsflächen stehen mit der p, v, T -Fläche wie auch untereinander in bestimmtem Zusammenhang.

Wählen wir nun z. B. als dritte Koordinate statt der Temperatur T die Entropie S und setzen p, v als andere Koordinaten wie in Fig. 1, so erhalten wir ganz andere Druck-Volumen-Kurven in der vorderen Vertikalen; nämlich keine Isothermen, sondern Kurven für unveränderliche Entropie, d. h. Adiabatische Kurven. Würden wir die Tangentenrichtung dieser Kurven ebenfalls mit $\frac{\partial p}{\partial v}$ bezeichnen, so wäre der Unterschied gar nicht erkennbar. Wir müssen daher den letzteren Quotienten mit einem Index versehen, der ausdrückt, daß die dritte Koordinate die Entropie S ist und schreiben $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S$. Die Bezeichnung $\frac{\partial p}{\partial v}$ kann man für den Fall vorbehalten, daß als dritte Veränderliche neben p und v die Temperatur T gemeint ist, so daß der Quotient die Richtung der isothermischen p, v -Kurve darstellt. Man kann aber auch deutlicher $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ schreiben, ebenso für die isobarischen und isochorischen Differentialquotienten $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ und $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$. Wir werden diese letztere Bezeichnungsweise, die keinen Zweifel übrig läßt, wählen.

Noch eine dritte Art von Differentialquotienten kommt vor. Wir finden z. B.

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_S.$$

Damit ist offenbar gemeint die Tangentenrichtung derjenigen p, v -Kurve, für die S konstant ist, also der adiabatischen p, v -Kurve. Wir können diese Kurve erhalten, indem wir die adiabatische Raumkurve der p, v, T -Fläche Fig. 1 auf die p, v -Ebene projizieren.

Aber die gleiche Abhängigkeit zwischen p und v im adiabatischen Falle muß sich auch ergeben, wenn wir sie auf der p, v, S -Fläche suchen. Hier liegt die adiabatische p, v -Kurve in einer zur S -Achse senkrechten Ebene, und demgemäß ist die Tangentenrichtung zu schreiben

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S.$$

Da jedoch beide p, v -Kurven, die projizierte der p, v, T -Fläche und die nicht projizierte in der Ebene $S = \text{konst.}$ der p, v, S -Fläche, identisch sind, so ist auch

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S,$$

d. h. beide Schreibweisen geben identische Werte und drücken nur eine verschiedene Herleitung der adiabatischen p, v -Kurve aus.

Beispiele.

1. Die Werte von $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$, $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ für ideale Gase herzuleiten.

Die Zustandsgleichung lautet

$$pv = RT.$$

Setzt man $T = \text{konst.}$, so wird mit

$$p = \frac{RT}{v}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2} = -\frac{p}{v} = -\frac{p^2}{RT} \dots \dots \dots (4)$$

Setzt man $p = \text{konst.}$, so wird mit

$$v = \frac{RT}{p}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{v}{T} = \text{konst.} \dots \dots \dots (5)$$

Setzt man $v = \text{konst.}$, so wird mit

$$p = \frac{R}{v} \cdot T$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} = \frac{p}{T} = \text{konst.} \dots \dots \dots (6)$$

Die Isobaren und Isochoren sind, wie schon aus der Zustandsgleichung folgt und wie man auch aus $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \text{konst.}$ und $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \text{konst.}$ entnimmt, gerade Linien durch den Ursprung, mit verschiedener Neigung gleich $\frac{R}{p}$ bzw. $\frac{R}{v}$ je nach der Größe des konstanten Druckes p bzw. konstanten Volumens v ; vgl. Fig. 6 und Fig. 77 Bd. I.

2. Die Tangentenrichtung der Gas-Adiabate $pv^k = \text{konst.}$ aus dieser Gleichung einerseits, aus der Entropiegleichung andererseits herzuleiten.

Die Gleichung $pv^k = \text{konst.}$ fassen wir auf als Projektion der adiabatischen Raumkurve auf der p, v, T -Fläche in die p, v -Ebene und erhalten aus

$$p = \frac{\text{konst.}}{v^k}$$

durch Ableitung nach v

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_S = -\frac{k}{v^{k+1}} \text{konst.} = -k \cdot \frac{p}{v} \dots \dots \dots (7)$$

Gehen wir aber von der Entropiegleichung der Gase aus, die nach Bd. I A. 28 Gl. 3 geschrieben werden kann

$$S = c_p \cdot \ln v + c_v \cdot \ln p + \text{konst.}, \dots \dots \dots (8)$$

so legen wir damit eine Zustandsfläche mit den Koordinaten p, v und S zugrunde

$$S = f(p, v).$$

Zustandskurven auf dieser Fläche, die in Ebenen senkrecht zur S -Achse liegen, sind wegen $S = \text{konst.}$ Adiabaten. Leiten wir Gl. 8 für $S = \text{konst.}$ nach v ab, so folgt (mit c_p und c_v konstant)

$$0 = \frac{c_p}{v} + \frac{c_v}{p} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = -k \cdot \frac{p}{v}, \text{ wie oben.}$$

2. Beliebige Zustandsänderungen. Die vollständigen Differentiale und Differentialquotienten der Zustandsgrößen.

Eine beliebige Zustandsänderung, bei der sich p, v und T gleichzeitig ändern, wird auf der p, v, T -Fläche Fig. 1 durch eine Raumkurve dargestellt. In Fig. 2 sei ab ein Element dieser Kurve. Die Koordinaten von b unterscheiden sich dann um dp, dv, dT von denen des Punktes a . Dies sind die vollständigen Differentiale der Zustandsgrößen im Punkte a für diese Zustandsänderung. Auch ihre Quotienten, die vollständigen Differentialquotienten $dp/dv, dv/dT$ und dp/dT haben einen geometrischen Sinn. Projiziert man die Raumkurve mit ihrem Element ab auf die pv -Ebene, so erhält man dort die p, v -Kurve der Zustandsänderung. Ihre elementaren Änderungen dp und dv sind nicht verschieden von denen der Raumkurve. Der Quotient dp/dv stellt daher die Tangentenrichtung der p, v -Kurve unserer Zustandsänderung dar; ebenso erhält man durch Projektion der Raumkurve auf die v, T -Ebene die v, T -Kurve unserer Zustands-

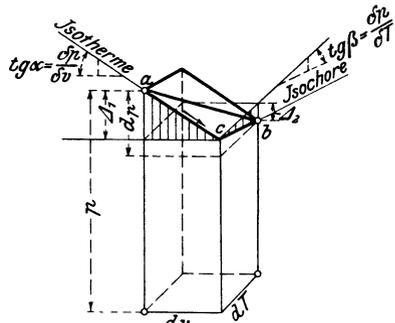


Fig. 2.

änderung und dv/dT als ihre Tangentenrichtung; schließlich durch Projektion auf die p, T -Ebene den Quotienten dp/dT als Tangentenrichtung an die p, T -Kurve.

In welchem Zusammenhang stehen nun diese drei Quotienten? Man kann nach Fig 2 von a nach b anstatt auf der Raumkurve auch auf folgendem Wege gelangen. Von a aus schreitet man in der durch diesen Punkt gehenden p, v -Ebene, also auf der Isotherme durch a , auf der Zustandsfläche um dv bis c weiter. Die Tangente des Richtungswinkels der Isotherme ist $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$. Daher ändert sich von a nach c der Druck um

$$\Delta_1 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot dv.$$

Von c aus gelangt man nach dem Endpunkt b , indem man der Isochore nach in der durch c gehenden v, T -Ebene um dT weiterschreitet. Da die Richtung der Isochore durch $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ gegeben ist, so ändert sich hierbei der Druck um

$$\Delta_2 = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot dT.$$

Im ganzen ändert sich nun von a bis b der Druck um

$$dp = \Delta_1 + \Delta_2 \quad \text{oder} \\ dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT \quad (1)$$

Dies ist eine Beziehung zwischen den drei vollständigen Differentialen des Druckes, des Volumens und der Temperatur. Für die Differentialquotienten folgt z. B. durch Division mit dv aus Gl. 1

$$\frac{dp}{dv} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{dT}{dv}.$$

Hierdurch ist der Zusammenhang zwischen den Tangentenrichtungen der p, v und der T, v -Kurve einer beliebigen Zustandsänderung gegeben. Er wird, wie man sieht, durch die Tangentenrichtungen der Isotherme und Isochore vermittelt. Sind diese bekannt und z. B. dp/dv für eine beliebige Zustandsänderung gegeben, so ist dT/dv berechenbar.

Beispiel. Die Zustandsänderung eines idealen Gases folge in der p, v -Ebene dem Gesetz

$$pv^m = \text{konst.},$$

wobei m eine beliebige Zahl sei (Polytrope). Wie ändert sich hierbei die Temperatur mit dem Volumen?

Da es sich um ein ideales Gas handelt, so ist nach Abschn. 1

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2}$$

und

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}.$$

Daher ist nach Gl. 1

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{RT}{v^2} + \frac{R}{v} \cdot \frac{dT}{dv},$$

somit

$$\frac{dT}{dv} = \frac{v}{R} \left(\frac{dp}{dv} + \frac{RT}{v^2} \right).$$

Nun ist aber wegen

$$p = \frac{\text{konst.}}{vm},$$

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{m \cdot \text{konst.}}{vm+1} = -m \frac{p}{v},$$

also

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dv} &= \frac{v}{R} \left(-m \frac{p}{v} + \frac{RT}{v^2} \right) \\ &= -m \cdot \frac{p}{R} + \frac{T}{v}. \end{aligned}$$

Mit $p = \frac{RT}{v}$ wird hieraus

$$\frac{dT}{dv} = - (m-1) \frac{T}{v}.$$

Mit zunehmendem Volumen nimmt also die Temperatur ab, wenn $m > 1$, zu, wenn $m < 1$. (Bd. I, Abschn. 29, Nr. 5; Abschn. 26, auch Fig. 34). Die gleichen Beziehungen wurden dort anders hergeleitet.

Für die Temperatur-Volumenkurve folgt aus der Tangentenrichtung die Gleichung der allgemeinen Hyperbel (bzw. Parabel)

$$T \cdot vm - 1 = \text{konst.}$$

Will man ferner wissen, welchem Gesetz die p , T -Kurve folgt, so dividiert man Gl. 1 mit dp und erhält

$$1 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \frac{dv}{dp} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{dT}{dp}.$$

Mit den gleichen Werten der partiellen Quotienten wie oben wird

$$\begin{aligned} 1 &= -\frac{RT}{v^2} \cdot \frac{dv}{dp} + \frac{R}{v} \cdot \frac{dT}{dp} \\ \frac{dT}{dp} &= \frac{v}{R} \cdot \left(1 + \frac{RT}{v^2} \cdot \frac{dv}{dp} \right). \end{aligned}$$

Mit dem Wert von dv/dp hat man

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v}{R} - \frac{1}{m} \frac{T}{v} \cdot \frac{v}{p}$$

und mit

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

Wenn der Druck abnimmt, nimmt auch die Temperatur ab, falls $m > 1$, zu, falls $m < 1$. Die Gleichung der T , p -Kurve wird

$$T \cdot p^{\frac{1-m}{m}} = \text{konst.}$$

Man kann nun von a nach b , Fig. 2, auch noch in anderer Weise gelangen, z. B. indem man zunächst auf einer Isobare um dv und dann auf einer Isochore um dp weitergeht. Man erhält dann in ganz gleicher Weise

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Oder man geht zunächst um dp auf einer Isotherme, dann um dT auf einer Isobare weiter und erhält

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Von Gl. 1 unterscheidet sich Gl. 2 dadurch, daß sie statt $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ enthält $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$, und Gl. 3 dadurch, daß sie statt $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ enthält $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$. Wenn die vollständige Zustandsgleichung vorliegt, wie bei einem idealen Gas, führt jede der drei Gleichungen zum Ziel. Ist dies nicht der Fall und kennt man z. B. nicht den isothermischen, sondern nur den isochorischen und isobarischen Verlauf, so müßte man statt Gl. 1 Gl. 2 benützen.

Zusammenhang der partiellen Differentialquotienten einer und derselben Zustandsfläche untereinander. Setzt man in Gl. 1 $dp = 0$, d. h. wendet man diese Gleichung auf die Zustandsänderung mit konstantem Druck an, so erhält man

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT_p$$

und es wird wegen

$$\begin{aligned} \left(\frac{dv}{dT}\right)_p &= \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v &= -1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4) \end{aligned}$$

Sind also von einem beliebigen gas- oder dampfförmigen (überhitzten), flüssigen oder festen homogenen Körper zwei der Quotienten bekannt, so ist der dritte berechenbar. Zum gleichen Ergebnis führen auch Gl. 2 u. 3.

Der Zustand eines Körpers kann anstatt durch p, v, T auch durch drei beliebige andere Zustandsgrößen bestimmt gedacht werden, vgl. S. 5, etwa durch p, J, S oder v, u, J usw. Zwischen je drei Zustandsgrößen bestehen daher sinngemäß die gleichen allgemeinen Beziehungen wie zwischen p, v, T Gl. 1, 2 und 3.

Wählen wir z. B. T, S, p , so gilt, wenn p, T die unabhängigen Veränderlichen sind

$$S = f(p, T)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$$

und

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = -1.$$

3. Ausdehnungs-, Spannungs- und Kompressibilitätskoeffizient.

Erwärmt man einen Körper bei konstantem Druck, so vergrößert er sein Volumen bei jedem Grad Erwärmung um einen gewissen Bruchteil. Solange die Raumänderungen verhältnismäßig klein bleiben, ist es gleichgültig, ob man bei größeren Temperaturänderungen für jeden Grad Erwärmung das wahre, augenblickliche Volumen oder das ursprüngliche Volumen als Bezugsgröße nimmt. Bei den großen Raumänderungen der luftartigen Körper ist es nötig, um eine unveränderliche Bezugsgröße zu haben, das Volumen v_0 bei 0^0 dafür zu wählen. Man hat dann, wenn Δv die Volumenänderung durch 1^0 bei dem konstanten Druck p bedeutet, den Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_p = \frac{\Delta v}{v_0} \text{ und wegen}$$

$$\Delta v = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p$$

$$\alpha_p = \frac{1}{v_0} \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \dots \dots \dots (1)$$

Für Gase ist nach Abschn. 1

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{R}{p}, \text{ also}$$

$$\alpha_p = \frac{R}{pv_0} \text{ und da } pv_0 = RT_0 \text{ ist}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273 + t_0} = \frac{1}{273} \text{ wegen } t_0 = 0.$$

(Gay-Lussacsches Gesetz.)

Erwärmt man den Körper bei konstantem Volumen, so wächst der Druck. Einer Temperaturzunahme um dt entspricht eine Druckzunahme um dp . 1^0 Temperaturzunahme also die absolute Druckänderung

$$\Delta p = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v$$

und die verhältnismäßige Druckänderung, bezogen auf den Druck bei 0^0

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{1}{p_0} \left(\frac{dp}{dt}\right)_v.$$

Dies ist der Spannungskoeffizient

$$\alpha_v = \frac{1}{p_0} \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \dots \dots \dots (2)$$

Für Gase ist $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{v}$, daher

$$\alpha_v = \frac{R}{p_0 v} \text{ und wegen } p_0 v = RT_0$$

$$\alpha_v = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273} = \alpha_p.$$

Die erste Beziehung ist das Gay-Lussacsche Gesetz in seiner einfachsten Form und die zweite folgt daraus, wie aus Bd. I bekannt, mit Hilfe des Boyleschen Gesetzes. Für Gase enthalten also die umstehenden Ermittlungen nur bekanntes, d. h. die ursprünglichen Grundlagen der Zustandsgleichung. —

Für andere Körper sind die Ausdehnungs- und Druckkoeffizienten nicht identisch und z. B. für überhitzte Dämpfe auch α_v nicht $1/273$. Allgemein hat man

$$\alpha_p = \frac{p_0}{v_0} \cdot \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v} \quad (3)$$

Steigert man den Druck bei konstanter Temperatur, z. B. indem man einen flüssigen Körper komprimiert, so nimmt das Volumen bei einer Drucksteigerung um dp ab um dv , also bei einer solchen um 1 kg/qm um

$$\Delta v = \left(\frac{dv}{dp}\right)_T$$

In Bruchteilen des augenblicklichen Volumens ist dies

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dp}\right)_T$$

Damit diese Zahl nicht negativ wird, weil einem positiven dp stets ein negatives dv entspricht, so setzen wir den Kompressibilitätskoeffizienten, also die verhältnismäßige Raumänderung durch eine Drucksteigerung um die Druckeinheit,

$$\alpha_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dp}\right)_T \quad (4)$$

Für Gase gilt

$$\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = -\frac{RT}{p^2}, \text{ also}$$

$$\alpha_T = \frac{RT}{p^2 v} = \frac{1}{p},$$

d. h. α_T ist der reziproke Wert des Druckes und nimmt ab, wie dieser wächst. Die verhältnismäßige Zusammendrückbarkeit und Dehnbarkeit (Elastizität) ist um so kleiner, je höher der Druck. Auch dies kann man unmittelbar aus dem Boyleschen Gesetz folgern.

Fig. 3 zeigt die Bedeutung der drei Koeffizienten in graphischer Darstellung.

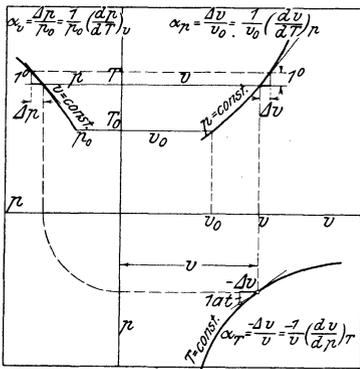


Fig. 3.

4. Zusammenhang der Zustandsflächen mit den Zustandstafeln.

Die Zustandsflächen sind zwar sehr anschaulich, können jedoch wegen ihrer räumlichen Krümmung nicht zu praktischen Rechnungen benützt werden. Für diesen Zweck sind die Zustandstafeln bestimmt, die in einer einzigen Ebene den Zusammenhang von drei oder mehr Zustandsgrößen darstellen. Man kann sich solche Tafeln, wie sie in Bd. I in größerer Zahl enthalten sind, aus den Zustandsflächen durch Projektion der gleichartigen Kurvensysteme, z. B. der Isothermen, Isobaren, Adiabaten usw. entstanden denken. Je nach der Art der Zustandsgrößen, die als Koordinaten der Zustandsfläche gewählt werden, verlaufen dann auch die projizierten Isothermen, Adiabaten usw. verschieden.

Wählen wir z. B. p, v, T als Koordinaten und projizieren die drei Kurvenscharen Fig. 1 in die p, v -Ebene, so erhalten wir eine

Tafel nach Fig. 4. Die Isothermen sind hyperbelartige Kurven, kongruent mit den Isothermen der Zustandsfläche; die Isochoren und Isobaren werden den Achsen parallele Gerade. In einem beliebigen Punkt der Ebene sind p und v daher durch die Koordinaten selbst gegeben. Dagegen ist die T -Koordinate in der Projektion verschwunden; an ihrer Stelle muß der durch P gehenden Isotherme ihre zugehörige Temperatur T_3 zahlenmäßig beigeschrieben sein; sämtliche Isothermen sind so zu beschriften. Liegt ein Punkt nicht auf einer gezeichneten Isotherme, so muß seine Temperatur nach Maßgabe seiner Entfernung von den nächstgelegenen Isothermen geschätzt werden. In dieser Weise behandelt, genügt also die Projektion der Zustandsfläche auf eine Koordinatenebene. Anstatt der p, v -Ebene könnte man aber ebensogut die v, T - oder p, T -Ebene wählen und erhielte dann Tafeln der Form Fig. 5 und Fig. 6. Besonders einfach werden für Gase die Tafeln nach Fig. 5 und 6, da die Isobaren- und Isochorenkurven zu Geradenbüscheln werden, vgl. Bd. I, Fig. 6 und Tafel IIIa, rechter Teil.

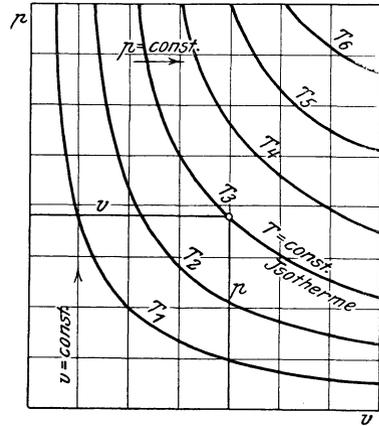


Fig. 4.

Die v, T -Ebene könnte man aber ebensogut die v, T - oder p, T -Ebene wählen und erhielte dann Tafeln der Form Fig. 5 und Fig. 6. Besonders einfach werden für Gase die Tafeln nach Fig. 5 und 6, da die Isobaren- und Isochorenkurven zu Geradenbüscheln werden, vgl. Bd. I, Fig. 6 und Tafel IIIa, rechter Teil.

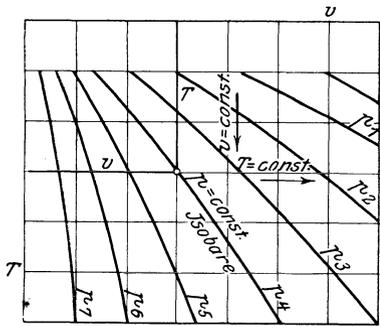


Fig. 5.

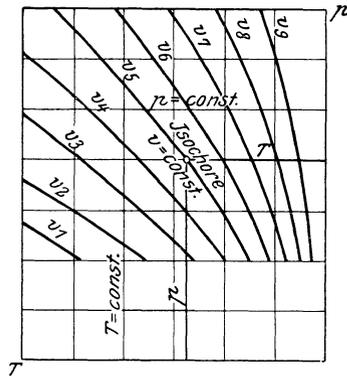


Fig. 6.

Eine v, T -Tafel nach Fig. 5 mit krummen Isobaren enthält Bd. I, Tafel IIIa, für überhitzten Wasserdampf.

Man kann nun in den Zustandstafeln der p, v, T -Fläche auch beliebige andere Zustandsänderungen eintragen. Denkt man sich die räumliche Adiabate der Zustandsfläche auf die p, v -Ebene projiziert, so entsteht daselbst die Adiabate p, v , deren Koordinaten

die Änderung von Druck und Volumen bei adiabatischer Zustandsänderung zeigen. Aber auch die Temperaturänderungen sind ablesbar in den Schnittpunkten der p, v -Kurve mit den Kurven der Isothermenschar. Auch hier genügt eine Ebene zur Darstellung. Der praktische Vorteil leuchtet ein: an Stelle der räumlichen Adiabate tritt die ebene Adiabate in Verbindung mit einer ebenen Isothermenschar.

Zustandstafeln mit der Entropie als einer Koordinate. Adiabatische Zustandsänderungen spielen in der Technik eine wichtige Rolle. In der p, v - oder p, T - oder v, T -Ebene der p, v, T -Fläche sind die Adiabaten krummlinig. Wählt man jedoch die Entropie als die

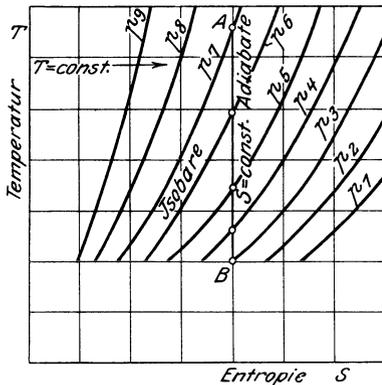


Fig. 7.

eine Zustandsgröße, somit als Zustandsfläche z. B. eine p, T, S -Fläche, so wird die Darstellung der Adiabaten in solchen Tafeln, die S als die eine Achse enthalten, sehr bequem. Bei umkehrbaren adiabatischen Zustandsänderungen bleibt ja S unverändert und daher werden die Adiabaten als Linien $S = \text{const.}$ Gerade senkrecht zur S -Achse der Tafel. Projizieren wir nun z. B. auf die S, T -Ebene, so erhalten wir eine Tafel nach Fig. 7, in der die Isobaren gekrümmt sind und in ihrer wahren Gestalt, wie auf der Zustandsfläche, erscheinen.

Jeder von ihnen muß der Druck zahlenmäßig beigeschrieben sein. Die Änderungen des Druckes bei adiabatischer Ausdehnung ergeben sich dann durch die Schnittpunkte der Geraden AB mit diesen Isobaren, die Temperaturen dagegen als Ordinaten selbst.

In ähnlicher Weise kann man sich z. B. auch die bekannte Molliersche J, S -Tafel für Wasserdampf mit Kurven konstanten Druckes entstanden denken. Die Zustandsfläche wäre eine Fläche mit J, S und p als Koordinaten. Projiziert man in die J, S -Ebene, so werden die Kurven gleichen Wärmeinhalts und gleicher Entropie Gerade parallel diesen Achsen, während die Isobaren eine Kurvenschar bilden. Die Isothermen dieser Tafel sind die Projektionen der räumlich gekrümmten Isothermen der Zustandsfläche J, S, p ; sie können aber auch als ebene Kurven einer zweiten Zustandsfläche J, S, T entstehen.

Die Zustandstafeln im I. Band sind in etwas anderer Weise erklärt, so nämlich, wie sie wirklich beim Aufzeichnen entstehen. Die obige Ableitung aus den Zustandsflächen faßt nur alle diese Zustandstafeln unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammen, ohne sonst mehr zu leisten.

5. Die allgemeinen Beziehungen der Zustandsgrößen p, v, T, U, J, S untereinander und zu den spezifischen Wärmen c_p und c_v auf Grund der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie.

Ohne eine bestimmte Form der Zustandsgleichung (z. B. die Gasgleichung) vorauszusetzen, können unter Beachtung des allgemeinen Zusammenhangs je dreier Zustandsgrößen durch eine Zustandsfläche (A. 2) und auf Grund der beiden Hauptsätze eine Reihe grundlegender und für beliebige homogene Körper gültiger Beziehungen ermittelt werden.

Der I. Hauptsatz ergibt für die bei einer beliebigen Zustandsänderung dem Körper zuzuführende oder zu entziehende Wärmemenge nach Bd. I, Abschn. 89

$$dQ = dU + A p dv \dots \dots \dots \text{(I)}$$

oder in anderer Form nach Bd. I, Abschn. 90

$$dQ = di - A v dp \dots \dots \dots \text{(Ia)}$$

Der II. Hauptsatz ergibt für die gleiche Wärmemenge den Ausdruck

$$dQ = T dS \dots \dots \dots \text{(II)}$$

falls die Zustandsänderung umkehrbar ist.

Durch Gleichsetzen von I und II folgt

$$T dS = dU + A p dv \dots \dots \dots \text{(III)}$$

Diese Gleichung III gilt für umkehrbare und für nicht umkehrbare Zustandsänderungen, was man schon daraus schließen kann, daß Gl. III eine Beziehung zwischen Zustandsgrößen allein ist (T, S, U, p, v), während die Wärmemenge dQ , die keine Zustandsgröße ist, nicht auftritt. Begründet ist diese unbeschränkte Gültigkeit von Gl. III wie folgt. Ist die Zustandsänderung nicht umkehrbar, z. B. eine Drosselung von p auf $p - dp$, so ist zwar die wahre zuzuführende Wärme

$$dQ < T dS \text{ (Bd. I, Abschn. 99)} \dots \dots \dots \text{(IIa)}$$

Man kann jedoch den gleichen Endzustand auch auf einem beliebigen umkehrbaren Wege erreichen, wobei dann die (andere) Wärmemenge

$$dQ' = T dS$$

zuzuführen ist.

Diese Wärmemenge ist aber nach Gl. I, die für alle umkehrbaren Änderungen gilt, auch

$$dQ' = dU + A p dv,$$

somit muß Gl. III, die auch aus den letzten beiden Beziehungen folgt, allgemein gelten.

Übrigens erkennt man, daß Gl. I nicht unbeschränkt auch für nicht umkehrbare Zustandsänderungen gilt, wie man aus

der unbeschränkten Gültigkeit des I. Hauptsatzes schließen möchte. Die Form von Gl. I setzt nämlich voraus, daß die äußere vom Körper abgegebene Arbeit gleich $p dv$ sei. Dies ist aber nur der Fall, wenn Gleichgewicht zwischen den äußeren Drücken und den Körperdrücken (Gasdrücken) herrscht, also z. B. nicht bei der Drosselung. Will man den I. Hauptsatz auf solche Fälle anwenden, so muß man setzen

$$dQ = dU + A dL \dots \dots \dots \text{(Ic)}$$

worin dL die wirklich vom Körper abgegebene Arbeit darstellt, die nur im Falle des Gleichgewichts der Kräfte identisch mit $p dv = dL$ ist.

Für solche Zustandsänderungen, die nur wegen Temperatursturzes beim Wärmeaustausch nicht umkehrbar sind, gilt natürlich Gl. I unverändert.

Bei der Drosselung wird z. B., wenn keine Wärme zugeführt wird, also $dQ = 0$ ist, nach Gl. Ic

$$dU = -A dL.$$

Nach Gl. IIa bleibt dS unbestimmt, die Gleichung sagt nur aus

$$0 < T dS, \text{ also}$$

$$dS > 0.$$

Die Änderung der Entropie ergibt jedoch Gl. III, nämlich

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU}{T} + \frac{A p dv}{T} \\ &= -A \frac{dL}{T} + \frac{A p dv}{T} \end{aligned}$$

Bei der Drosselung ist nun

$$dL = d(pv), \text{ daher}$$

$$dS = \frac{A}{T} (p dv - d(pv)) = -\frac{A}{T} v dp,$$

also da dp negativ ist, eine Zunahme.

Zu diesen Hauptgleichungen treten die aus Abschn. 2 bekannten Differentialbeziehungen zwischen je drei beliebigen Zustandsgrößen. Es kommt nun im folgenden hauptsächlich darauf an, diejenigen Zustandsgrößen, die eine mehr abgeleitete Bedeutung besitzen und im allgemeinen nicht direkt meßbar sind, also die Größen

U die Energie,

J den Wärmehalt bei konstantem Druck

oder die Enthalpie,

S die Entropie,

durch die einfachen Zustandsgrößen p, v, T auszudrücken. Dabei muß man zuerst Entscheidung treffen über die unabhängigen Veränderlichen. Drei Fälle sind möglich: entweder v und T , oder p und T oder p und v sind unabhängig veränderlich, d. h. beide frei wählbar. Im ersten Falle haben wir dann die 4 Zustandsflächen

$$c_v = T \cdot \left(\frac{dS}{dT} \right)_v, \text{ identisch mit}$$

$$c_v = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \dots \dots \dots (2)$$

Die graphische Bedeutung dieser Beziehung zeigt Fig. 8. Wegen der Ähnlichkeit der schraffierten Dreiecke ist mit Gl. 2 die Subtangente der Linie $v = \text{const.}$ im T, S -Diagramm gleich c_v . Vgl. hierzu Bd. I, S. 135 und Fig. 44. — Nach Gl. 1 ist c_v gleich dem Neigungsverhältnis der Tangente an die Kurve der Wärmemengen $Q_v (= U_v)$ mit T als Ordinaten, Fig. 8a; in Bd. I, Tafel I maßstäblich für Luft und Feuergase.

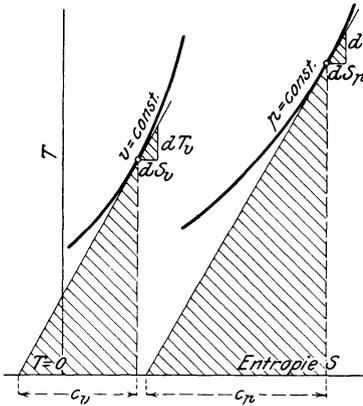


Fig. 8.

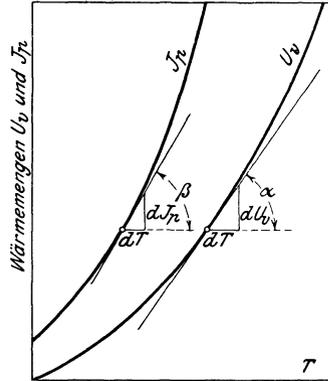


Fig. 9.

Für konstanten Druck ist es zweckmäßig, von Gl. Ia auszugehen. Es ist

$$cdT = dJ - Avdp$$

also für

$$dp = 0$$

$$c_p dT_p = dJ_p$$

$$c_p = \left(\frac{dJ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_p \dots \dots \dots (3)$$

Man kann aber auch von Gl. I ausgehen. Dann wird

$$c_p dT_p = dU_p + Apdv_p, \text{ also}$$

$$c_p = \left(\frac{dU}{dT} \right)_p + Ap \left(\frac{dv}{dT} \right)_p \text{ oder}$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \dots \dots \dots (3a)$$

Aus Gl. II geht hervor

$$c_p dT_p = T dS_p$$

$$c_p = T \cdot \left(\frac{dS}{dT}\right)_p \dots \dots \dots (4)$$

Die Bedeutung von Gl. 3 und 4 zeigen ebenfalls die Figuren 9 und 8 in entsprechender Weise wie für c_v .

Ermittlung von Q, U, J, S ausgedrückt durch p, v, T, c_p und c_v .

a) v und T sind unabhängig veränderlich (d. h. bekannt und gegeben).

Wir gehen von Gl. III aus:

$$TdS = dU + Apdv. \text{ Danach ist}$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{Apdv}{T}.$$

Nun gilt aber $U = f_1(T, v)$, daher nach Abschn. 2

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT$$

Hiermit wird

$$dS = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{T} + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \frac{dT}{T} + \frac{Apdv}{T}, \text{ oder}$$

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + Ap \right] dv$$

Nun ist aber auch S eine Funktion von T, v

$$S = f_2(T, v) \text{ daher}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv.$$

Diese Gleichung ist mit der vorletzten für beliebige Werte von dT und dv nur verträglich, wenn die Koeffizienten von dT und dv in beiden gleich sind. Hiermit folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \text{ und } \dots \dots \dots (5)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T} \cdot \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + Ap \right] \dots \dots \dots (6)$$

Aus diesen beiden Gleichungen kann nun S eliminiert werden, indem man die erste nach v bei konstantem T , die zweite nach T bei konstantem v ableitet. Man erhält dann in der ersten Gleichung links

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v},$$

in der zweiten Gleichung links

$$\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T}.$$

Diese beiden Ausdrücke sind nach einer bekannten Regel der Differentialrechnung einander gleich; daher sind auch die entsprechend abgeleiteten rechten Gleichungsseiten einander gleich. Diese Ableitungen sind

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial U}{\partial T \partial v}$$

für die erste Gleichung; für die zweite

$$\frac{1}{T} \cdot \left[\frac{\partial U}{\partial v \partial T} + A \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] - \frac{1}{T^2} \cdot \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + A p \right]$$

Durch Gleichsetzen dieser beiden Ausdrücke folgt

$$A \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + A p \right], \text{ also}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = A T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - A p \quad (7)$$

Ferner folgt aus Gl. 6 hiermit

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = A \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (8)$$

Mit Gl. 7 ist nun die Energie, mit Gl. 8 die Entropie durch p, v, T ausgedrückt, wenigstens soweit die Veränderungen dieser Werte mit dem Volumen bei isothermischer Zustandsänderung in Frage kommen.

Man kann jedoch mit Hilfe von Gl. 7, 8 und 5 auch die vollständigen Differentiale von U und S in p, v, T ausdrücken, d. h. die Änderungen von U und S bei beliebigen Zustandsänderungen angeben. Wir hatten oben

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT.$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T$ ist aus Gl. 7 bekannt, $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ nach Gl. 1 identisch mit c_v .

Daher ist

$$dU = \left[A T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - A p \right] dv + c_v dT \quad . . . (9)$$

Die vollständige Entropieänderung folgt aus

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT$$

mit Gl. 8 und Gl. 2

$$dS = A \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + \frac{c_v}{T} dT \quad (10)$$

Für die bei der Zustandsänderung zuzuführende Wärmemenge folgt wegen

$$dQ = T dS \quad \dots \dots \dots \quad \text{(II)}$$

$$dQ = AT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + c_v dT \quad \dots \dots \dots \quad \text{(11)}$$

Wenn nun die Zustandsgleichung p, v, T eines Körpers bekannt ist, so können wir mit Gl. 9, 10, 11 die Änderungen der Energie und Entropie, sowie die zu- oder abzuleitende Wärme für eine ganz beliebige Zustandsänderung berechnen, deren nähere Bedingungen bestimmt sind — vorausgesetzt, daß c_v bekannt ist. Aber auch c_v selbst ist durch die Zustandsgleichung mitbestimmt, wie weiter unten folgt.

Anwendung auf ideale und wirkliche Gase.

Von den beständigen Gasen weiß man seit den Versuchen von Regnault und Joule, daß ihr Energieinhalt unverändert bleibt, wenn ihr Volumen isothermisch vergrößert oder vermindert wird. Druckluft von 10 at besitzt bei gleicher Temperatur keine andere innere Energie U als bei 1 at. Dies folgt nun auch aus Gl. 7, also aus den beiden Hauptsätzen der Wärmetheorie, wenn man nur voraussetzt, daß diese Gase der Zustandsgleichung

$$pv = RT$$

folgen. In diesem Falle ist nämlich

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

also nach Gl. 7

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T &= \frac{AT \cdot R}{v} - Ap \\ &= Ap - Ap = 0. \end{aligned}$$

Wenn also das Gas isothermisch ausgedehnt oder verdichtet wird, behält es seine Energie unverändert. Umgekehrt kann man daraus schließen: wenn ein Gas so ausgedehnt oder verdichtet wird, daß sich seine Energie nicht ändern kann — z. B. wenn es aus einem wärmedichten Gefäß in ein anderes leeres, ebenfalls wärmedichtes Gefäß überströmt, wobei auch keine Arbeit abgegeben oder aufgenommen wird, so muß seine Temperatur unverändert bleiben (Versuche von Joule).

Die Änderung der inneren Energie, wenn das Gas eine beliebige andere als isothermische Zustandsänderung erleidet — z. B. eine adiabatische Verdichtung oder eine ebensolche Expansion mit Arbeitsleistung — ist nach Gl. 9 einfach

$$dU = c_v dT,$$

so groß wie für gleiche Temperaturänderung bei konstantem Volumen.

Von dieser Gleichung ist im I. Bd. bei den Zustandsänderungen der Gase vielfach Gebrauch gemacht worden.

Gl. 10 und 11 gehen hiermit in die altbekannten Wärme- und Entropiegleichungen der Gase über. (Bd. I, Abschn. 23 und 28.)

Spezifische Wärme idealer Gase. Da sich die Energie U mit dem Volumen und deshalb bei gegebener Temperatur mit dem Druck nicht ändert, so ist U nur eine Funktion der Temperatur. Man hat also

$$U = f(T) + \text{konst.}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = AT \cdot \frac{p}{a+t} - Ap = Ap \cdot \left[\frac{T}{a+t} - 1\right]$$

oder

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = Ap \left[\frac{273+t}{a+t} - 1\right].$$

Nun ist nach den Versuchen $a < 273$ (Fig. 10), daher ist die Klammer rechts immer positiv, die innere Energie des Heißdampfs von bestimmter Temperatur ist um so größer, je größer sein Volumen, je niedriger sein Druck ist. Mit sinkendem Druck werden die Unterschiede aber immer kleiner, weil a größer wird und der Dampf sich dem Gaszustand nähert. — Die Vergrößerung der Energie des isothermisch expandierenden Dampfes geht natürlich auf Kosten eines Teiles der zuzuführenden Wärme.

b) p und T sind unabhängig veränderlich.

Die Entwicklung führt auf ganz gleichem Wege zur Bestimmung der Energie, Entropie und Wärmezufuhr wie unter a. Es ist jedoch zweckmäßig, mit c_p anstatt c_v und mit dem Wärmehalt J anstatt mit der Energie U zu rechnen. Wir benützen daher die zweite Form der Hauptgleichung, Gl. Ia,

$$dQ = dJ - Avdp,$$

oder vereinigt mit der dritten Hauptgleichung, Gl. III

$$TdS = dJ - Avdp.$$

Hieraus wird

$$dS = \frac{dJ}{T} - \frac{Av}{T} dp.$$

Nun ist aber wegen

$$J = f(p, T)$$

auch

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p dT, \dots \dots \dots (12)$$

daher

$$dS = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \cdot \left[\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T - Av\right] dp.$$

Andererseits ist aber wegen

$$S = f_1(p, T)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \dots \dots \dots (13)$$

Sollen nun die letzte und vorletzte Gleichung für alle beliebigen Werte von dT und dp identisch sein, so müssen die Koeffizienten von dT und dp in beiden gleich sein. Also ist

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p \dots \dots \dots (14)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \cdot \left[\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T - Av\right] \dots \dots \dots (15)$$

Hieraus kann S eliminiert werden, indem man die erste Gleichung

nach p bei konstantem T , die zweite nach T bei konstantem p ableitet. Die linken Seiten werden dann

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} \text{ und } \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T}, \text{ also gleich.}$$

Somit sind auch die Ableitungen der rechten Seiten gleich.

Also ist:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 J}{\partial T \partial p} &= \frac{1}{T} \cdot \left[\frac{\partial^2 J}{\partial p \partial T} - A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] - \frac{1}{T^2} \cdot \left[\left(\frac{\partial J}{\partial p} \right)_T - A v \right], \text{ oder} \\ A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial J}{\partial p} \right)_T - A v \right], \text{ somit} \\ \left(\frac{\partial J}{\partial p} \right)_T &= - A T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + A v \quad (16) \end{aligned}$$

Hiermit ist der Wärmehalt, wenigstens soweit seine Änderung mit dem Druck bei isothermischer Zustandsänderung in Frage kommt, in p, v, T ausgedrückt. Für die gleichzeitige Änderung der Entropie folgt aus Gl. 15 mit Gl. 16

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (17)$$

Die Änderungen von J und S bei beliebigen Zustandsänderungen folgen aus Gl. 12 und 13, wenn man noch beachtet, daß nach Gl. 3

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_p = c_p \text{ und nach Gl. 4}$$

$$T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = c_p \text{ ist,}$$

$$dJ = c_p dT - A \cdot \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp \quad (18)$$

$$dS = \frac{c_p}{T} dT - A \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (19)$$

$$dQ = c_p dT - A T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (20)$$

Diese Gleichungen entsprechen genau den Gleichungen 7—11 oben unter a; Anwendungen vgl. Abschn. 11.

c) p und v sind unabhängige Veränderliche.

Die Entwicklung wird hier einfacher als unter a und b. Wir haben wegen $U = f(p, v)$ für die Energieänderung

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_p dv.$$

Nun ist aber

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$$

und hierin nach Gl. 1

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = c_v,$$

daher

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \dots \dots \dots (21)$$

Ferner ist

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$$

und hierin nach Gl. 3a

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = c_p - Ap \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

daher

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p = \left[c_p - Ap \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p = c_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - Ap \dots \dots \dots (22)$$

Gl. 21 und 22 beziehen sich auf Zustandsänderungen bei konstantem Volumen bzw. bei konstantem Druck. Für beliebige Zustandsänderungen wird

$$dU = c_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - Ap \right] dv \dots (23)$$

Die Entropieänderung wird nach Gl. III

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{Ap dv}{T},$$

also mit Gl. 23

$$dS = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv \dots \dots (24)$$

und daher die Wärmemenge

$$dQ = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + c_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv \dots \dots (25)$$

Beispiel. Für die adiabatische Zustandsänderung die Änderung des Druckes mit dem Volumen anzugeben.

Mit $dS = 0$, oder $dQ = 0$, wird aus Gl. 24 oder 25

$$0 = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + c_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv,$$

also

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{c_p}{c_v} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -\frac{c_p}{c_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \dots \dots \dots (26)$$

Für Gase ist bekanntlich (Bd. I, Abschn. 25)

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{p}{v},$$

wie sich auch aus Gl. 26 mit

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

ergibt.

Für überhitzte Dämpfe ist nach Fig. 10

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{a+t} \quad (a < 273), \dots (27)$$

also größer als bei Gasen; und nach Fig. 11 (vgl. auch Fig. 79 Bd. I und die Kurven v, T der Tafel IIa Bd. I)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{b+v}{273+t} > \text{als bei Gasen}^1) \quad (28)$$

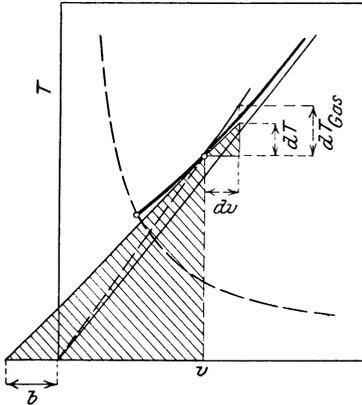


Fig. 11.

worin b beim gleichen Druck mit wachsender Überhitzung immer kleiner und im Gaszustand null wird. Man hat daher

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dv} &= -\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{p}{a+t} \cdot \frac{273+t}{b+v} \\ &= -\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{273+t}{a+t} \cdot \frac{p}{b+v} \\ \frac{dp}{dv} &= -\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{p}{v} \cdot \frac{273+t}{a+t} \cdot \frac{1}{1+\frac{b}{v}} \end{aligned}$$

Verglichen mit dem Wert

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_{gas} = -\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{p}{v}$$

zeigt dieser Ausdruck, daß die Adiabate der überhitzten Dämpfe genau genommen keine Hyperbel sein kann, wie man bei technischen Rechnungen anzunehmen pflegt; es müßte denn der Ausdruck

$$\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{273+t}{a+t} \cdot \frac{1}{1+\frac{b}{v}}$$

bei adiabatischer Änderung unverändert bleiben. Dies ist jedoch nicht anzunehmen. Wenn Druck und Temperatur sinken, nimmt c_p ab, c_v auch, aber weniger (vgl. Abschn. 6). Gleichzeitig nimmt a zu, so daß $\frac{273+t}{a+t}$ kleiner wird,

¹⁾ b ist der Abschnitt der Tangente an die Isobare der v, T -Tafel auf der negativen Volumenachse.

und somit auch $\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{273+t}{a+t}$. Gleichzeitig wächst aber v , während b sich nur langsam ändert. Dadurch wird der Ausdruck wieder vergrößert. Es ist nicht unmöglich, daß in gewissen Grenzen der ganze Ausdruck sich nur wenig ändert und dies erklärt auch die Möglichkeit, die Adiabate in diesen Grenzen durch eine Hyperbel zu ersetzen mit einem Exponenten gleich dem Mittelwert des Ausdruckes

$$\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{273+t}{a+t} \frac{1}{1+\frac{b}{v}}$$

Jedenfalls ist dieser Exponent nicht, wie bei den Gasen, identisch mit dem Verhältnis c_p/c_v der spezifischen Wärmen. So wird der bekannte Exponent 1,3 der Heißdampfadiabate

$$pv^{1,3} = \text{konst.}$$

nicht gleich dem Verhältnis c_p/c_v für Heißdampf sein.

Über die wahren Werte dieses Exponenten vgl. Abschn. 9 und 10.

6. Allgemeines Verhalten der spezifischen Wärmen c_p und c_v .

Der Unterschied der spezifischen Wärmen c_p und c_v der Gase ist nach Bd. I A. 21 für ein und dasselbe Gas unveränderlich, wie sich auch c_p und c_v selbst mit der Temperatur ändern mögen. Es ist für ein bestimmtes Gas

$$c_p - c_v = AR$$

und für alle Gase

$$mc_p - mc_v = 1,985,$$

mit m als Molekulargewicht des Gases.

Diese Beziehungen verlieren aber ihre Genauigkeit oder werden ungültig, wenn der Körper nicht mehr genau der Zustandsgleichung

$$p \cdot v = RT$$

folgt, wie die überhitzten Dämpfe in der näheren oder weiteren Umgebung der Sättigung, oder gar einem ganz anderen Zustandsgesetz wie die tropfbaren Flüssigkeiten.

Die Beziehungen in Abschn. 2 gestatten die Ermittlung des Unterschieds $c_p - c_v$ für einen beliebigen (homogenen) Körper, dessen Zustandsgesetze bei konstantem Druck und Volumen bekannt sind.

Die bei einer beliebigen Zustandsänderung zuzuführende Wärme ist nach Abschn. 5) Gl. 11

$$dQ = AT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + c_v dT.$$

Wendet man diese Beziehung auf eine Zustandsänderung mit konstantem Druck an, so wird wegen

$$dQ = c_p dT_p$$

$$c_p dT_p = AT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv_p + c_v dT_p,$$

also

$$c_p - c_v = AT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{dv}{dT} \right)_p$$

oder, da nach Abschn. 1

$$\left(\frac{dv}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$$c_p - c_v = AT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \dots \dots \dots (1)$$

Die gleiche Beziehung folgt aus der Gl. 20 Abschn. 5 unter b), wenn man diese auf eine Zustandsänderung bei konstantem Volumen anwendet. Fig. 12 zeigt Gl. 1 in graphischer Darstellung. Die Subtangenten v' an die Isobare der v, T -Tafel und p' an die Isochore der p, T -Tafel sind

$$v' = T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad p' = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v.$$

Die stärker gezogene Strecke auf der v -Achse ist nach der Konstruktion Fig. 12 gleich $p'v'/T$, also gleich der mit A dividierten rechten Seite von Gl. 1.

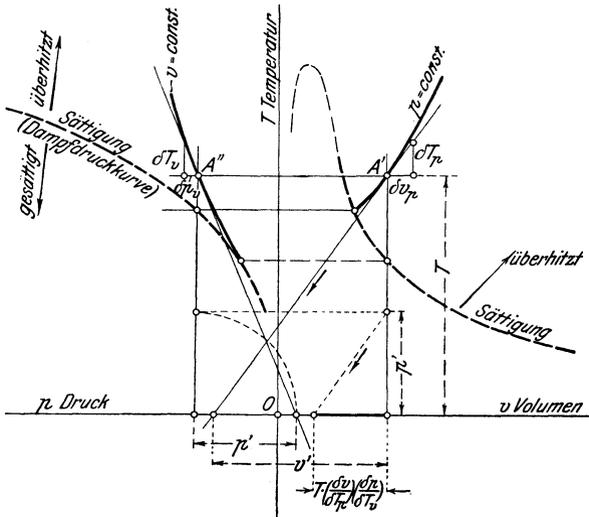


Fig. 12.

Für Gase folgt aus Gl. 1 die bekannte Beziehung, da nach Abschn. 1 (Beispiel)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{v} \cdot \frac{v}{T} = \frac{R}{T}$$

ist,

$$c_p - c_v = AR.$$

Für überhitzte Dämpfe ist nach Abschn. 5 sowohl $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$,

die Druckänderung bei Erwärmung unter konstantem Volumen, als auch $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, die Volumenänderung bei Erwärmung unter konstantem Druck größer als bei einem idealen Gas. Daher ist umso mehr das Produkt dieser Werte größer als im Gaszustand. Nach Gl. 1 folgt hieraus, daß für überhitzte Dämpfe

$$c_p - c_v > AR$$

ist, wenn R die Gaskonstante des Körpers bezeichnet (z. B. für Wasserdampf $R = 47,1$).

Schreibt man nach Abschn. 5c) Beisp.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{p}{a+t} \cdot \frac{b+v}{273+t},$$

so erhält man

$$c_p - c_v = A \cdot T \cdot \frac{p}{a+t} \cdot \frac{b+v}{273+t},$$

oder

$$c_p - c_v = A \cdot \frac{p(b+v)}{a+t}, \dots \dots \dots (2)$$

Mit $b = 0$, $a = 273$ (Gaszustand) würde daraus wieder

$$c_p - c_v = A \cdot \frac{pv}{T} = AR.$$

Für überhitzten Wasserdampf von 10 at ist z. B. an der Sättigungsgrenze nach Bd. I, Abschn. 44 (Tabelle) $a = 175^0$, mit $t = t_s = 179,1^0$, $v = v_s = 0,198$ cbm/kg. Ferner kann man aus der *TVS*-Tafel, Bd. I. Anhang, durch Ziehen einer Tangente an die Kurve $p = 10$ at im *TV*-Teil erhalten $(\partial v / \partial T)_p = 1/1680$, also wegen $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{b+v}{T}$, $b+v = (273 + 179,1)/1680 = 0,269$, also

$$b = 0,269 - 0,198 = 0,071.$$

Aus der Lindeschen Zustandsgleichung (Bd. I, Abschn. 39)

$$pv = 47,1 T - p(1 + 0,000002 p) \left[0,031 \left(\frac{373}{T}\right)^3 - 0,0052 \right]$$

folgt der gleiche Wert durch Ableitung nach T bei $p = \text{konst.}$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{47,1}{p} + (1 + 0,000002 p) 0,093 \cdot \left(\frac{373}{T}\right)^3 \frac{1}{T}$$

Setzt man den Druck p in at ein, also 10000 p statt p , so wird

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{47,1}{10000 p} + (1 + 0,02 p) 0,093 \cdot \left(\frac{373}{T}\right)^3 \frac{1}{T} \dots (3)$$

Mit $p = 10$ at, $T = 179,1 + 273 = 452,1$ wird hieraus

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{6,09}{10000} = \frac{1}{1642},$$

also

$$b + v = 452,1/1642 = 0,275, \quad b = 0,077.$$

Mit diesen Werten wird

$$c_p - c_v = \frac{1}{427} \cdot \frac{10 \cdot 10000 \cdot 0,275}{175,5 + 179,1} = \mathbf{0,1815}$$

Für den gasförmigen Zustand würde dagegen

$$c_p - c_v = \frac{1,985}{18,016} = 0,11$$

sein.

Abhängigkeit der Werte c_p und c_v vom Druck bei gleicher Temperatur.

Bei den Gasen sind c_p und c_v vom Druck unabhängig (vgl. A. 5 a). Sobald aber das Gasgesetz nicht mehr befolgt wird, hört diese Unabhängigkeit auf. Aus den dort abgeleiteten Beziehungen ergibt sich die Veränderung von c_p und c_v mit dem Druck bzw. Volumen, wie folgt.

Aus der Zustandsänderung bei konstantem Druck folgt

$$T \cdot dS_p = c_p \cdot dT_p$$

oder

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \quad (\text{Gl. 4, Abschn. 5}).$$

Ferner ergab sich unter b, Abschn. 5, Gl. 17

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -A \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Leitet man diese beiden Gleichungen nach p bei konst. T , bzw. nach T bei konst. p ab, so erhält man

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$$

und

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = -A \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p.$$

Die linken Seiten sind gleich, daher wird

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -AT \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad \dots \dots \dots (4)$$

Eine ganz ähnliche Herleitung ergibt die entsprechende Beziehung für c_v . Aus der Zustandsänderung bei konstantem Volumen folgt zunächst

$$T \cdot dS_v = c_v \cdot dT_v$$

oder
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}.$$

Ferner ergab sich unter a, Abschn. 5

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = A \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Leitet man die erste Gleichung ab nach v bei konstantem T , die zweite nach T bei konstantem v , so werden die linken Seiten wieder gleich und man erhält

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = AT \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \dots \dots \dots (5)$$

Will man statt der Abhängigkeit vom Volumen, wie in der letzten Gleichung für c_v , diejenige vom Druck, so hat man nur zu schreiben,

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

und erhält mit Gl. 5

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = AT \frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \dots \dots \dots (5a)$$

Die Gleichungen 4 und 5 bestätigen zunächst die Unabhängigkeit von c_p und c_v für Gase vom Druck und Volumen. Da nämlich für Gase im v, T -Diagramm die Linien gleichen Druckes und im p, T -Diagramm die Linien gleichen Volumens Gerade durch den Ursprung sind, so ist für den gleichen Druck $\frac{\partial v}{\partial T}$, für das gleiche Volumen $\frac{\partial p}{\partial T}$ unveränderlich. Daraus folgt dann

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0, \quad \text{also}$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \text{somit}$$

$$c_p = \text{konst.} + f_1(T), \quad c_v = \text{konst.} + f_2(T),$$

d. h. c_p und c_v können nur Funktionen der Temperatur, nicht des Druckes und Volumens sein.

Veränderlichkeit der spez. Wärmen auf Grund der van der Waals-schen Zustandsgleichung. Diese Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

stellt das Verhalten der überhitzten Dämpfe bis zur Sättigungsgrenze jedenfalls grundsätzlich richtig dar. Wenn sich auch gezeigt hat, daß a und b in weiten Gebieten der Zustandsfläche nicht unveränderlich sind, so läßt sich doch in engeren Gebieten durch geeignete Wahl von a und b auf Grund von Versuchen der Zustand auch quantitativ richtig durch die Gleichung darstellen. Was folgt nun

aus dieser Gleichung für die Veränderlichkeit von c_p und c_v mit dem Druck? Schreibt man

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}$$

und leitet nach T bei $v = \text{konst.}$ ab, so wird

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}.$$

Für ein und dasselbe Volumen v ist also $\partial p/\partial T$ unveränderlich. Im p, T -Diagramm sind nach dieser Gleichung die Linien $v = \text{konst.}$ Gerade mit um so größerer Neigung gegen die T -Achse, je kleiner das Volumen, je größer also bei gleicher Temperatur der Druck ist, vgl. Fig. 31, S. 73.

In Abschn. 5 unter a (Folgerungen) wurde bereits hervorgehoben, daß zahlreiche Dämpfe, u. a. auch der Wasserdampf, ein solches Verhalten nach Versuchen tatsächlich zeigen, so weit die Genauigkeit der Versuche reicht.

Dies vorausgesetzt wird nun

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0,$$

und zwar für alle Volumina. Also nicht nur für Gase, die der Gleichung $pv = RT$ folgen, sondern auch für Dämpfe, die der van der

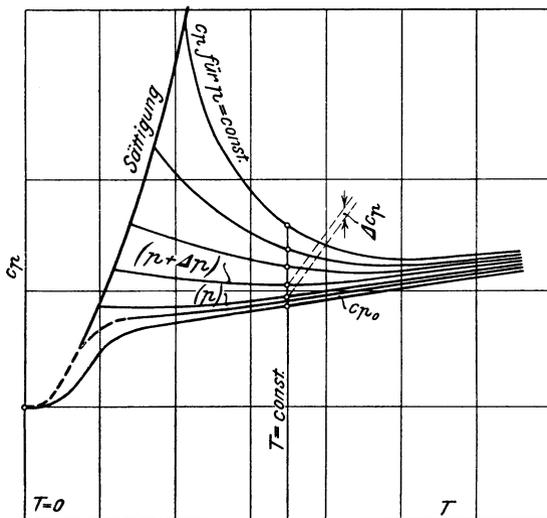


Fig. 13.

Waalsschen Gleichung folgen oder wenigstens geradlinige Isochoren in der p, T -Tafel besitzen, wird hiernach mit Gl. 5a

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = 0,$$

$$c_v = \text{konst.} + f(T) = (c_v)_0.$$

Die spezifische Wärme c_v ändert sich mit dem Druck und Volumen nicht, sondern nur mit der Temperatur.

Anders verhält sich aber unter den gleichen Umständen c_p . Im v, T -Diagramm sind die Linien gleichen Druckes keine Geraden, nach der van der Waalsschen Gleichung so wenig, wie nach direkten Versuchen (vgl. z. B. die Linien $p = \text{konst.}$ in der Zustandstafel für Wasserdampf, Bd. I). Die allgemeine Form dieser Kurven zeigt z. B. Fig. 20. Daher ist auch $\partial^2 v / \partial T^2$ nicht gleich Null, sondern es besitzt endliche und zwar negative Werte, die nicht nur bei gleichem Druck mit abnehmender Temperatur, sondern auch bei gleicher Temperatur mit zunehmendem Drucke absolut größer werden.¹⁾ Daraus folgt sofort mit Gl. 4, daß c_p bei gleicher Temperatur mit wachsendem Drucke größer wird. Je mehr sich jedoch der überhitzte Dampf dem Gaszustand nähert, d. h. je kleiner sein Druck bei gleicher Temperatur ist, um so näher müssen die c_p -Werte dem Werte c_{p0} für den Gaszustand (bei dieser Temperatur) liegen. Auf Grund dieser Überlegung muß sich daher grundsätzlich ein Verlauf von c_p ergeben, wie ihn Fig. 13 mit T als Abszissen zeigt. Bei gleicher Temperatur steigt c_p mit dem Drucke und bei kleinerer Temperatur ist dieser Anstieg (die Entfernung der Kurven für c_p bei gleichem Druck) größer als bei höherer Temperatur. Dies ist aber der Verlauf, wie ihn auch die bekannten Münchener Versuche über c_p für Wasserdampf zeigen.

Bei höheren Temperaturen müssen alle c_p -Kurven, Fig. 13, steigen, weil c_{p0} (bei den Gasen) mit dem Druck zunimmt. Bei tieferen Temperaturen können aber die Kurven auch steigen, weil mit Annäherung an das Sättigungsgebiet die Krümmungen der Kurven $p = \text{konst.}$ Fig. 20 erheblich schärfer werden und somit $\partial^2 v / \partial T^2$ stark zunimmt. Bei sehr niedrigen Drücken kann aber ein ununterbrochenes Fallen eintreten, jedenfalls bis zu sehr viel tieferen Temperaturen als bei höheren Drücken.

Auch aus der Veränderlichkeit von $c_p - c_v$ lassen sich gleiche Schlüsse ziehen. Wenn c_v konstant ist für verschiedene Drücke bei gleicher Temperatur, $c_p - c_v$ aber sich mit dem Drucke ändert, so

¹⁾ Mit ρ als Krümmungsradius der Kurven Fig. 20 hat man

$$\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2\right]^{3/2}}{\rho}.$$

Mit abnehmender Temperatur wird ρ kleiner, $\frac{\partial v}{\partial T}$ größer, aus beiden Ursachen also $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ größer.

muß eben c_p mit dem Drucke zunehmen und zwar um ebensoviel als $c_p - c_v$ zunimmt.

Vergleicht man nun den aus der van der Waalsschen Gleichung folgenden Anstieg zwischen zwei Temperaturen (bei gleichem Drucke) mit dem Anstieg nach den Münchener Versuchen, so findet man, daß der Anstieg bei den letzteren noch größer ist. Daraus folgt, daß die Grundlage, von der oben ausgegangen ist, geradlinige Isochoren in der p, T -Tafel, bei Wasserdampf doch nicht ganz genau erfüllt sein kann, und daß daher die Isochoren der Münchener Versuche über das Volumen des Wasserdampfs doch eine geringe, nicht mehr direkt wahrnehmbare Krümmung aufweisen müßten.

Man kann hieraus schließen, daß es nicht möglich ist, von der Zustandsbeziehung p, v, T ausgehend — diese sei analytisch oder nur graphisch gegeben —, ganz zutreffende Werte von c_p zu ermitteln, weil kleinste Abweichungen der Isochoren vom geradlinigen Verlauf das Ergebnis erheblich beeinflussen. Noch weniger ist zu erwarten, daß man, ausgehend von empirischen Zustandsgleichungen, die sich in einem engeren Gebiet an Versuche anschließen, c_p berechnen könnte. Zu gänzlich falschen Anschauungen über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von Druck und Temperatur hatten gewisse ältere annähernde Zustandsgleichungen für Wasserdampf geführt. Dagegen ließ z. B. die R. Lindesche Zustandsgleichung, die auf Grund der sehr genauen Münchener Versuche aufgestellt wurde, die Zunahme von c_p mit dem Druck und seine Abnahme mit der Temperatur bei gleichem Druck in Sättigungsnähe sehr deutlich erkennen.

Allgemein kann man aber schließen: Alle überhitzten Dämpfe, die gerade oder sehr angenähert gerade Isochoren besitzen, müssen für c_p den typischen Verlauf der Münchener Werte für überhitzten Wasserdampf zeigen. — Die Veränderlichkeit von c_v ist viel geringer als die von c_p .

7. Die spezifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen.

Es ist zwar seit langem bekannt, daß die spez. Wärme der festen Körper wie die der Gase mit der Temperatur abnimmt. Durch die Forschungen von Nernst sind jedoch über das Verhalten der spez. Wärmen bei sehr tiefen Kältegraden ganz neue Erkenntnisse gewonnen worden, die nicht nur für die Kenntnis der spez. Wärmen selbst, sondern auch für das allgemeine Verhalten der Materie und für die Natur der Wärme, sowie insbesondere für die Gesetze der chemischen Reaktionen von höchster Bedeutung sind. Erst durch diese Forschungen ist auch eine ununterbrochene Verbindung zwischen den Gebieten der thermischen und chemischen Vorgänge geschaffen worden.

Bis vor wenigen Jahren war die allgemeine Anschauung, daß das Sinken der spez. Wärme fester und unterkühlter flüssiger Körper sich zwar bis zu den tiefsten Temperaturen fortsetzen könne, daß aber bei $T=0$, im absoluten Nullpunkt der Temperatur, die spez. Wärme immer noch endliche Werte von der Größenordnung derjenigen bei gewöhnlichen Temperaturen besitzen müsse. Man extra-

polierte demgemäß¹⁾ die Kurven der spez. Wärmen nach unten hin wie in Fig. 14, gestrichelte Kurve *AB*. Diese Annahme hat sich nun auf Grund von Versuchen, die seit dem Jahre 1911 von Nernst bei Temperaturen bis herab zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ausgeführt wurden, als irrig erwiesen. Die Versuche ergaben vielmehr, daß die spez. Wärmen der verschiedensten, einfachen und zusammengesetzten, festen Körper von gewissen Kältegraden an sehr beschleunigt abfallen und bei $T=0$ verschwinden. Die Abnahme gegen den absoluten Nullpunkt ist derart, daß noch bei endlichen Temperaturen die spez. Wärme unmeßbar kleine Beträge annimmt. Besonders auffallend ist die letztere

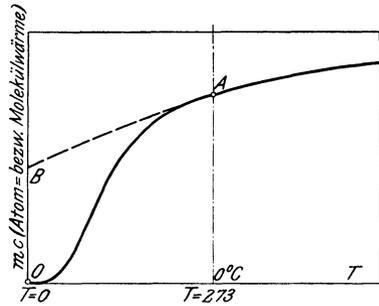


Fig. 14.

Erscheinung beim festen Kohlenstoff in der Modifikation des Diamanten (und wohl sicher auch beim amorphen und graphitischen Kohlen-

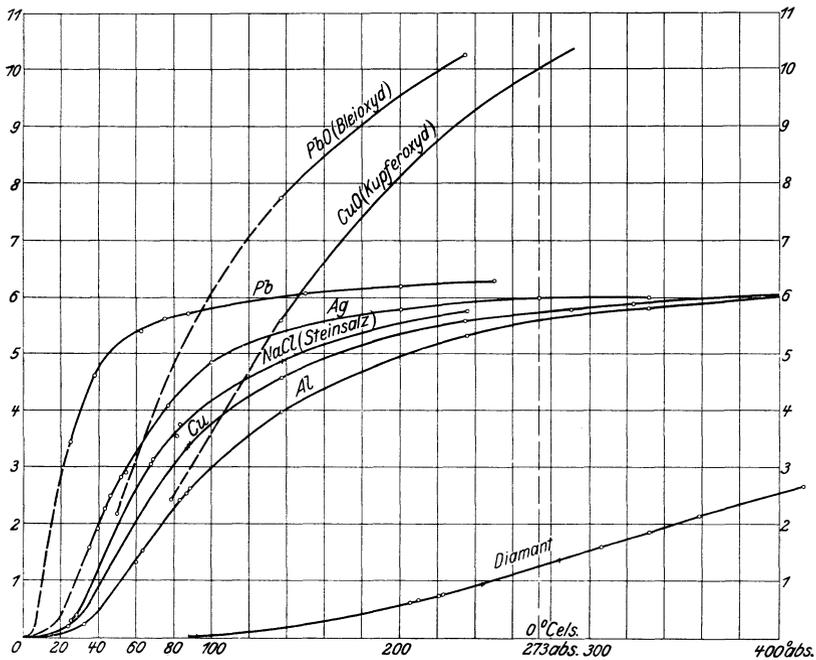


Fig. 15.

¹⁾ Auch Nernst verfuhr bei Aufstellung seines neuen Wärmethoremes (1906) noch so, nur mit der Maßgabe, daß bei $T=0$ die spez. Wärmen eines und desselben Körpers in verschiedenen Modifikationen gleich gesetzt wurden.

stoff), für den die spezifische Wärme schon bei etwa 40° abs. unmeßbar klein wird. Bei den Metallen liegt diese Grenze erheblich tiefer.

Fig. 15 zeigt einen Teil der Nernst'schen Messungsergebnisse. Als Ordinaten sind die Atom- bzw. Molekulärwärmen¹⁾, als Abszissen die absoluten Temperaturen aufgetragen. Bei Temperaturen über 273° abs. (0° C) besitzen die verschiedenen Metalle nur wenig verschiedene Atomwärmen im Betrage von ungefähr 6 Cal/Mol, ein Verhalten, das als Dulong-Petitsches Gesetz bekannt ist. Der beschleunigte Abfall beginnt jedoch für die einzelnen Metalle bei sehr verschiedenen Temperaturen, am spätesten beim Blei, am frühesten beim Aluminium. Demgemäß sind bei tiefen Kältegraden die Atomwärmen sehr verschieden und das Dulong-Petitsche Gesetz versagt hier vollständig. Den Absolutwerten nach entfernt sich der Diamant am weitesten von den Atomwärmen der Metalle. Die Annäherung an einen Höchstwert, wie bei den Metallen, ist erst bei hohen Wärme-graden zu erwarten (vgl. auch Fig. 48, die Werte für Kohlenstoff).

Was die sehr kleinen Werte von mc bei tiefsten Temperaturen für das tatsächliche Verhalten der Stoffe gegenüber Wärmezufuhr oder Wärmeentziehung zu bedeuten haben, zeigt folgende Überlegung. Nach der Begriffsbestimmung der spez. Wärme ist

$$\Delta Q = (mc) \Delta T,$$

worin (mc) der Mittelwert der spez. Molekular-Wärme über ein kleines Temperaturgebiet ΔT ist. Es ist also

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{mc}.$$

Hat nun (mc) einen sehr kleinen Wert, z. B. $1/1000$, wie für Diamant bei etwa 55° abs., so wird

$$\Delta T = 1000 \Delta Q.$$

Bei Temperaturen um $+100^{\circ}$ C hat dagegen (mc) z. B. den Wert 2, daher ist

$$\Delta T = \frac{1}{2} \Delta Q.$$

Dieselbe kleine Wärmemenge ΔQ bringt sonach bei tiefen Kältegraden eine im Verhältnis $1000 : 1/2 = 2000$ mal größere Temperatursteigerung hervor! Wählt man z. B. $\Delta Q = 1/1000$ Cal, so wird bei höheren Temperaturen

$$\Delta T = \frac{1}{2000} \text{ Grad.}$$

bei niedrigen

$$\Delta T = 1^{\circ}.$$

Ein solches Verhalten der festen Stoffe ist gewiß sehr merkwürdig. Es wurde jedoch, wenn auch nur als Vermutung, von Einstein vorausgesagt²⁾, der die Plancksche Hypothese der sogenannten „Energiequanten“ aus der Theorie des Lichtes auf die Theorie der Wärmebewegung der Atome fester Körper

¹⁾ d. h. die mit den Atom- bzw. Molekulargewichten m multiplizierten spez. Wärmen c für 1 kg, oder die spez. Wärmen für je m kg des Stoffes.

²⁾ A. Einstein, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spez. Wärme. Ann. Phys. 1907.

übertragen hatte. Nach Nernst¹⁾ „besteht im Sinne dieser Quantentheorie der Wärmehalt (die Wärmeenergie) fester Körper bei sehr tiefen Temperaturen darin, daß fast alle Atome ruhen und nur einige ganz wenige mit bestimmten Energiequanten versehene um ihre Ruhelage rotieren“.

Wird also der Wärmehalt des Körpers durch Zufuhr der Wärmemenge ΔQ vergrößert, so besteht nach der Quantentheorie die Wirkung auf den Körper nicht darin, daß sich diese Energie auf alle Atome verteilt, sondern nur auf einen gewissen Bruchteil derselben, der in einem ganzen Verhältnis zur Zahl der zugeführten „Energiequanten“ steht. Die Energie ΔQ selbst braucht nicht notwendig aus Elementarquanten zu bestehen, sondern den materiellen Atomen wird die Eigenschaft zugeschrieben, ihre Rotations- und Schwingungsenergie nicht stetig, sondern nur stufenweise um bestimmte Mengen oder ein ganzes Vielfaches derselben durch Aufnahme von außen zugeführter Energie vermehren zu können. Die völlig ruhenden Atome besitzen überhaupt keine „Temperatur“, weil sie keine Wärmeenergie besitzen. Dagegen wird die Temperatur derjenigen Atome, auf die sich die Energie ΔQ konzentriert, bedeutend mehr gesteigert, als wenn sich ΔQ auf alle Atome des ganzen Körpers verteilte.

So kann man die sehr kleinen Werte der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen erklärlich machen. Die Versuchstatsachen bestehen indessen zu Recht ohne jede Rücksicht auf solche Erklärungsversuche, und ihre Verwertung für die Thermodynamik ist ebensowenig an die Quantentheorie gebunden, wie die Verwertung der Gasgesetze an die kinetische Gastheorie²⁾.

Formeln für die spez. Wärme.

Nach der Einstein-Planckschen Theorie sollte sein

$$mc = 3 \Re_{cat} \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2},$$

worin bedeutet

$$\Re_{cat} = 1,985$$

die allgemeine Gaskonstante in Cal, $e = 2,7183$ die Basis der natürlichen Logarithmen, ν die sekundliche Eigenschwingungszahl der Atome, β eine allgemeine Konstante gleich $4,865 \cdot 10^{-11}$. (Für Kupfer ist z. B. $\beta\nu = 315$). Der Vergleich mit den Versuchen hat gelehrt, daß diese Funktion sich zwar dem allgemeinen Verlauf der Nernstschen Kurven Fig. 15 anschließt, die Versuchswerte jedoch bei sehr tiefen Temperaturen nicht genau wiedergibt, was auch Einstein bereits in seiner ersten Veröffentlichung für wahrscheinlich hielt und begründete. In der Folge wurde von Nernst und Lindemann eine andere, eng mit der obigen zusammenhängende Formel benützt, die jedoch auf die Dauer auch nicht genügte. Schließlich wurde von Debye auf Grund der Quantentheorie mit Hilfe gewisser allgemeinerer Annahmen über die Eigen-

¹⁾ Sitzungsber. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1912, Nernst, Thermodynamik und spezifische Wärme.

²⁾ Eine wesentlich verschiedene und hochbedeutsame Rolle spielen diese Theorien in der theoretischen Physik. „Während man sich bisher die molekularen Bewegungen genau denselben Gesetzmäßigkeiten unterworfen dachte, die für die Bewegungen der Körper unserer Sinnenwelt gelten,, sind wir nun genötigt, für schwingungsfähige Ionen bestimmter Frequenz, die einen Energieaustausch zwischen Materie und Strahlung vermitteln kann, die Annahme zu machen, daß die Mannigfaltigkeit der Zustände, die sie anzunehmen vermögen, eine geringere sei als bei den Körpern unserer Erfahrung. Wir mußten ja annehmen, daß der Mechanismus der Energieübertragung ein solcher sei, daß die Energie des Elementargebildes ausschließlich die Werte $0, (R/N)\beta\nu, 2(R/N)\beta\nu, \dots$ annehmen könne.“ (Einstein, a. a. O.)

schwingungen der Atome eine Formel entwickelt¹⁾, die den Versuchen besser gerecht werden soll. Ein wie großer Wert dieser Formel vom theoretischen Standpunkt beigelegt werden mag²⁾, so ist sie jedoch für technische Rechnungen viel zu verwickelt. Sie lautet

$$mc = 3 \Re_{cal} \left[\frac{4 \pi^4}{5} \left(\frac{T}{\beta \nu} \right)^3 - \frac{3 \frac{\beta \nu}{T}}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} - 12 \frac{\beta \nu}{T} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n \frac{\beta \nu}{T}} \cdot \left(\frac{1}{n \frac{\beta \nu}{T}} + \frac{3}{n^2 \left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^2} + \frac{6}{n^3 \left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^3} + \frac{6}{n^4 \left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^4} \right) \right].$$

Neuerdings wurde von E. Rasch eine Formel aufgestellt,³⁾ die allen Ansprüchen an Übereinstimmung mit den Versuchen und an Einfachheit bisher zu genügen scheint. Rasch stellte die Gleichung nach Analogie einer Beziehung auf, die er für die Temperatur-Abhängigkeit einer Reihe von Erscheinungen aus verwandten physikalischen Gebieten bestätigt gefunden hatte.

Die Gleichung von Rasch lautet

$$\frac{dc}{c} = \vartheta \cdot \frac{dT}{T^2} \cdot \dots \dots \dots (1)$$

oder

$$\frac{\frac{dc}{c}}{\frac{dT}{T^2}} = \vartheta.$$

$\frac{dc}{c}$ ist die verhältnismäßige Änderung von c bei dT Graden Temperaturänderung, der Ausdruck links also die verhältnismäßige Änderung von c für 1^o Temperaturänderung oder der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme. (Aus diesem Koeffizienten folgt die totale Änderung von c für dT oder ΔT Grad Temperaturänderung durch Multiplikation mit dem Augenblickswert c und mit der Temperaturänderung ΔT .) ϑ ist ein für jeden Körper verschiedener, konstanter Wert von der Dimension einer Temperatur. In Worten lautet also die Gleichung von Rasch:

Der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme ist umgekehrt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur.

¹⁾ Annalen der Physik 1912. Die Verallgemeinerung besteht darin, daß, während Einstein jedem Körper eine bestimmte Eigenschwingungszahl ν der Atome zuschreibt, Debye eine kontinuierliche Folge von Schwingungszahlen ν und einen Maximalwert ν_0 annimmt.

²⁾ Sitzungsber. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1912, Nernst, Untersuchungen über die spez. Wärme.

³⁾ Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde West, 1912, S. 320, E. Rasch, Die Zustandsgleichung des festen Körpers und die Theorie der spezifischen Wärme.

Durch Integration von Gl. 1 folgt, wenn noch die Atom- oder Molekularwärme mc an Stelle von c eingeführt wird

$$\ln(mc) = -\frac{\vartheta}{T} + \text{konst.}$$

also

$$mc = a \cdot e^{-\frac{\vartheta}{T}} \dots \dots \dots (2)$$

oder mit log an Stelle von ln

$$\log(mc) = A - 0,4343 \frac{\vartheta}{T} \dots \dots \dots (3)$$

Darin ist $A = \log a$ und a der Wert von $mc^1)$ für sehr hohe Temperaturen. Diesem Wert nähern sich die Kurven der spez. Wärmen asymptotisch.

Rasch fand eine ausgezeichnete Übereinstimmung seiner Formel mit den Versuchen von Nernst und zwar nicht nur für die Elemente, sondern in gleicher Weise auch für Verbindungen, wie z. B. das Steinsalz. Auch beschränkt sich die Gültigkeit der Formel nicht auf niedere Temperaturen. Für Diamant hat Rasch Versuche von Weber bis 247°C an die Nernstschen Versuche angeschlossen, ähnlich für Aluminium und Blei.

Auch die Lage des Wendepunkts der c -Kurven zeigt nach der Formel von Rasch berechnet gute Übereinstimmung mit den Versuchen. Die Koordinaten des Wendepunkts folgen aus der Bedingung

$$\frac{d^2(mc)}{dT^2} = 0.$$

Eine einfache Rechnung ergibt die Temperatur des Wendepunkts

$$T'' = \frac{\vartheta}{2}$$

und die spezifische Wärme an dieser Stelle

$$(mc)' = 0,1355 a.$$

Die Prüfung der Formel und die Bestimmung der Konstanten a und ϑ aus Versuchswerten wird bequem bei Benützung der logarithmischen Formel Gl. 3.

Trägt man nämlich die Logarithmen der Atomwärmen als Ordinaten, die reziproken Werte der absoluten Temperaturen als Abszissen auf, so müssen die Versuchspunkte auf einer Geraden liegen, wenn die Gleichung

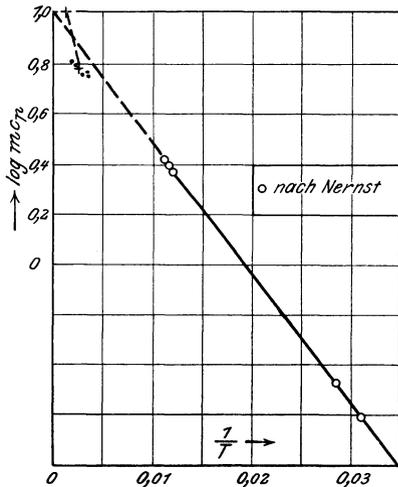


Fig. 16.

¹⁾ Rasch bezeichnet den Wert von c für höchste Temperaturen mit c_∞ . Für feste Körper wird die obere Grenze der Temperatur durch die Schmelztemperatur, für unterkühlte flüssige Körper durch die dem Druck entsprechende Siedetemperatur gebildet.

von Rasch richtig ist. Fig. 16 zeigt dies nach Rasch maßstäblich für die Versuche mit Aluminium.

Die nebenstehende Zahlentafel enthält die von Rasch berechneten Koeffizienten.

Stoff	a Cal/kg	ϑ Grad abs.
Diamant (Kohlenstoff)	6,54	481,7
Silizium amorph	9,176	176,0
kristallin.	8,87	178,6
Aluminium	11,22	126,1
Zink	6,97	18,47
Blei	6,855	13,1
Quarzglas	7,41	71,5
Steinsalz	11,425	92,1
Metalloxyde		
CuO	17,78	157,5
PbO	15,96	99,5
MnO ₂	22,03	138,0

Spezifische Wärme der Gase bei tiefen Temperaturen.

Von den gewöhnlichen, zweiatomigen Gasen weiß man, daß ihre spezifischen Wärmen mit steigender Gastemperatur proportional der Temperatursteigerung anwachsen, und daß sie sehr annähernd gleiche Molekularwärmen (bei 0°C beiläufig $mc_v = 5$) besitzen, Linie AC, Fig. 17. Man nahm ferner bisher an, daß sich die

Abnahme von mc_v unterhalb 0°C in ungefähr gleicher Weise fortsetze wie bei höheren Temperaturen und extrapolierte nach AB bis zum absoluten Nullpunkt.

Durch Versuche kann auch als bewiesen angesehen werden, daß die Atomwärme der einatomigen Gase bei gewöhnlichen und höheren Temperaturen von der Temperatur unabhängig und ungefähr gleich 3 sei, Linie DE, Fig. 17.

Gase mit mehr als 2 Atomen im Molekül, wie z. B. CO₂ und

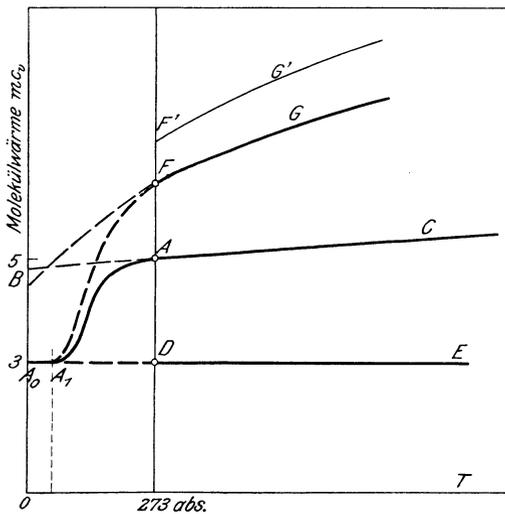


Fig. 17.

CH₄ verhalten sich ähnlich wie die zweiatomigen, besitzen jedoch höhere Atomwärmen und zeigen starke Abweichungen von der Proportionali-

tät, Linien $FG, F'G'$, Fig. 17. Ihr Verlauf wurde früher in ähnlicher Weise unterhalb 0° extrapoliert, wie bei den zweiatomigen Gasen.

Neuerdings ist nun durch Versuche mit gasförmigem Wasserstoff, die im Nernstschen Laboratorium von Eucken¹⁾ ausgeführt wurden, nachgewiesen worden, daß die Molekularwärme mc_v des sehr verdünnten Gases bei Kältegraden rasch und tief abfällt, bei etwa 60° abs. gleich 3, also gleich der Molekularwärme der einatomigen Gase wird und bei noch tieferen Temperaturen unverändert diesen Wert behält.

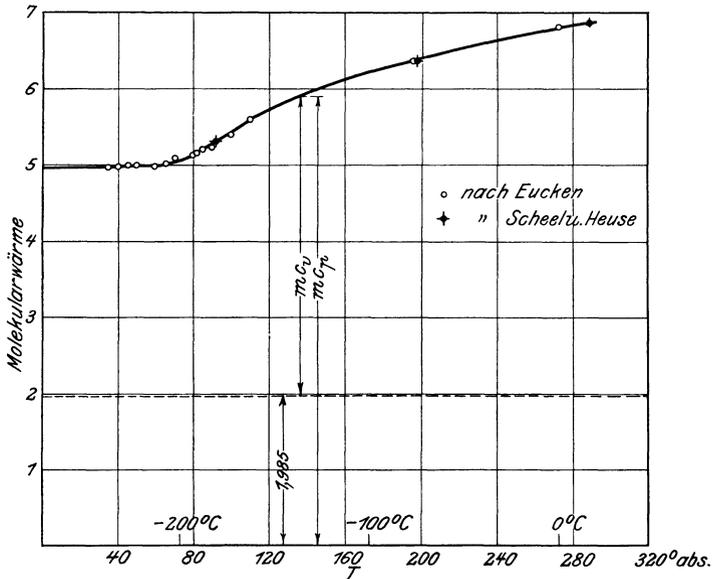


Fig. 18.

Fig. 18 zeigt für Wasserstoff die Euckenschen Versuchsergebnisse, sowie diejenigen von Scheel und Heuse.²⁾

Darnach hätte man in Fig. 17 nicht nach AB , sondern nach AA_1A_0 zu extrapolieren und die bisherige Anschauung über das Verhalten der spezifischen Wärme der Gase bei tiefen Temperaturen

¹⁾ Sitzber. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1912, S. 141, A. Eucken, Die Molekularwärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen.

²⁾ Scheel und Heuse, Die spezifische Wärme von Helium und einigen zweiatomigen Gasen, Annalen der Physik 1913. (Mitteilung aus der Physikalisch-Techn. Reichsanstalt.) Die Messung erfolgte unter atmosphär. Druck, wobei sich das Gas bei tiefen Kältegraden wie ein überhitzter Dampf verhält. Die gemessenen Werte von c_p wurden wie bei Eucken mittels einer von Berthelot angegebenen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{T^2}\right)(v - b) = RT$$

auf den Gaszustand, d. h. auf den Druck $p \approx 0$ umgerechnet.

war irrtümlich. Es ist nun zu erwarten, daß die anderen zweiatomigen Gase sich auch in diesem Gebiet ähnlich wie der Wasserstoff verhalten werden. Der Verlauf CAA_1A_0 kann also wohl als typisch für die zweiatomigen Gase angesehen werden.¹⁾

Für das einatomige Gas Helium folgt aus den Versuchen von Scheel und Heuse der geradlinige Verlauf DA_0 bis zu -180°C .²⁾

Nach der Natur der Wärmebewegung der Gase kann man vermuten, daß auch die spezifischen Wärmen der mehratomigen Gase bei tiefen Kältegraden dem Werte 3 der einatomigen Gase zustreben.

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und Volumen

$$k = \frac{c_p}{c_v}$$

nimmt dann für alle Gase gegen den absoluten Nullpunkt hin zu, da der Unterschied $c_p - c_v$ unverändert bleibt, während c_v abnimmt. Es ist nämlich

$$k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p}{c_r} - 1 + 1 = \frac{c_p - c_r}{c_r} + 1$$

oder mit dem Molekulargewicht erweitert

$$k = \frac{m c_p - m c_v}{m c_v} + 1 = \frac{1,985}{m c_v} + 1.$$

In der Nähe des absoluten Nullpunkts, jedoch schon bei etwa 60° abs. bei Wasserstoff, wird mit $m c_v = 3$

$$k = 1,66,$$

dem Wert für einatomige Gase, wie er von Scheel und Heuse für Helium gefunden wurde.

8. Berechnung des Volumens überhitzter Dämpfe aus dem Volumen im Gaszustand mit Hilfe der spezifischen Wärmen c_p .

Die in Abschn. 30 entwickelte Gleichung für die Abhängigkeit von c_p vom Druck bei einer und derselben Temperatur

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -AT \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

kann man, wenn die c_p -Werte für eine so große Zahl von Drucken und Temperaturen bekannt sind, daß sich eine c_p, T -Tafel wie Fig. 19 aufzeichnen läßt, dazu benutzen, die spezifischen Volumina v zu berechnen. Wie früher auseinandergesetzt, kommen in den c_p -Werten schon die kleinsten Abweichungen der Zustandsgleichung in stark vergrößertem Maße zum Ausdruck. Dieser Um-

¹⁾ Nach den Versuchen von Scheel und Heuse ist jedoch der Abfall bei Stickstoff, Sauerstoff, Luft und Kohlenoxyd viel langsamer als beim Wasserstoff. Der untere Grenzwert für diese Gase steht noch nicht fest.

²⁾ Bei $+18^\circ m c_v = 3,008$, bei $-180^\circ m c_v = 2,949$.

stand, der eine genaue Berechnung von c_p aus der Zustandsgleichung mit p , v , T vereitelt, wird nun umgekehrt eine scharfe Berechnung von v ermöglichen, falls c_p mit einiger Genauigkeit bekannt ist. Eine solche Berechnung wurde für Wasserdampf von M. Jakob unter Zugrundelegung der bekannten Münchener Versuche über c_p mit Erfolg durchgeführt.¹⁾

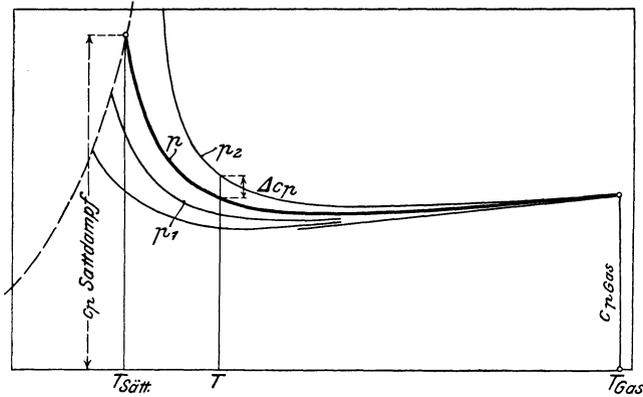


Fig. 19.

Man erhält zunächst

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{1}{AT} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T.$$

Hierin soll jetzt auf Grund von Versuchen über c_p der Ausdruck $(\partial c_p / \partial p)_T$ als eine bekannte Funktion von p und T betrachtet werden. Analytisch ist diese Funktion zwar nicht bekannt, aber die Zahlenwerte von $(\partial c_p / \partial p)_T$ lassen sich aus der c_p , T -Tafel graphisch für jeden Dampfzustand ermitteln. Sie stellen das Gefälle der Isobaren dieser Tafel bei der betreffenden Temperatur dar und man erhält sie, indem man den Abstand Δc_p zweier benachbarten Isobaren durch den Unterschied Δp ihrer Drucke teilt. Dieser Quotient ist sehr annähernd gleich dem Wert $(\partial c_p / \partial p)_T$ für das arithmetische Mittel p der Drucke p_1 und p_2 der beiden Isobaren. Diese Werte, durch AT geteilt, sind identisch mit den Quotienten $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$ in der

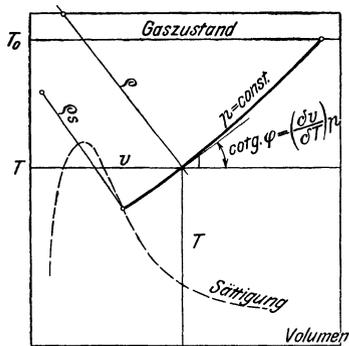


Fig. 20.

v , T -Zustandstafel. $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ stellt in dieser Tafel nach Fig. 20 die Neigung der Tan-

gente an die Isobare $p = \text{const.}$ dar, während $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$ für nicht zu scharfe Krümmung der Isobare gleich dem reziproken Wert des Krümmungsradius gesetzt werden kann.

¹⁾ Z. Ver. deutsch. Ing. 1912, S. 1980: Max Jakob, Die spez. Wärme und das spez. Volumen des Wasserdampfes für Drücke bis 20 at und Temperaturen bis 550° C.

Hat man daher für eine Reihe von Punkten der Isobare der c_p , T -Tafel die Werte $\frac{1}{AT} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T$ ermittelt, so kennt man damit auch die Werte $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ für die entsprechenden Punkte der Isobare $p = \text{konst.}$ im v , T -Diagramm. Die Aufgabe, diese Isobare selbst zu ermitteln, ist hiermit zurückgeführt auf die geometrische Aufgabe, den Verlauf einer Kurve anzugeben, deren Krümmungsgesetz man kennt.¹⁾

Aus $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ muß zunächst durch graphische Integration (Planimetrieren) $\partial v / \partial T$ bestimmt werden gemäß

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \int_{T_0}^T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} dT.^2)$$

Trägt man die Zahlenwerte $\frac{d^2 v}{dT^2}$ als Ordinaten zu den zugehörigen Temperaturen als Abszissen auf, so ist für eine beliebige Temperatur T das Flächenstück Fig. 21 (schraffiert) gleich $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$. Die Ausgangstemperatur t_0 wurde von Jakob zu 920° angenommen, die so hoch ist, daß der Dampf genau dem Gasgesetz folgt. Hierbei muß dann gleichzeitig $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ gleich Null sein, weil die Gas-Isobaren in Fig. 20 gradlinig sind.

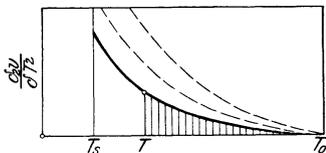


Fig. 21.

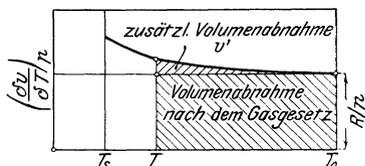


Fig. 22.

Um auf das Volumen selbst zu kommen, müssen die so gewonnenen Werte von $\partial v / \partial T$ (längs einer Isobare) wieder als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen aufgetragen werden, Fig. 22. Durch Planimetrieren der Fläche Fig. 22 zwischen T_0 und T folgt dann gemäß

$$\int_{T_0}^T \frac{dv}{dT} dT = \int_{T_0}^T dv = v - v_0$$

der Unterschied der Volumina bei den Temperaturen T_0 und T (für gleichen Druck p). Hierbei ist aber zu beachten, daß der Anfangswert von dv/dT (für T_0) nicht mehr, wie beim Auftragen von d^2v/dT^2 gleich Null ist, sondern gleich der Neigung der Isobare v , T im Gaszustand. Nach dem Gasgesetz

$$pv = RT$$

¹⁾ Die gleiche Aufgabe kommt bei der Bestimmung der elastischen Linien von auf Biegung beanspruchten Balken vor.

²⁾ Man kann unter dem Summenzeichen die gewöhnlichen d schreiben, da es sich um eine bestimmte Isobare handelt.

ist für konstanten Druck

$$\frac{dv}{dT} = \frac{R}{p}.$$

Dies ist die Anfangsordinate. Die schraffierte Rechteckfläche stellt dann die Volumenabnahme dar, die nach dem Gasgesetz erfolgen würde, der schraffierte Zwickel dagegen die zusätzliche Volumenabnahme, die der Abweichung vom Gasgesetz entspricht. Es ist natürlich nicht nötig, das Rechteck zu planimetrieren. Bezeichnet man die Zusatzfläche mit v' , so gilt einfach

$$\begin{aligned} v &= v_{0\,gas} - (v_{0\,gas} - v_{gas}) - v' \\ &= v_{gas} - v', \text{ also} \\ v &= \frac{RT}{p} - v'. \quad (R = 47,06 \text{ für Wasserdampf.}) \end{aligned}$$

Das gleiche Verfahren hat man für eine Reihe von Isobaren anderen Druckes durchzuführen und erhält die Volumina für so viele Drucke, als Punkte auf jeder Isobare gewählt wurden.

Daß die auf diesem Wege von Jakob berechneten Volumina so gut mit den direkt gemessenen übereinstimmen, ist eine glänzende Bestätigung der Münchener Messungen von c_p und v , sowie eine der schärfsten Proben auf die Richtigkeit der allgemeinen Grundlagen der Berechnung, d. h. des I. und II. Hauptsatzes der Thermodynamik.

9. Der Exponent der adiabatischen Druckvolumen-Kurve des überhitzten Wasserdampfs.

Nach dem Vorgang Rankines und Zeuners pflegt man bei technischen Rechnungen die hyperbelförmigen adiabatischen Ausdehnungs- und Verdichtungs-linien der überhitzten Dämpfe durch Gleichungen von der Form

$$pv^m = \text{konst.}$$

darzustellen. Selbst bei den Gasen ist nun, wie in Bd. I, Abschn. 27 gezeigt, m keine unveränderliche Größe, weil sich die spez. Wärmen c_p und c_v mit der Temperatur ändern; m ist bei den Gasen gleich c_p/c_v .

Da sich nun c_p und c_v bei den überhitzten Dämpfen noch viel stärker ändern, und zwar auch mit dem Drucke, als bei den Gasen, so ist es von vornherein unwahrscheinlich, daß m unveränderlich ist. Die Gleichung der Gasadiabate besteht für Dämpfe überhaupt nicht zu Recht. Abgesehen davon, daß die Hyperbel nur einen rechnerisch bequemen Ersatz für den wahren Verlauf darstellt, ist deshalb m auch nicht mehr gleich c_p/c_v . Nichtsdestoweniger kann die Ersatzgleichung sehr nützlich sein, falls sie eine für technische Zwecke hinreichende Genauigkeit besitzt. Von Zeuner wurde angenommen $m = 4/3 = 1,33$, von Callendar und Mollier $m = 1,3$. Auf Grund der Entwicklungen in Abschn. 5 und der neueren Versuche über die spez. Wärme und das Volumen des Wasserdampfs muß es nun möglich sein, die wahren Werte des Exponenten ohne willkürliche Annahmen zu ermitteln.

Aus der Hauptgleichung Gl. 25, Abschn. 5 folgt mit $dQ = 0$ für die adiabatische Druckvolumenänderung (vgl. Beispiel ebenda)

$$\frac{dp}{dv} = - \frac{c_p}{c_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \dots \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

Denkt man sich nun die wahre adiabatische Kurve an irgend einer Stelle ihres Verlaufs ersetzt durch eine Hyperbel

$$pv^m = \text{konst.} \quad \dots \quad (2)$$

so ist zu verlangen, daß die Werte von dp/dv an dieser Stelle für beide Kurven gleich sind. Für die Hyperbel folgt durch Ableitung

$$\frac{dp}{dv} = -m \frac{p}{v}.$$

Man hat also

$$-m \frac{p}{v} = -\frac{c_p}{c_v} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p},$$

und daraus

$$m = \frac{c_p}{c_v} \frac{v}{p} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \quad \dots \quad (3)$$

Nun ist aber c_p/c_v weder bekannt noch unveränderlich. Allgemein gilt aber nach Gl. 1 Abschn. 6

$$c_p - c_v = AT \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \text{ also auch}$$

$$1 - \frac{c_v}{c_p} = \frac{AT}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \text{ somit}$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{1}{1 - \frac{AT}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}.$$

Daher wird

$$m = \frac{v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{p \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \frac{1}{1 - \frac{AT}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v} \quad \dots \quad (4)$$

Schon aus Gl. 3 entnimmt man, da der Faktor von c_p/c_v nur bei Gasen, aber nicht bei überhitzten Dämpfen gleich 1 wird, daß für die letzteren m nicht identisch mit c_p/c_v ist.

Da nun nach den Münchener Versuchen sämtliche Größen in Gl. 4 in einem bestimmten Gebiet bekannt sind, so läßt sich auch m berechnen.

In der Zahlentafel S. 50 sind die benutzten Werte von $p, v, c_p, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ enthalten. Die Volumina v sind teils nach der Volumentafel Bd. I, Tafel IIIa, teils nach der Jakobschen Berechnung angenommen; die spezifischen Wärmen c_p nach der Darstellung der

Münchener Versuche durch Jakob. Die Tangentenrichtung der Isobaren in der v, T -Tafel nach Fig. 10, der Wert $(\partial v / \partial T)_p$, ist in Sättigungsnähe nach der R. Lindeschen Zustandsgleichung berechnet, bei höheren Temperaturen aus den Jakobschen Werten. Die Tangentenrichtung der Isochoren in der p, T -Tafel, der Quotient $(\partial p / \partial T)_v$ gleich $p / (a + t)$ ist durch Auftragen der Werte a aus den Münchener Volummessungen bestimmt worden. Hiermit ergaben sich zunächst die Werte m_s an der Sättigungsgrenze, also bei beginnender adiabatischer Verdichtung von Satttdampf oder beim Eintritt der Heißdampf-Expansionslinien in das Sättigungsgebiet, wie sie in Fig. 23 aufgetragen sind. Von sehr niedrigen Drücken an (0,1 at), wo m_s Werte von rd. 1,306 besitzt, steigt sein Wert auf etwas über 1,35 bei reichlich 3 at. Von da an fällt m_s bei steigendem Druck, geht bei etwa 9 at durch 1,3 hindurch und nimmt bis 13 at auf 1,234, bis 17 at auf 1,166 ab.

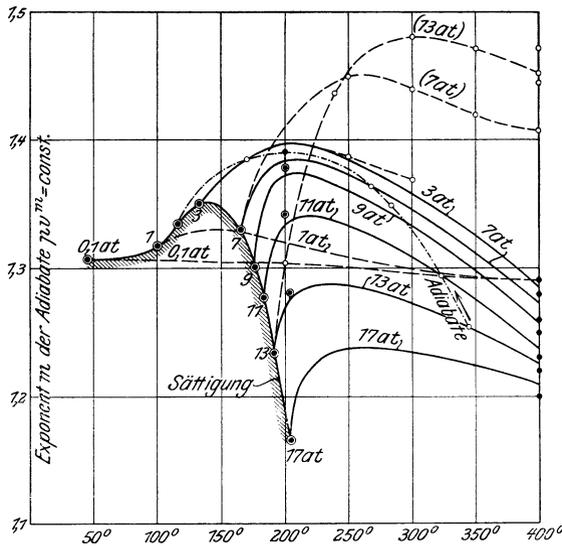


Fig. 23.

Im Überhitzungsgebiet nimmt m von der Sättigungsgrenze aus mit steigender Überhitzung bei gleichem Druck zunächst rasch zu, um dann von Temperaturen an, die nicht sehr tief im Überhitzungsgebiet liegen, wieder abzunehmen. Hier zeigte sich nun bei der Berechnung eine unerwartete, aber sehr lehrreiche Schwierigkeit. m stieg nämlich zunächst bis zu unwahrscheinlich hohen Beträgen an, wie die gestrichelten Kurven für 7 und 13 at in Fig. 23 zeigen. Schon bei 250° ergaben sich Werte von m zwischen 1,4 und 1,5. Dies stand im Widerspruch mit den m -Werten, die sich aus der Volumen-Entropietafel des Verfassers (Taf. IIIa, Bd. I) herleiten lassen und

die bei höheren Drücken eher unter 1,3 als darüber liegen. Als Ursache dieses Widerspruchs ergab sich folgendes. Die Isochoren der Münchener Volumen-Versuche¹⁾ sind in dem Messungsgebiet, das nicht ganz bis 200° reicht, geradlinig; irgend eine Krümmung oder gar ein Maß für eine solche läßt sich den Versuchen nicht entnehmen. Bis gegen 200° hin besteht also die oben angedeutete Art der Entnahme von $(\partial p / \partial T)_v$ zu Recht. Bei höheren Temperaturen dürfen dagegen diese Werte nicht aus den Versuchen extrapoliert werden, da im weiteren Verlauf die Isochoren unmöglich geradlinig sein können. Im Gaszustand, also bei sehr hoher Überhitzung — nach Jakob bei etwa 900° — ist nämlich wegen

$$pv = RT$$

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

ein Wert, der sich für ein bestimmtes spez. Volumen v berechnen läßt, da $R = 47,1$ ist. Andererseits ergeben die Münchener Versuche $(\partial p / \partial T)_v$ an der Sättigungsgrenze. Diese Werte sind sehr merkbar größer, als die Werte für den Gaszustand bei gleicher Dichte. Die Tangente an die Isochore hat, mit anderen Worten, im Gaszustand eine andere Richtung als an der Sättigungsgrenze; also muß die Isochore krummlinig sein.

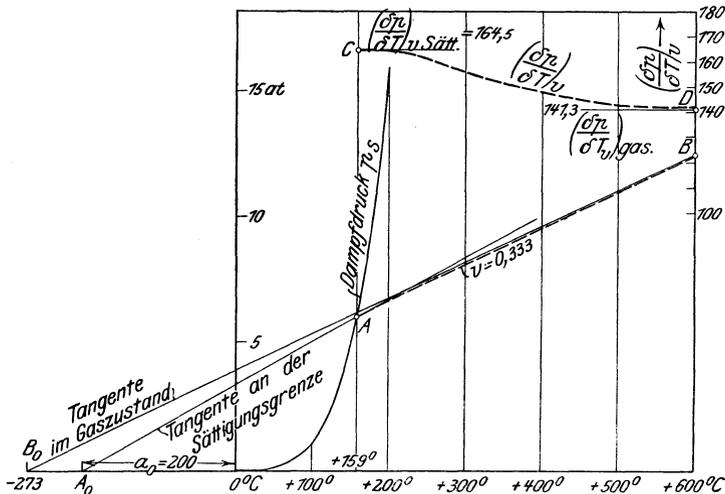


Fig. 24.

In Fig. 24 ist A der Punkt für 5,9 at auf der Dampfdruckkurve p_s , T_s mit den Sättigungsdrücken als Ordinaten, den Sätti-

¹⁾ Forsch.-Arb. 21, S. 52.

gungstemperaturen als Abszissen. Beide Tangenten sind eingetragen; die Gastangente muß hierbei durch den absoluten Nullpunkt gezogen werden. Die Abweichung beider Tangenten ist deutlich, aber die Isochore AB muß eine sehr flache Kurve sein, deren Krümmung sich nicht angeben läßt. Jedenfalls aber nimmt $(\partial p/\partial T)_v$, die Neigung der Kurventangente, mit steigender Überhitzung ab, bei 5,9 at z. B. von 164,5 kg/qm/1⁰ auf 141,3. Trägt man diese Neigungen als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen auf, so müßte sich eine Kurve wie in Fig. 24 oben ergeben, von der man aber nur die Punkte C und D kennt und ferner annehmen kann, daß sie bei C und D ungefähr wagrecht verläuft. Es muß der Zukunft vorbehalten bleiben, den genaueren Verlauf dieser Kurven festzustellen¹⁾.

In Fig. 23 sind nun die Kurven für m unter Zugrundelegung der Sättigungswerte und der mit guter Annäherung berechenbaren Werte bei 200⁰ und bei 400⁰ (wo der Gaszustand annähernd erreicht ist) schätzungsweise eingetragen. Bei Drücken über 12 at abs. würden hiernach die adiabatischen Exponenten $m < 1,3$ sein, während bei niedrigeren Drücken und Temperaturen unter 350⁰ auch größere Werte als 1,3 vorkommen.

Wenn nun z. B. Heißdampf von etwa 350⁰ und 13 at abs. sich adiabatisch ausdehnt, so durchläuft der Exponent m wegen des sinkenden Druckes und der gleichzeitig sinkenden Temperatur offenbar stetig steigende Werte. Bestimmt man an Hand der Entropie-Temperatur-Tafel die zu den jeweiligen Drücken gehörigen Temperaturen und merkt diese Werte auf den Kurven von Fig. 23 an, so erhält man in der mit „Adiabate“ bezeichneten Kurve Fig. 23 den Verlauf der Werte von m während der Expansion. Sie beginnt mit $m = 1,25$. Kurz nach 11 at durchschneidet m den Wert 1,3, bei 9 at ist m 1,33, bei 7 at 1,36. Bei etwa 1,7 at wird nach der Entropietafel Sättigung erreicht, wobei der Exponent wieder auf rd. 1,33 gefallen ist. Wie groß etwa der Durchschnittswert von m ist, kann nach Fig. 23 nicht entschieden werden; er muß nach Fig. 23 nur größer als 1,3 und wohl kleiner als 1,35 sein.²⁾

10. Der Exponent der adiabatischen Druck-Temperaturkurve $T = \text{konst. } p^n$.

Schon Hirn und Cazin ermittelten aus Ausströmversuchen, daß bei überhitztem Wasserdampf die Temperatur mit einer festen Potenz des Druckes fällt. Für den Exponenten n fanden sie 0,236. (Vgl. Bd. I, S. 217.)

¹⁾ Zwischenordinaten könnten unter Verwendung der von Jakob berechneten Volumina bestimmt werden, jedoch reicht das mitgeteilte Zahlenmaterial dazu nicht aus.

²⁾ Die Entropie-Volumen-Tafel ergibt ein Endvolumen von 1,022 cbm und einen Enddruck von 1,72 at. Bei einem Anfangsvolumen von 0,22 cbm wird daher $m_m \sim 1,32$.

Zahlentafel zu Abschn. 9 u. 10.

T°	p at	v cbm/kg	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ kg/qm/1 ^o	$10\,000 \times$ $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ cbm/kg/1 ^o	$c_{p\,cal}$	$c_p - c_v$	c_v	c_p/c_v	m	n
203,4	17	0,120	478	4,030	0,763	0,215	0,548	1,391	1,166	0,211
250	"	0,136		3,35	0,562					0,238
300	"	0,153		3,20	0,527					0,242
350	"	0,168		3,07	0,521					0,234
400	"	0,183	257	2,98	0,521	0,116	0,405	1,285	1,20	0,228
190,8	13	0,154	367	4,938	0,685	0,196	0,489	1,40	1,234	0,220
200	"	0,160	356	4,835	0,639	0,190	0,449	1,42	1,28	
240	"	0,177		4,25	0,553					0,234
300	"	0,202		4,05	0,513					0,240
350	"	0,221		3,91	0,511					0,233
400	"	0,241	195	3,83	0,512	0,116	0,396	1,294	1,22	0,228
183,2	11	0,1815	311	5,64	0,650	0,1870	0,463	1,402	1,277	0,224
200	"	0,189	297	5,456	0,588	0,1793	0,409	1,44	1,34	
250	"	0,216		4,85	0,520					0,240
300	"	0,239		4,65	0,507					0,236
350	"	0,262		4,57	0,505					0,233
400	"	0,285	165	4,50	0,508	0,116	0,392	1,298	1,23	0,228
174,6	9	0,219	254	6,651	0,618	0,177	0,441	1,402	1,30	0,227
200	"	0,236	235	6,367	0,552	0,166	0,386	1,43	1,38	
250	"	0,266		5,75	0,510					0,237
300	"	0,294		5,65	0,501					0,238
350	"	0,322		5,52	0,501					0,232
400	"	0,349	135	5,45	0,503	0,116	0,387	1,298	1,25	0,228
164,2	7	0,278	197	8,241	0,580	0,166	0,414	1,40	1,33	0,233
200	"	0,307	177	7,829	0,525	0,153	0,372	1,41	1,39	
250	"	0,344		7,25	0,498					0,238
300	"	0,380		7,10	0,493					0,236
350	"	0,415		7,01	0,495					0,232
400	"	0,450	104,5	6,95	0,500	0,116	0,384	1,302	1,26	0,228
132,9	3	0,618	83,2	17,58	0,499	0,139	0,360	1,387	1,35	0,247
200	"	0,731	69,4	16,72	0,477	0,128	0,349	1,366	1,38	0,247
250	"	0,813		16,20	0,477					0,239
300	"	0,893	52,7	16,05	0,480	0,113	0,367	1,308	1,28	0,235
99,1	1	1,721	28,32	49,66	0,482	0,1227	0,359	1,342	1,317	0,242
150	"	1,975	24,4	48,20	0,473	0,1165	0,356	1,329	1,330	0,239
200	"	2,215	21,6	48,08	0,471	0,1143	0,357	1,320	1,320	0,238
250	"	2,453		47,55	0,473					0,236
400	"			47,11	0,490	0,110	0,380	1,290	1,290	
45,4	0,1	15,08	3,14	475,7	0,463	0,110	0,353	1,312	1,306	0,241
100	"	17,56	2,68	471	0,463	"	0,353	1,312	1,306	
200	"	22,25	2,11	471	0,470	"	0,360	1,304	1,304	
400	"				0,490	"	0,380	1,290	1,290	

Die Zahlentafel enthält auch n für die verschiedensten Dampfzustände. Sein Wert ist zwar nicht konstant, aber doch nur wenig veränderlich.

11. Temperaturfall bei der Drosselung wirklicher Gase und überhitzter Dämpfe.

Die durch Drosselung hervorgebrachte Zustandsänderung wurde ihrem Wesen nach bereits im I. Band Abschn. 47 behandelt. Als allgemeines Kennzeichen für die Veränderung der Körperzustände durch die Drosselung ergab sich die Gleichheit der Wärmeinhalte J_1 und J_2 vor und nach der Drosselstelle, gleichgültig ob es sich um ideale oder wirkliche Gase, um überhitzte oder gesättigte Dämpfe oder um tropfbare Flüssigkeiten handelt. Auch die absolute Höhe des Druckabfalls ist ohne Einfluß auf den Wärmeinhalt. Nur die Unterschiede der Strömungsgeschwindigkeiten w_1 und w_2 vor und nach der Drosselung können eine Änderung im Wärmeinhalt bedingen (vgl. Bd. I). Setzen wir aber Fälle voraus, wo dieser Einfluß gering oder gleich Null ist ($w_1 \cong w_2$), so gilt die Gleichung

$$J_1 = J_2 \dots \dots \dots (1)$$

Für den idealen Gaszustand, d. h. für solche Zustandsgebiete, innerhalb deren die wirklichen Gase mit verschwindender Abweichung dem Gesetz

$$p \cdot v = RT$$

folgen, ergab sich aus Gl. 1, daß die Gastemperatur bei der Drosselung unverändert bleibt.

Für überhitzte Dämpfe folgte dagegen ein Temperaturfall („Kühleffekt“), der sich z. B. bei Wasserdampf an Hand der maßstäblichen Entropietafeln auch zahlenmäßig feststellen läßt. (Bd. I, Abschn. 47).

Innerhalb sehr weiter Grenzen des Druckes und der Temperatur zeigen die wirklichen Gase Abweichungen von der einfachen Gasgleichung; bei tiefer Abkühlung nehmen sie die Eigenschaften überhitzter oder gesättigter Dämpfe an. Demgemäß werden auch wirkliche Gase bei starker Drosselung Änderungen, wenn auch kleine, ihrer Temperatur erfahren, die als „Joule-Thomson-Effekt“ bekannt sind. (Bd. I, Abschn. 48.)

Die Möglichkeit der Vorausberechnung der Abkühlung Δt , die bei einem bestimmten Drosselgefälle Δp entsteht

$$\Delta t = \alpha \cdot \Delta p \dots \dots \dots (2)$$

ist daran gebunden, daß man den allgemeinen Zusammenhang des Wärmeinhaltes J mit dem Druck und der Temperatur kennt. Für den idealen Gaszustand, auch für einzelne überhitzte und gesättigte Dämpfe (z. B. Wasserdampf) ist diese Funktion analytisch oder graphisch bekannt. (Abschn. 90, 47; Tafeln IIIa und IV a, Bd. I.)

Hier handelt es sich nun darum, für homogene Körper, deren Wärmeinhalt J in Funktion von p und T nicht im einzelnen bekannt ist, den allgemeinen Zusammenhang zwischen Druckabfall Δp und Temperaturänderung Δt bei der Drosselung festzustellen, wie er aus dem I. und II. Hauptsatz der Wärmetheorie und dem Zusammenhang der Zustandsgrößen untereinander folgt. Hierzu bieten die Entwicklungen in Abschn. 5 die Handhabe.

Da es sich um die Zustandsgrößen p , T und J handelt, so wählen wir wie Abschn. 5 b die Werte p und T als unabhängige Veränderliche. Daraus folgte für die elementare Änderung des Wärmeinhalts die allgemeine Beziehung Gl. 18, S. 24.

$$dJ = c_p dT - A \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp \dots \dots (3)$$

Denkt man zunächst an eine Drosselung mit so kleinem Druckgefälle Δp , daß man an Stelle der Differentiale dJ , dT , dp die sehr kleinen endlichen Differenzen ΔJ , ΔT , Δp setzen kann, so wird aus Gl. 3

$$\Delta J = c_p \Delta T - A \left[T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] \Delta p \dots \dots (3a)$$

Da nun bei der Drosselung $\Delta J = 0$ sein muß, so folgt unmittelbar

$$\Delta T = A \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} \Delta p \dots \dots (4)$$

Führen wir ein

$$\alpha = A \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} \dots \dots (5)$$

so ist hiermit der Koeffizient α in Gl. 2, zunächst für kleines Drosselgefälle, ausgedrückt in T , v und c_p . Kennt man diese Werte und die Änderung des Volumens mit der Temperatur bei konstantem Druck, so kann man nach Gl. 5 und 2 den Wert Δt berechnen.

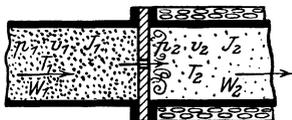


Fig. 25.

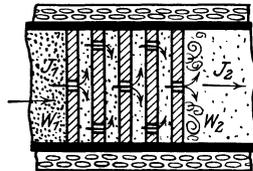


Fig. 26.

Die Drosselung um einen beliebig hohen Druck kann man sich nach Fig. 26 denken. Zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Räumen wird der Druck um kleine Beträge $\Delta_1 p$, $\Delta_2 p$, $\Delta_3 p \dots \dots$, im

ganzen um $p_1 - p_2 = \Sigma \Delta p$ herabgemindert. Wählt man die Zahl der Räume sehr groß, so gilt für den Temperaturunterschied zwischen benachbarten Räumen Gl. 4 mit unendlich kleinem ΔT und Δp , also

$$dT = A \frac{T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} dp, \quad \dots \dots \dots (6)$$

und für den ganzen Unterschied

$$T_2 - T_1 = A \int_{p_1}^{p_2} \frac{T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} dp \quad \dots \dots \dots (7)$$

Bei den Versuchen von Thomson und Joule wurde der Vorgang nach Fig. 26 durch einen Watterpfropfen, bei den Münchener Versuchen¹⁾ durch einen solchen aus zusammengepreßten Asbestfasern verwirklicht. An sich ist es gleichgültig, in welcher Weise die Drosselung bewirkt wird. Bei der Verwendung eines Ventils oder Schiebers, wo dann nur eine verhältnismäßig kleine Öffnung einen beliebig hohen Druckabfall vermittelt, muß aber die Temperatur in so weiter Entfernung von der Öffnung gemessen werden, daß die sehr unregelmäßige Wirbelströmung nach der Mündung in die gleichmäßig Strömungsgeschwindigkeit $w_2 \approx w_1$ übergegangen ist. Zu messenden Versuchen eignet sich jedoch die letztere Anordnung wegen der sehr bedeutenden vorübergehenden Temperaturänderungen hinter der Drosselstelle nicht.

Der Wert α nach Gl. 5, der nach Gl. 4 die Temperaturänderung für die Einheit der Druckänderung (bei kleinem Drosselgefälle) darstellt, sollte nach den Versuchen von Thomson und Joule nur eine Funktion der Anfangstemperatur sein und zwar

$$\alpha = a \cdot \left(\frac{273}{T}\right)^2, \quad \dots \dots \dots (8)$$

also umgekehrt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur. Der Beiwert a ist eine von der Körperart abhängige Konstante. (Bd. I, Abschn. 48.) Die absolute Höhe des Anfangsdruckes war hiernach ohne Einfluß; ob also von 100 auf 99 oder von 50 auf 49, von 10 auf 9 at abgedrosselt wurde, sollte zur gleichen Temperatur-senkung führen.

Bei den mit Drücken bis zu 150 at ausgeführten Münchener Versuchen (Abdrosselung um je ca. 6 at) ergab sich α als abhängig vom Druck, und zwar

$$\alpha = (a - bp) \left(\frac{273}{T}\right)^2, \quad \dots \dots \dots (9)$$

also abnehmend mit steigendem Druck.

¹⁾ Forsch.-Arb. 108 und 109, E. Vogel: Über die Temperaturveränderung von Luft und Sauerstoff beim Strömen durch eine Drosselstelle bei 10° C und Drücken bis zu 150 at.

Die wahre Form der Funktion α ist nach Gl. 5 durch c_p und die Zustandsgleichung p, v, T bestimmt. Bedenkt man nun, welchem verwickelten Gesetz c_p für überhitzte Dämpfe folgt (Fig. 13), und daß auch $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ nach Fig. 20 keine einfache Funktion von p, v, T ist, so ist einleuchtend, daß α sowohl von T als p abhängen wird. Die Thomson-Joulesche Form von α wird daher noch mehr als Gl. 9 nur eine Annäherung an das wahre Änderungsgesetz von α darstellen. In Gl. 9 wurde übrigens die Abhängigkeit der Temperatur nach Gl. 8 vorausgesetzt. Als Zahlenwerte von a und b in Gl. 9 wurden in München gefunden (p in kg/qcm)

$$\text{für Luft:} \quad a = 0,268, \quad b = 0,00086$$

$$\text{„ Sauerstoff } a = 0,313, \quad b = 0,00085.$$

Thomson und Joule fanden für Luft $a = 0,27$ bei Drücken von einigen Atmosphären. Bei 100 at ist nach den Münchener Ergebnissen für Luft $a = 0,268 - 0,086 = 0,182$, also um $\frac{0,27 - 0,182}{0,27} \cdot 100 = 33$ v. H. weniger, als nach Thomson und Joule. Bei Drücken unter 5 at stimmen dagegen die Versuchsreihen in Anbetracht der sehr schwierigen Messungen trefflich überein.

Mit Gl. 9 wird

$$dT = (a - bp) \left(\frac{273}{T}\right)^2 \cdot dp \quad . \quad . \quad . \quad (9a)$$

oder

$$T^2 dT = 273^2 \cdot (a - bp) dp.$$

Den Temperaturfall für beliebig großes Drosselgefälle von p_1 auf p_2 erhält man hieraus durch Integration. Es wird

$$\frac{1}{3} (T_2^3 - T_1^3) = 273^2 a (p_2 - p_1) - \frac{b}{2} (p_2^2 - p_1^2) \cdot 273^2,$$

woraus folgt

$$T_1 - T_2 = \Delta T = T_1$$

$$- \sqrt[3]{T_1^3 - 3 \cdot 273^2 \cdot a (p_1 - p_2) + \frac{3}{2} b \cdot 273^2 \cdot (p_1^2 - p_2^2)} \quad (10)$$

Mit $b = 0$ (Thomson-Joule) wird

$$\Delta T = T_1 - \sqrt[3]{T_1^3 - 3 \cdot 273^2 a (p_1 - p_2)}. \quad . \quad . \quad (10a)$$

Beispiel. Welchen Temperaturabfall erleidet Luft von 75 at und -20°C bei Abdrosselung auf 25 at?

Nach Gl. 10 wird

$$T_1 - T_2 = 253 - \sqrt[3]{253^3 - 3 \cdot 273^2 \cdot 0,268 \cdot 50 + 1,5 \cdot 0,00086 \cdot 273^2 \cdot (75^2 - 25^2)} = 13,1^\circ.$$

Nach der angenäherten Formel würde sich ergeben mit

$$\alpha = (0,268 - 0,00086 \cdot 75) \cdot \left(\frac{273}{253}\right)^2 = 0,236$$

$$- T_2 = 0,236 \cdot 50 = 11,8^\circ.$$

Das Aufhören der Kühlwirkung oder die „Nullwirkung“. Wärmeeffekt.

Aus dem Verlauf des Koeffizienten der Kühlwirkung nach Gl. 9, wonach dieser bei steigendem Druck kleiner, also die Kühlwirkung geringer wird, kann man vermuten, daß bei einem gewissen (hohen) Druck die Kühlwirkung überhaupt aufhört. Dies ist der Fall, wenn

$$a = bp$$

oder
$$p = \frac{a}{b}$$

wird, für Luft also bei

$$p = \frac{0,268}{0,00086} = 311 \text{ at,}$$

für Sauerstoff bei
$$p = \frac{0,313}{0,00085} = 368 \text{ at.}$$

Voraussetzung ist, daß die Anfangstemperatur ca. 10^0 beträgt, da a und b bei dieser Temperatur ermittelt sind. Wenn allerdings der Einfluß der Anfangstemperatur durch Gl. 9 nach Joule-Thomson in einem weiten Temperaturgebiet und bei allen Dichten richtig wiedergegeben wird, dann würden a und b und somit auch die Grenzdrücke für alle Temperaturen gelten. Dies ist aber nicht anzunehmen, da die Funktion $1/T^2$ in Gl. 9 empirisch ermittelt ist und die Versuche von Joule-Thomson in ihrem Bereich ebensogut durch andere Funktionen dargestellt werden können.

Ferner ist es nach Gl. 9 denkbar, daß bei höheren Drücken als 311 bzw. 368 at für Luft bzw. Sauerstoff die Drosselung (um mäßige Druckunterschiede) eine Wärmewirkung ergibt, da a negative Werte annimmt. Tatsächlich beobachtet ist die Wärmewirkung bei der Drosselung des Wasserstoffs, jedoch nicht bei so hohen Drücken, sondern schon bei Drücken von einigen at. Dies weist darauf hin, daß nicht nur der Druck, sondern auch die Temperatur für den Eintritt der Nullwirkung bestimmend ist. Bei Wasserstoff könnte z. B. diese „Inversionstemperatur“ wesentlich tiefer liegen als bei Luft und Sauerstoff. Beobachtungen weisen darauf hin, daß auch Wasserstoff einen Kühleffekt zeigt, aber erst, wenn seine Temperatur unter etwa -80^0 liegt.

Die allgemeine Gl. 6 für die elementare Kühlwirkung unterstützt sowohl die Möglichkeit eines Umschlagens des Kühleffekts, als auch die Abhängigkeit des Umkehrpunktes von Druck und Temperatur. Nach Gl. 6 wird

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

wenn
$$\frac{T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} = 0,$$

also
$$T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v \quad (11)$$

Kühlwirkung ist nur vorhanden, solange

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p > v$$

ist, weil dann nach Gl. 6 einem Druckabfall (dp negativ) ein Temperaturabfall (dT negativ) entspricht. Wärmewirkung tritt auf, sofern

$$T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p < v$$

ist, weil dann der Quotient in Gl. 6 negativ wird, somit bei negativem dp ein positiver Wert von dT , ein Temperaturanstieg, herauskommt.

Die Bedingung für die Nullwirkung wird durch Gl. 11 dargestellt.

Sofern man nun für einen beliebigen homogenen Körper den Verlauf von $(\partial v / \partial T)_p$ mit v und T kennt, kann man auch voraussagen, welche von den drei Wirkungen bei bestimmtem p und T eintreten wird. Die Werte $(\partial v / \partial T)_p$ sind die Richtungen der Tangenten an die Kurven gleichen Druckes in der v, T -Tafel. Man weiß nun aus Versuchen mit den verschiedensten Gasen und überhitzten Dämpfen, daß diese Kurven die allgemeine Form wie in Fig. 27 haben. Darin wird die nach Gl. 5 für den Drosseleffekt maßgebende Größe

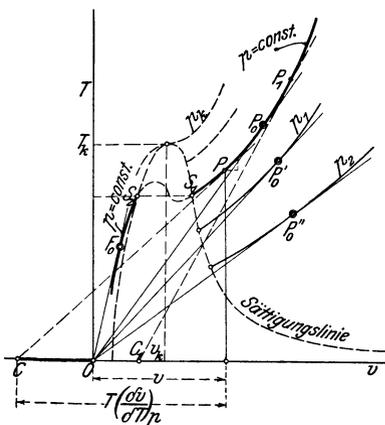


Fig. 27.

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = \alpha c_p$$

durch die Strecke OC abgebildet, die von der Tangente im Punkte P der Linie gleichen Druckes $p = \text{const.}$ auf der Abszissenachse abgeschnitten wird. Liegt der Schnittpunkt (C) links vom Ursprung, so ist α positiv (Kühleffekt); liegt er auf der v -Achse rechts von O (C_1), so ist α negativ (Wärmeeffekt). Geht die Tangente, wie diejenige in P_0 , durch O , so ist man am Übergang vom Kühl- zum Wärmeeffekt, d. h. bei der Nullwirkung, weil dann

$$T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = 0$$

ist.

Die Berührungspunkte $P_0, P_0', P_0'' \dots$ der von O aus an die verschiedenen Linien gleichen Druckes gezogenen Tangenten werden nun ein jeder bei einer anderen Temperatur liegen. Zu einem bestimmten Druck gehört daher eine ganz bestimmte, für jeden Druck verschiedene Temperatur, welche die Grenze zwischen Kühl- und Wärmeeffekt bildet. Und umgekehrt gehört auch zu jeder Temperatur ein ganz bestimmter, für jede Temperatur verschiedener Druck, bei dem die Nullwirkung eintritt (bei Luft und Sauerstoff für 10^0 C über 300 at).

Dies bezieht sich alles auf das Gebiet oberhalb der Sättigungslinie. Man kann sich aber die Linien gleichen Druckes auch ins Gebiet der tropfbaren Flüssigkeit verlängert denken (über das Gebiet $S_1 S_2$ der feuchten Dämpfe). Die Koordinaten von $S_2 F_0$ stellen den Zusammenhang des Volumens mit der Temperatur bei dem Drucke p im Flüssigkeitszustand dar. Auch an diese Kurve läßt sich von O aus eine Tangente ziehen, deren Berührungspunkt F_0 die Umkehrtemperatur angibt. Bei höheren Temperaturen als dieser tritt ein Kühleffekt auf, bei tieferen ein Wärmeeffekt (also umgekehrt wie im Gaszustand). Flüssigkeiten mit Temperaturen, die erheblich unter der zu ihrem Druck gehörigen Siedetemperatur liegen, ergeben selbstverständlich einen Wärmeeffekt bei der Drosselung.

Bezieht man demnach das Gebiet der reinen Flüssigkeit in die Betrachtung ein, so kann man aussprechen, daß zu jedem Druck p zwei Temperaturen gehören (die Ordinaten von F_0 und P_0 in Fig. 22), bei denen Nullwirkung eintritt. In dem Temperaturgebiet zwischen diesen Grenztemperaturen hat man stets Kühleffekt, oberhalb und unterhalb Wärmeeffekt.

Eine Abgrenzung des Gesamtgebietes von p und T hinsichtlich des Drosseleffekts ergibt sich deutlicher aus dem Folgenden.

12. Die Grenze zwischen dem Kühleffekt und Wärmeeffekt der Gasdrosselung nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Lage der Umkehrzustände (Inversionspunkte) zum kritischen Punkt. Absolutwerte der Umkehrtemperaturen und Umkehrdrücke.

An Stelle der mehr allgemeinen Schlüsse, die sich aus dem schematischen Verlauf der Linien gleichen Druckes im v, T -Diagramm, Fig. 27, auf den Drosseleffekt ziehen ließen, treten bestimmte Aufschlüsse hinsichtlich des Drosseleffektes, sowohl was die Art als was die Größe des Effekts betrifft, wenn man den wahren Verlauf der Linien gleichen Druckes kennt. Mit Rücksicht auf die Gasverflüssigung durch Drosselung nach dem Lindschen Verfahren handelt es sich jedoch nicht um ein beschränktes Gebiet in der Nähe der Sättigung (wo übrigens stets ein erheblicher Kühleffekt auftritt), sondern um das ganze Gebiet zwischen dem fast idealen Gaszustand der beständigen Gase (O_2, N_2, H_2, CO, CH_4 , Luft) bei gewöhnlicher Temperatur, und ihrer Sättigungsgrenze, die bei sehr tiefen Temperaturen liegt.

Zustandsgleichungen, die in diesem weiten Gebiet den Zusammenhang von p, v, T für diese Körper zahlenmäßig genau wiedergeben, kennen wir nicht. Jedoch ist bekannt, daß die van der Waalssche Zustandsgleichung das Wesentliche des Zusammenhangs des Gasgebiets mit dem Gebiet in der Nähe

der Sättigung richtig zum Ausdruck bringt. Ferner ist bekannt, daß der Verlauf der Kurvensysteme in den Zustandstafeln der verschiedenen Körper ein annähernd ähnlicher ist. Wenn man Druck, Temperatur und Volumen in Bruchteilen des kritischen Druckes p_k , der kritischen Temperatur T_k und des kritischen Volumens v_k in einem räumlichen Koordinatensystem aufträgt, so erhält man für die verschiedenen luftartigen Körper wesentlich die gleiche Zustandsfläche. Daraus folgt, daß die Kurvensysteme der v, T -Tafel oder der p, v - oder p, T -Tafel für die verschiedenen Körper zusammenfallen, wenn man Volumina und Temperaturen nicht mit ihren wahren Beträgen, sondern als Bruchteile ihrer jeweiligen kritischen Werte aufträgt. Dieses „Gesetz der korrespondierenden Zustände“ ist von van der Waals mit Hilfe seiner Zustandsgleichung gefunden worden (Abschn. 15), jedoch von ihrer Gültigkeit unabhängig; aber es ist nur für gewisse Gruppen von Körpern mit guter Annäherung gültig und liefert keineswegs für alle Körper quantitativ richtige Ergebnisse. Setzen wir aber voraus, daß wir Körper vergleichen wollen, für die das Korrespondenzgesetz annähernd richtig ist, so können wir die van der Waals'sche Gleichung in ihrer reduzierten Form für unseren Fall, d. h. zur Ermittlung des Drosseffekts, benutzen. Wir gewinnen dadurch einen Überblick über die ganze Gruppe, nicht nur über einen einzelnen Körper.

Die Gleichung von van der Waals in ihrer reduzierten Form lautet nach Abschn. 15

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right) \cdot (3v - 1) = 8t \dots \dots \dots (12)$$

worin

$$p = \frac{p}{p_k}$$

der reduzierte, d. h. mit dem kritischen Druck dividierte Druck,

$$v = \frac{v}{v_k}$$

das reduzierte Volumen,

$$t = \frac{T}{T_k}$$

die reduzierte Temperatur ist.

Das aus Gl. 12 folgende Isobarensystem der v, T -Tafel hat die Gestalt von Tafel II, die maßstäblich gezeichnet ist. Sie stimmt überein mit dem in Fig. 27 angenommenen allgemeinen Verlauf der Kurven gleichen Druckes.

Die Umkehrpunkte des Drosseffekts sind nun nach Gl. 11 durch die Bedingung bestimmt

$$\left(\frac{dT}{dv}\right)_p = \frac{T}{v}$$

Setzt man hierin $v = v \cdot v_k, T = t \cdot T_k$, so wird auch

$$\left(\frac{dt}{dv}\right)_p = \frac{t}{v} \dots \dots \dots (13)$$

und für die reduzierte Zustandstafel II gilt daher genau dasselbe hinsichtlich der Lage der Umkehrpunkte wie für Fig. 27.

Aus Gl. 12 folgt nun durch Ableitung nach v bei konstantem p

$$\left(\frac{dt}{dv}\right)_p = \frac{3}{8} p - \frac{9}{8v^2} + \frac{6}{8v^3}$$

also mit Gl. 13

$$t = \frac{3}{8} pv - \frac{9}{8v} + \frac{6}{8v^2}$$

Andererseits ist nach Gl. 12

$$t = \frac{3}{8} pv + \frac{9}{8v} - \frac{3}{8v^2} - \frac{1}{8} p$$

Durch Gleichsetzen der letzten beiden Werte für t folgt

$$-\frac{9}{8v} + \frac{6}{8v^2} = \frac{9}{8v} - \frac{3}{8v^2} - \frac{1}{8}p$$

oder

$$p = \frac{18}{v_0} - \frac{9}{v_0^2} \dots \dots \dots (14a)$$

Die Auflösung dieser Gleichung 2. Grades ergibt den Wert $v = v_0$ des Umkehrpunktes der Isobare $p = \text{konst.}$

$$v_0 = \frac{1}{1 \pm \sqrt{1 - \frac{1}{9}p}} \dots \dots \dots (14)$$

Die reduzierte Temperatur $t = t_0$ des Umkehrpunktes folgt aus einer der obigen Gleichungen für t durch Einsetzen des Wertes von v nach Gl. 14. Die Ausrechnung ergibt

$$t_0 = \frac{15}{4} - \frac{1}{12}p \mp \sqrt{9 - p} \dots \dots \dots (15)$$

oder

$$p_0 = 24\sqrt{3t} - 12t - 27 \dots \dots \dots (15a)$$

Aus den Gleichungen 14 und 15 kann man nun für jede Isobare, d. h. für jeden Druck, die Koordinaten v_0 und t_0 der Umkehrpunkte berechnen. Das untere Vorzeichen gilt für den gasartigen, das obere für den flüssigen Zustand.

Reelle Werte der Umkehrtemperatur und des Volumens ergeben sich nach Gl. 14 und 15 nur für

$$p < 9.$$

An Linien gleichen Druckes in Fig. 27, deren Druck höher als der neunfache kritische Druck ist, gibt es somit keine Tangenten aus dem Ursprung. Für den Grenzdruck $p = 9$ wird

$$v_0 = 1, t_0 = 3.$$

Für niedrigere Drücke als $9p_k$ wird v_0 im Gasgebiet nach Gl. 14 größer als 1 und t_0 nach Gl. 15 größer als 3. Die Temperatur der Umkehrpunkte ist also auf alle Fälle, d. h. bei allen überhaupt möglichen Drücken, höher als $3T_k$. Bei tieferen Temperaturen als $3T_k$ tritt im Gasgebiet unter allen Umständen ein Kühleffekt ein, bei höheren kann sich ein Wärmeeffekt zeigen. (In der schematischen Fig. 27 liegen daher die Punkte $P_0, P'_0 \dots$ verhältnismäßig viel zu tief.)

Für Wasserstoff ist nach Bd. I, Abschn. 46 $p_k = 20,7$ at, $t_k = -242^\circ$, $T_k = 273 - 242 = 31^\circ$ abs. Unterhalb einer absoluten Temperatur von $3 \cdot 31 = 93^\circ$ abs. = -180° C kann also Wasserstoff keinen Wärmeeffekt zeigen.

Beim Druck von 1 at, also $p = 1/20,7$ berechnet sich aus Gl. 15 $t_0 = 6,738$, $T_0 = 31 \cdot 6,738 = 208^\circ$ abs. = -65° C; bei 10 at wird $t_0 = 6,628$, $t_0 = -68^\circ$. Die Umkehrpunkte liegen also noch unter mäßigen Drücken bei tiefen Kältegraden. Wasserstoff muß somit bei gewöhnlichen Temperaturen einen Wärmeeffekt, keinen Kühleffekt zeigen, wie schon Thomson und Joule fanden. Damit bei der Drosselung ein Kühleffekt auftritt, muß Wasserstoff erst tiefer als rd. -70° abgekühlt werden. Wasserstoff von gewöhnlicher Temperatur kann daher nach dem Lindschen Verfahren nicht verflüssigt werden.

Beispiel. Für Luft ist $p = 40,4$ at, $t_k = -140^\circ$, $T_k = 133$ abs. Die absolute Grenze des Wärmeeffekts liegt also bei $9 \cdot 40,4 = 363,6$ at Druck und bei $3 \cdot 133 = 399^\circ$ abs. = $+126^\circ$ C. Unter dieser Temperatur ist nur ein Kühleffekt möglich. Bei niedrigerem Druck, z. B. 5 at, ist nach Gl. 15 noch ein Kühleffekt vorhanden bis $t_0 = 6,72$, $T_0 = 6,72 \cdot 133 = 895^\circ$ abs. = 622° C.

Für atmosphärische Temperatur, etwa $+10^\circ$, also $t_0 = 283/133 = 2,12$ beginnt der Wärmeeffekt nach Gl. 15a erst bei $p = 8,0$, $p = 8 \cdot 40,4 = 323,2$ at,

in guter Übereinstimmung mit dem durch Extrapolation aus den Münchener Drosselversuchen gewonnenen Wert 311 at.

Fast gleich liegen die Verhältnisse für Kohlenoxydgas.

13. Werte des Drosselungskoeffizienten α aus der van der Waalsschen Gleichung.

Nach Abschn. 11 ist bei der Drosselung

$$\frac{dT}{dp} = \alpha = A \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} \dots \dots \dots (1)$$

Der Wert dieses Ausdrucks und seine Veränderlichkeit mit Druck und Temperatur hängt hauptsächlich von dem des Zählers ab. c_p kann, jedenfalls in weiterer Entfernung von der Sättigung, als bekannt angesehen werden. Seine Veränderlichkeit mit Temperatur und Druck beeinflusst α selbst in Nähe der Sättigung erst in zweiter Linie.

Den Wert des Zählers bestimmen wir im folgenden auf Grund der van der Waalsschen Gleichung in ihrer reduzierten Form.

$$\left(p + \frac{3}{v^2} \right) (3v - 1) = 8t.$$

Wir führen in Gl. 5 S. 53 zunächst die reduzierten Werte ein

$$v = v \cdot v_k$$

$$T = t \cdot T_k$$

$$p = p \cdot p_k$$

und erhalten mit

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{v_k}{T_k} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p$$

$$\frac{dT}{dp} = A \frac{t \cdot v_k \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p - v \cdot v_k}{c_p} = A v_k \frac{t \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p - v}{c_p} \dots \dots (2)$$

Setzen wir auch links die reduzierten Größen, so wird

$$\frac{dt}{dp} \cdot \frac{T_k}{p_k} = A v_k \cdot \frac{t \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p - v}{c_p}$$

oder

$$\frac{dt}{dp} = A \frac{p_k v_k}{T_k} \cdot \frac{t \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p - v}{c_p} \dots \dots \dots (3)$$

Nach der van der Waalsschen Gleichung ist

$$\frac{p_k \cdot v_k}{T_k} = \frac{3}{8} R,$$

daher wird
$$\frac{dt}{dp} = \frac{3}{8} \frac{AR}{c_p} \cdot \left[t \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p - v \right] \dots \dots \dots (4)$$

oder

$$\frac{dT}{dp} = \frac{3}{8} \frac{AR}{c_p} \cdot \frac{T_k}{p_k} \cdot \left[t \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p - v \right] \dots \dots \dots (5)$$

Es handelt sich jetzt um Ermittlung des Klammerausdrucks. Aus der reduzierten Zustandsgleichung folgt durch Ableitung nach v bei konstantem p

$$\left(\frac{\partial t}{\partial v} \right)_p = \frac{3}{8} \left(p + \frac{3}{v^2} \right) - \frac{6}{8v^3} (3v - 1) \dots \dots \dots (6)$$

Führen wir die Temperatur statt des Druckes ein, so erhalten wir aus Gl. 6 wegen

$$p + \frac{3}{v^2} = \frac{8t}{3v - 1}$$

$$\left(\frac{\partial t}{\partial v} \right)_p = \frac{3t}{3v - 1} - \frac{6}{8v^3} (3v - 1),$$

also

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \frac{1}{3} \cdot \frac{3v - 1}{t - \frac{1}{4} \frac{(3v - 1)^2}{v^3}} \dots \dots \dots (7)$$

Mit diesem Ausdruck wird

$$t \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p - v = \frac{t}{3} \cdot \frac{3v - 1}{t - \frac{1}{4} \frac{(3v - 1)^2}{v^3}} - v$$

oder

$$t \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p - v = -\frac{1}{3} \cdot \frac{t - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{v} \right)^2}{t - \frac{1}{4} \cdot \frac{\left(3 - \frac{1}{v} \right)^2}{v}} \dots \dots \dots (8)$$

Daher wird mit Gl. 5

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{1}{8} \frac{AR T_k}{c_p p_k} \cdot \frac{t - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{v} \right)^2}{t - \frac{1}{4} \frac{\left(3 - \frac{1}{v} \right)^2}{v}} \dots \dots \dots (9)$$

Diese Beziehung gilt im ganzen Gebiet der van der Waalsschen Gleichung, also bis in Sättigungsnähe.

Es ist nun zweckmäßig, zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Den eigentlichen Gaszustand, der in Gl. 9 dadurch ausgedrückt wird, daß c_p nur mit der Temperatur, also nicht mit

dem Druck, als veränderlich angenommen und $AR = c_p - c_v$ gesetzt wird;

2. Das Überhitzungsgebiet in Sättigungsnähe, in dem nach Abschn. 6 c_p mit Temperatur und Druck sich ändert und AR nicht gleich $c_p - c_v$ ist.

1. Drosselung im Gaszustand.

In dieses Gebiet fallen die Versuche von Thomson und Joule, sowie die Münchener und andere Drosselversuche mit Gasen. Das Verhalten eines Gases in diesem Gebiet ist entscheidend für die Möglichkeit oder Unmöglichkeit, das Gas von gewöhnlicher Temperatur aus nach dem v. Lindschen Verfahren zu verflüssigen.

In Gl. 23 setzen wir

$$AR = c_p - c_v,$$

also

$$\frac{AR}{c_p} = 1 - \frac{c_v}{c_p}$$

und mit

$$\frac{c_p}{c_v} = k,$$

$$\frac{AR}{c_p} = \frac{k-1}{k}.$$

Dann wird

$$\alpha = \frac{dT}{dp} = -\frac{1}{8} \frac{k-1}{k} \frac{T_k}{p_k} \cdot \frac{t - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{v}\right)^2}{t - \frac{1}{4} \cdot \frac{\left(3 - \frac{1}{v}\right)^2}{v}}. \quad (10)$$

Beispiel. 1. Für Luft, mit $p_k = 40,4$, $T_k = 133^\circ$ abs., ist der Drosselkoeffizient bei einem Druck von ca. 6 at abs und einer Temperatur von 8° C zu berechnen.

Es ist

$$p = 6/40,4 = 0,1483, \quad t = 281/133 = 2,11.$$

v erhält man aus

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8t.$$

Sehr angenähert wird, für große Werte von v

$$3v - 1 = \frac{8t}{p},$$

also

$$v = 37,9.$$

Für $v = 38$, $t = 2,11$ wird genau

$$p = \frac{8 \cdot 2,11}{114 - 1} - \frac{3}{38^2} = 0,1492 - 0,0021 = 0,1471,$$

also $p = 5,95$. Nun wird mit $k = 1,4$

$$\alpha = -\frac{1}{8} \cdot \frac{0,4}{1,4} \cdot \frac{133}{40,4} \cdot \frac{2,11 - 0,75 \cdot (3 - 0,0264)^2}{2,11 - 0,25 \cdot (3 - 0,0264)^2 \cdot 0,0264} = \underline{\underline{0,260}}.$$

Thomson und Joule fanden aus Versuchen unter gleichem p und T $\alpha = 0,254$ (Mittel aus 5 Versuchen)¹⁾ in bester Übereinstimmung mit unserer Rechnung.

2. Beispiel. Wie groß ist unter gleichem Druck und gleicher Temperatur wie in Beispiel 1 der Drosselkoeffizient für Sauerstoff? $p_k = 52,5$, $t_k = -118$, $T_k = 155^\circ$ abs.

Es wird $v = 6/52,5 = 0,1142$, $t = 281/155 = 1,812$, daher $3v - 1 \cong 8 \cdot 1,812/0,1142 = 127$, $v \cong 42,33$. Für $v = 42$ wird genau mit $t = 1,812$

$$p = \frac{8 \cdot 1,812}{126 - 1} - \frac{3}{42^2} = 0,1144, p = 6,01 \text{ at,}$$

daher, mit $k = 1,40$

$$\alpha = -\frac{1}{8} \cdot \frac{0,4}{1,4} \cdot \frac{155}{52,5} \cdot \frac{1,812}{1,812} - \frac{0,75 \cdot (3 - 0,0236)^2}{0,25 \cdot (3 - 0,0236)^2 \cdot 0,0236} = 0,290.$$

In München wurde gemessen bei $6,55^\circ$ und $6,1$ at $\alpha = 0,306$ nach $1/T^2$ auf 0° reduziert, also in Wirklichkeit $0,306 \cdot \left(\frac{273}{279,55}\right)^2 = 0,298$.

3. Beispiel. Wie groß wird α für Luft bei gleichem Druck wie in Beispiel 1, aber bei 100° C?

Mit $p = 0,1471$, $t = 373/133 = 2,802$ wird annähernd

$$3v - 1 = 8 \cdot 2,802/0,1471 = 152,5$$

$$v \cong 51,2.$$

Der genaue Wert von t , der zu $v = 51$ gehört, ist

$$t = \frac{1}{8} \cdot \left(0,1471 + \frac{3}{(51)^2}\right) \cdot (3 \cdot 51 - 1) = 2,82,$$

entsprechend $T = 375$, $t = 102^\circ$.

Nun wird ferner (bei 100°) k kleiner als in Beisp. 1. Nach Bd. I, Abschn. 12 ist

$$k = 1 + \frac{1,985}{4,9 + 0,00106} t,$$

mit $t = 102$

$$k = 1,396.$$

Somit wird (für $v = 51$)

$$\alpha = -\frac{1}{8} \cdot \frac{0,396}{1,396} \cdot \frac{133}{40,4} \cdot \frac{2,82}{2,82} - \frac{0,75 \cdot (3 - 0,0196)^2}{0,25 \cdot (3 - 0,0196)^2 \cdot 0,0196} = 0,1626.$$

Nach Thomson und Joule sollten sich bei gleichem Druck die Werte von α wie die Quadrate der absoluten Temperaturen verhalten. Wird also für 8° $\alpha = 0,260$ gesetzt, so müßte für 102° sein

$$\alpha = 0,260 \cdot \left(\frac{281}{375}\right)^2 = 0,146,$$

während unsere Rechnung eine etwas geringere Abnahme, bis $0,163$, ergibt. Die Originalwerte von Thomson und Joule zeigen bei höheren Temperaturen eine nicht unbedeutende Streuung. So wurde z. B. gefunden bei

89,9 ^o	0,129
90,35 ^o	0,180
92,5 ^o	0,159
92,6 ^o	0,132

Die Abweichung zwischen unserem berechneten und den Thomson-Jouleschen Werten liegen wohl innerhalb der Fehlergrenzen der sehr schwierigen Versuche.

¹⁾ Vogel, Dissert. München 1910.

2. Drosselung im Überhitzungsgebiet (bis zur Sättigungsgrenze).

Wie weiter oben erwähnt, unterscheidet sich die Berechnung von α in diesem Gebiet von derjenigen im Gasgebiet nur durch die Größe c_p . Im Gasgebiet ist $c_p = c_{p_0}$, wobei c_{p_0} nur von der Temperatur abhängt. Im Überhitzungsgebiet ist dagegen $c_p > c_{p_0}$, wie aus Abschn. 6 bekannt.

Zu einem allgemeinen Ausdruck für c_p auf Grund der von der Waalsschen Gleichung gelangt man leicht auf folgende Weise. Nach Abschn. 6 ist

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

Hierin ist aber nach Abschn. 6 (Schluß) c_v gleich c_{v_0} , d. h. gleich seinem Wert im Gaszustand, also nur abhängig von der Temperatur, wie groß auch der Druck sei. Wir setzen also

$$c_p - (c_{v_0})_T = AT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \dots \dots \dots (11)$$

Wie unter 1. ist es zweckmäßig, mit den reduzierten Werten von p, v, T zu rechnen. In Gl. 11 wird damit

$$\begin{aligned} T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= t \cdot T_k \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \cdot \frac{p_k}{T_k} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \cdot \frac{v_k}{T_k} \\ &= t \cdot \frac{p_k v_k}{T_k} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p. \end{aligned}$$

Setzt man dies in Gl. 11 ein und

$$\frac{p_k \cdot v_k}{T_k} = \frac{3}{8} R,$$

so wird

$$c_p - (c_{v_0})_T = \frac{3}{8} A R t \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \dots \dots \dots (11a)$$

Hierin ist mit der von der Waalsschen Gleichung

$$\begin{aligned} \left(p + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) &= 8t \\ \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p &= \frac{1}{3} \frac{3v - 1}{t - \frac{1}{4} \frac{(3v - 1)^2}{v^3}} \dots \dots \dots (\text{Gl. 7 oben}) \end{aligned}$$

und

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{8}{3v - 1}.$$

Hiermit wird aus Gl. 11a

$$c_p - (c_{v_0})_T = AR \cdot \frac{t}{t - \frac{1}{4} \frac{(3v-1)^2}{v^3}} \dots (12)$$

womit c_p für jeden Zustand im Überhitzungsgebiet berechenbar ist, wenn man c_v für den Gaszustand bei der entsprechenden absoluten Temperatur $T = t \cdot T_k$ kennt.

Für unseren Zweck wird hier das Verhältnis c_p/c_{p_0} gebraucht, das sich wie folgt ergibt. Im Gaszustand ist

$$(c_{p_0})_T - (c_{v_0})_T = AR,$$

zieht man dies von Gl. 12 ab, so wird

$$c_p - (c_{p_0})_T = AR \cdot \left(\frac{t}{t - \frac{1}{4} \frac{(3v-1)^2}{v^3}} - 1 \right).$$

Dividiert man mit $(c_{p_0})_T$, so wird, wenn man der Deutlichkeit halber auch bei c_p den Index T setzt

$$\left(\frac{c_p}{c_{p_0}} \right)_T = 1 + \frac{AR}{(c_{p_0})_T} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{(3v-1)^2}{v^3} \cdot \frac{1}{t - \frac{1}{4} \frac{(3v-1)^2}{v^3}} \dots (13)$$

Nun ist noch

$$AR = (c_{p_0} - c_{v_0})_T, \text{ also}$$

$$\frac{AR}{(c_{p_0})_T} = \frac{k_0 - 1}{k_0},$$

mit

$$k_0 = \left(\frac{c_{p_0}}{c_{v_0}} \right)_T$$

als Verhältnis der spezif. Wärmen c_p und c_v im Gaszustand bei der absoluten Temperatur T . Man erhält also aus Gl. 13

$$\frac{c_p}{c_{p_0}} = 1 + \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{\frac{1}{4v} \left(3 - \frac{1}{v}\right)^2}{t - \frac{1}{4v} \left(3 - \frac{1}{v}\right)^2}$$

oder

$$\frac{c_p}{c_{p_0}} = 1 + \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{1}{\frac{4vt}{\left(3 - \frac{1}{v}\right)^2} - 1} \dots (14)$$

Nun wird nach Gl. 9, wenn man dort

$$\frac{AR}{c_p} = \frac{AR}{c_{p_0}} \cdot \frac{c_{p_0}}{c_p} = \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{c_{p_0}}{c_p}$$

setzt,

$$\frac{dT}{dp} = \alpha = -\frac{1}{8} \cdot \left(\frac{c_{p_0}}{c_p}\right) \cdot \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{T_k}{p_k} \cdot \frac{t - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{v}\right)^2}{t - \frac{1}{4} \frac{\left(3 - \frac{1}{v}\right)^2}{v}} \dots \dots \dots (15)$$

worin für c_{p_0}/c_p der reziproke Wert des Ausdrucks Gl. 14 zu setzen ist. Von dem im Gasgebiet gültigen Ausdruck Gl. 10 unterscheidet sich Gl. 15 durch den Faktor c_{p_0}/c_p , der immer kleiner als 1 ist. Durch Steigerung des Druckes wird somit bei gleichbleibender Temperatur stets eine Verkleinerung des Drosselungskoeffizienten gegenüber dem Gaszustand, also eine Herabsetzung des (elementaren) Kühleffektes bewirkt.

Mit Gl. 14 geht Gl. 15 über in

$$\alpha = \frac{dT}{dp} = -\frac{1}{8} \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{T_k}{p_k} \cdot \frac{t - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{v}\right)^2}{t - \frac{1}{4} \frac{\left(3 - \frac{1}{v}\right)^2}{v}} \dots \dots (16)$$

oder

$$\alpha' = \frac{dt}{dp} = -\frac{1}{8} \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{t - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{v}\right)^2}{t - \frac{1}{4} \frac{\left(3 - \frac{1}{v}\right)^2}{v}} \dots \dots (16a)$$

Diese Ausdrücke gelten für den ganzen Gültigkeitsbereich der van der Waalsschen Gleichung, also vom Gaszustand bis zur Sättigungsgrenze.

Man erkennt, daß α nicht eine bloße Funktion der reduzierten Werte p, v, t von p, v, T ist, sondern auch von der absoluten Temperaturhöhe abhängt, die in k_0 enthalten ist, sowie von dem besonderen Verhältnis T_k/p_k , das von der Natur des Gases abhängt. Verschiedene Gase besitzen demnach bei gleichen reduzierten Zuständen verschiedene Drosselungskoeffizienten.

14. Graphische Übersicht über die Werte des Drosselkoeffizienten α in verschiedenen Körperzuständen und für verschiedene Körper. Vergleiche mit den Versuchen. Die Drosseltafeln.

Nur durch die graphische Darstellung läßt sich eine Übersicht über die mannigfaltigen Veränderungen gewinnen, denen der Drosselkoeffizient α unterworfen ist. Nach Gl. 16 des vor. Abschnitts ist

$$\alpha = \frac{dT}{dp} = -\frac{1}{8} \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{T_k}{p_k} \frac{t - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{v}\right)^2}{t - \frac{1}{4 k_0 v} \left(3 - \frac{1}{v}\right)^2} \quad (1)$$

und für reduzierte Werte von Druck und Temperatur

$$\alpha' = \frac{dt}{dp} = -\frac{1}{8} \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{t - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{v}\right)^2}{t - \frac{1}{4 k_0 v} \left(3 - \frac{1}{v}\right)^2} \quad (1a)$$

Aus Gl. 1 geht hervor, daß α für gleiche reduzierte Körperzustände (sog. korrespondierende Zustände) bei verschiedenen Körpern auch verschiedene Werte besitzt, weil das Verhältnis T_k/p_k verschieden ist.

Aus Gl. 1a ist aber ersichtlich, daß in korrespondierenden Zuständen die verschiedenen Körper **gleiche** auf reduzierte Werte des Druckes und der Temperatur bezogene Drosselkoeffizienten α' besitzen. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß k_0 für verschiedene Körper in korrespondierenden Zuständen gleich sei. Dies trifft im allgemeinen nur annähernd zu, da k_0 von der absoluten Höhe der Temperatur abhängt. Sieht man von diesem Umstand ab und führt für k_0 Mittelwerte ein, z. B. $k_0 = 1,4$ für zweiatomige Gase bei gewöhnlichen Temperaturen, so ist in Gl. 1a der Wert

$$\frac{t - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{v}\right)^2}{t - \frac{1}{4 k_0 v} \left(3 - \frac{1}{v}\right)^2} = \beta \quad (2)$$

nur von den reduzierten Größen t und v abhängig und für verschiedene Körper in korrespondierenden Zuständen gleich.

Man hat dann

$$\alpha' = -\frac{1}{8} \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \beta \quad (3)$$

$$\alpha = -\frac{1}{8} \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{T_k}{p_k} \cdot \beta \quad (3a)$$

Die Werte von β gelten also für verschiedene Körper und stellen bis auf einen von der Natur des Körpers abhängigen unveränderlichen Faktor auch die Werte von α dar.

In Fig. 28 sind nun nach Gl. 2 diese Werte β als Ordinaten zu den reduzierten Dichten $1/v$ als Abszissen aufgetragen. Auf den Kurven sind die reduzierten Temperaturen jeweils unveränderlich, z. B. $t = 1, 1,5, 2$ usw. Der Verlauf dieser Kurven zeigt also die Veränderung des Drosselkoeffizienten bei unveränderlicher Temperatur aber zunehmender Dichte. Man erkennt, daß bei reduzierten

Temperaturen $t > 2$ die Drosselkoeffizienten mit zunehmender Dichte abnehmen. Dagegen nehmen diese Koeffizienten bei tieferen red. Temperaturen als $t = 2$ mit zunehmender Dichte zunächst zu, um erst nach Erreichung eines Größtwerts von einer gewissen Dichte an abzunehmen. Der Anstieg ist um so steiler, je tiefer die red. Temperatur ist; bei um so größerer Dichte liegt auch ihr Größtwert.

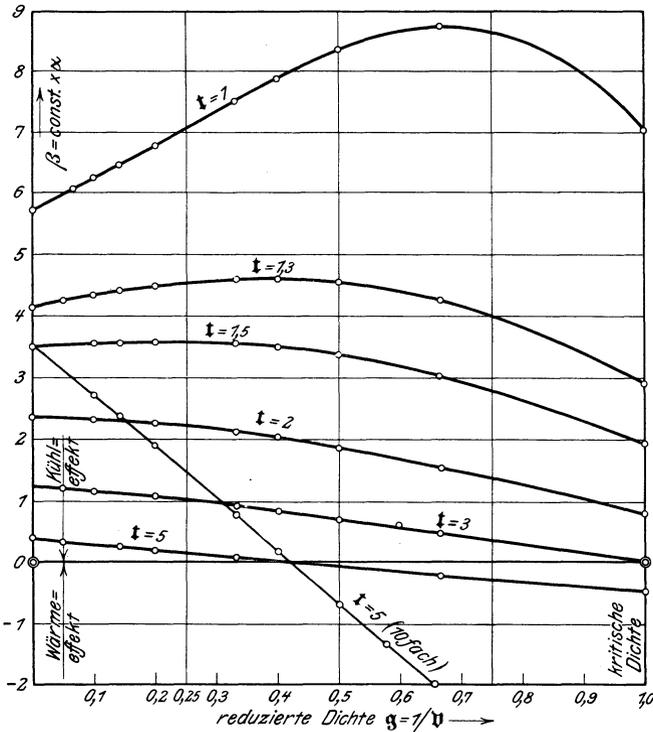


Fig. 28.

Den Durchgang durch den Nullwert zeigt die Kurve $t=5$, die in 10fach größerem Maßstab eingetragen ist. Die Abnahme ist hier fast genau proportional der Abnahme der Dichte.

Mit der Dichte steigt bei gleicher Temperatur auch der Druck, daher gibt Fig. 28 auch ein ungefähres Bild für die Abhängigkeit der Drosselkoeffizienten vom Druck bei gleicher Temperatur. Ein genaueres Bild dieser Abhängigkeit zeigt Fig. 29, in der die Werte β als Ordinaten zu den reduzierten Drücken als Abszissen aufgetragen sind. Die Figur ist entstanden durch Übertragung der β -Werte aus Fig. 28, indem als Abszissen in Fig. 29 die den je-

Versuchswerten dienen, eingetragen. Die Versuchswerte selbst wurden auf 10^0 bzw. 7^0 zurückgerechnet und bei ihren reduzierten Drücken in Fig. 29 eingetragen ($k_0 = 1,4$). Man erkennt, daß für kleine red. Drücke und bis $p = \text{rd. } 0,5$ die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung so gut wie vollständig ist. Darüber hinaus sind die berechneten Werte etwas größer. Die Art und Größenordnung der Änderungen von α mit dem Druck stimmt aber bis zu den höchsten Drücken überein.

Der Verlauf der berechneten β -Kurven besonders bei tieferen Temperaturen zeigt deutlich, daß die Abnahme der Drosselkoeffizienten im allgemeinen nicht proportional mit der Zunahme des Druckes ist. Die von Vogel für die Münchener Versuche gewählte Formel gilt daher wohl nur für das untersuchte Temperaturgebiet und wird bei Temperaturen unter $t = 2$ ungültig.

Die Abweichung der Versuchs- und Rechnungswerte bei sehr hohen Drücken kann folgende Ursachen haben: eine systematische Abweichung der van der Waalsschen Zustandsgleichung bei sehr großen Dichten, Abweichungen der Stoffe vom Gesetz der korrespondierenden Zustände; möglicherweise auch Abweichungen der Versuchswerte von den wahren Werten wegen der sehr geringen Kühleffekte bei den hohen Drücken. Immerhin ist es sehr bemerkenswert, daß sich mittels der van der Waalsschen Gleichung die Drosselkoeffizienten in bestimmten Gebieten sogar zahlenmäßig genau vorausberechnen lassen und daß die Rechnung auch die bisher nachgewiesene Abhängigkeit vom Druck bestätigt.

Die Zunahme von α mit dem Druck kann aus den Münchener Versuchen deshalb nicht hervorgehen, weil sie nach Fig. 29 erst bei tieferen Kältegraden eintritt.

Abhängigkeit der Drosselkoeffizienten von der Temperatur bei gleichem Druck.

In Fig. 30 sind die Drosselkoeffizienten α (bzw. β) als Ordinaten zu den red. Temperaturen als Abszissen aufgetragen. Die Figur ist entstanden, indem aus Fig. 29 die zu gleichen Abszissen gehörigen Werte von β in Fig. 30 zu den entsprechenden Temperaturen als Ordinaten aufgetragen wurden.

Man erkennt aus Fig. 30, daß bei red. Drücken $p < 2$ (oberes Kurvenbündel) die Drosselkoeffizienten in dem ganzen Gebiet zwischen der kritischen Temperatur ($t = 1$) und der red. Temperatur $t = 5$ mit wachsender Temperatur stark abnehmen und zwar nach einer ungefähr übereinstimmenden Gesetzmäßigkeit. Die gestrichelten Kurven würden sich nach der von Thomson und Joule angegebenen Formel

$$\alpha = \frac{\text{konst.}}{T^2}$$

ergeben, wobei α proportional mit dem Quadrat der absoluten Temperatur abnimmt. Es zeigt sich also auch hier eine kaum er-

wartete Übereinstimmung der Versuche mit den Ergebnissen der Rechnung auf Grund der van der Waalsschen Gleichung.

Jedoch zeigt Fig. 30, daß diese annähernd quadratische Abnahme bei höheren Drücken als $p=2$ nur noch für höhere red. Temperaturen als $t=\text{rd. } 2$ bis 3 Gültigkeit behält. Für $p=3$ würde dieses Gesetz bei red. Temperaturen unter $t=2$ viel zu hohe Werte von α ergeben. Unterhalb $t=1,5$ nimmt α bei diesem Druck mit abnehmender Temperatur überhaupt nicht mehr zu, sondern sehr rasch ab. Für $p=5$ liegt der Größtwert von α schon bei rd. $t=2,1$.

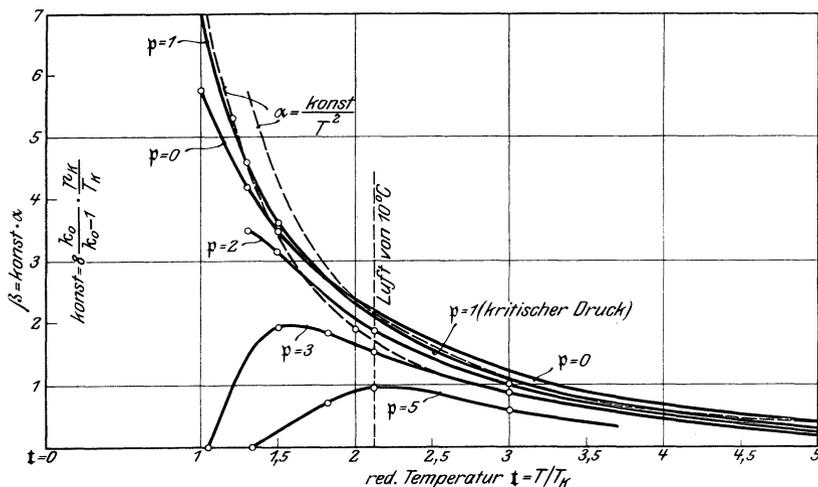


Fig. 30.

Beide Gesetzmäßigkeiten, sowohl diejenige von Thomson-Joule für die Temperatur-Abhängigkeit, als diejenige von Vogel (Münchener Versuche) für die Druckabhängigkeit des Drosselkoeffizienten sind daher wohl auf bestimmte Teilgebiete beschränkt und dürfen nicht beliebig weit extrapoliert werden. Besonders bei sehr hohen Drücken und gleichzeitigen niederen Temperaturen können sie kaum Verwendung finden.

Die Drossel tafeln.

Will man für beliebig große Druckunterschiede die Temperaturänderung durch Drosselung bestimmen, so müßte man in Gl. 1a die Dichte $1/v$ nach der van der Waalsschen Gleichung durch p und t ausdrücken und die so entstehende Differentialgleichung integrieren. An Stelle dieser sehr umständlichen, wahrscheinlich unlösbaren Rechnung läßt sich in folgender Weise eine graphische Lösung finden. In Fig. 31 ist das p , t -Diagramm

nach der van der Waalsschen Gleichung aufgetragen. Die schrägen Geraden sind Linien gleichen red. Volumens, $v = \text{konst.}$ Würde nun bei der Drosselung von irgend einem Zustandspunkt aus (z. B. A mit $v = 1,2$, $t = 1,57$) die Temperatur nicht fallen, so wäre die Drosselkurve eine von A nach rechts verlaufende wagerechte Gerade. In Wirklichkeit fällt die Temperatur (wenn der Punkt A nicht in dem weit abliegenden Gebiet der Wärmeeffekte liegt), jedoch immerhin ziemlich langsam. Die Drossellinie wird daher eine ziemlich flache, nach rechts abfallende Kurve. Ihre Richtung in irgend einem Punkte wird durch Gl. 1a angegeben. In Fig. 31 wurden nun die Drosselkurven streckenweise mit Hilfe ihrer Tangenten-Richtungen gezeichnet, Strecke AA_1 mit der Richtung bei A , Strecke A_1A_2 mit der Richtung bei A_1 usw. Auf diesem Wege wurden sämtliche in Fig. 31 enthaltene Drosselkurven eingerechnet. Man kann nun die Abkühlungen bei der Drosselung als reduzierte Temperaturen aus der Figur abgreifen, falls der Anfangszustand auf einer Drosselkurve liegt. Ist dies nicht der Fall, so muß eine solche Kurve interpoliert werden.

Anschaulicher und besonders in der Nähe des kritischen Punktes viel klarer werden die Verhältnisse im t, v -Diagramm. Tafel II Abschn. 51 enthält ein solches Diagramm, dessen Kurven durch Übertragung aus Fig. 31 gewonnen wurden. Tafel II findet sich in Abschn. 51 erläutert und angewandt.

II. Der Übergang der Gase, überhitzten Dämpfe und Flüssigkeiten in den Sattedampfzustand und umgekehrt.

15. Der Übergang der Gase in den Flüssigkeitszustand auf Grund der Gleichung von van der Waals.

Die grundlegenden Vorgänge bei der Verdampfung tropfbarer Flüssigkeiten und bei der Kondensation gesättigter oder mäßig überhitzter Dämpfe sind in Bd. I, Teil II behandelt. Der Zusammenhang zwischen dem eigentlichen Gaszustand, in dem sich z. B. der atmosphärische Sauerstoff und Stickstoff befinden, und dem Sättigungszustand wird sehr anschaulich durch die Gleichung von van der Waals dargestellt,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1)$$

Diese Gleichung gibt die allgemeine Form des Andrewsschen Diagramms und die wesentlichsten Züge der mannigfaltigen Erscheinungen richtig wieder, die sich bei den Versuchen der verschiedensten Forscher über die Zusammendrückbarkeit und Kondensation gasartiger Körper gezeigt haben.

Im Gasgebiet können aus ihr, wie im vorigen Abschnitt erörtert, die Drosselkoeffizienten von Thomson und Joule sogar quantitativ richtig ermittelt werden, und man darf deshalb annehmen, daß in weiterer Entfernung von der Sättigung Gl. 1 die Abweichung der realen Gase vom idealen Gaszustand gut darstellt. Bei der Annäherung an die Sättigung verhalten sich nun die verschiedensten Stoffe zwar dem Wesen nach ähnlich. Im Grade der Abweichungen vom Gasgesetz sind aber erhebliche Verschiedenheiten vorhanden, besonders wenn die kritischen Zustände mit einbezogen werden. Die Ursache solcher Verschiedenheiten liegt hauptsächlich, wie es scheint, an Veränderungen des molekularen Zustandes bei Annäherung an die Sättigung. Das Gas verändert eben bei hinreichender Verdichtung und Abkühlung nicht nur seinen physikalischen Zustand, d. h. Druck, Volumen und Temperatur, sondern in gewissem Grade auch seine chemische Konstitution, indem sich z. B. mehrfache Moleküle oder Molekül-Gruppen bilden. Schon vor Erreichung der Sättigungsgrenze besteht in solchem Falle der überhitzte Dampf nicht mehr aus gleichartigen Molekülen, sondern aus einer Mischung einfacher und mehrfacher Moleküle, die u. U. als „dissozierendes Gemenge“ im physikalisch-chemi-

schen Sinne aufgefaßt werden kann (A. 30).¹⁾ Die Abweichungen der „Dampfdichte“ von der „Gasdichte“ würden hiernach durch Veränderungen des mittleren Molekulargewichts des Gemenges bei Annäherung an die Sättigung und im Sättigungszustand selbst bedingt. Es ist klar, daß unter solchen Umständen die einfache van der Waalssche Gleichung den verwickelten Verhältnissen nicht mehr gerecht werden kann. Neben solchen molekularen Änderungen bleiben aber die bekannten anderen Einflüsse bestehen, die zu Abweichungen vom idealen Gasgesetz bei hohen Dichten führen, nämlich die gegenseitige Anziehung der Moleküle und die Beschränkung des freien Raumes eines gegebenen Gasvolumens durch die eigenen Molekülmassen. Diese Einflüsse sind es aber, die von der van der Waalsschen Gleichung annähernd dargestellt werden. Tatsache ist jedenfalls, daß die van der Waalssche Gleichung bis heute derjenige mathematische Ausdruck geblieben ist, der das Verhalten der gasartigen Körper in ihrem ganzen Existenzgebiet bis zur Sättigung und zum kritischen Zustand der Art nach richtig darstellt²⁾ und auch die Erscheinungen der Übersättigung und des Siedeverzugs umfaßt.

Die isothermische Druck-Volumenkurve ist nach Gl. 1 eine Kurve dritten Grades nach v . Einem und demselben Druck p können daher drei Werte von v entsprechen,

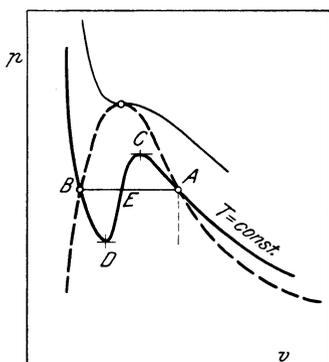


Fig. 32.

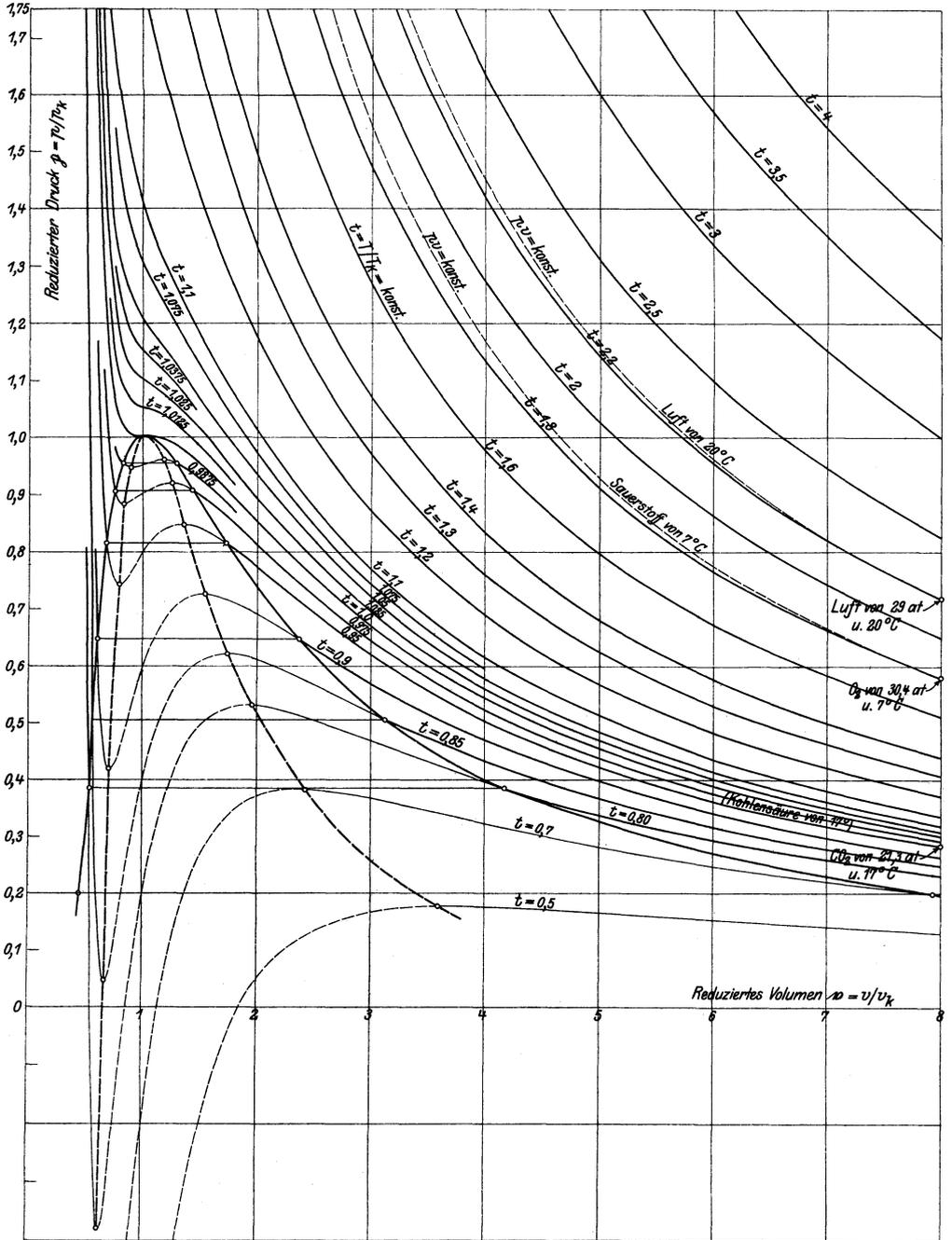
nämlich die drei reellen Wurzeln der nach v aufgelösten Gleichung 1. Der Verlauf der van der Waalsschen Isothermen ist unterhalb des kritischen Zustandes wie in Fig. 32. Eine Wagerechte $p = \text{konst.}$ kann diese Kurven in drei Punkten A, B und E schneiden, deren Abszissen jene drei Wurzeln sind. Wie Tafel I deutlich zeigt, rücken nun die Schnittpunkte desto näher zusammen, je höher die Isotherme liegt und fallen da, wo die Kurven gerade aufhören, S-Form zu zeigen, in einen einzigen Punkt zusammen. Hier sind die drei Wurzeln der Gleichung dritten Grades einander gleich.

Die Schnittlinie AEB wird zur wagerechten Tangente; der Berührungspunkt

¹⁾ Diese wohl zuerst von Nernst ausgesprochene Auffassung hat H. Levy in der Schrift „Thermodynamische Behandlung einiger Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes“ auf den Wasserdampf angewendet.

²⁾ Kamerlingh Onnes, dem die Verflüssigung des Heliums gelungen ist, urteilt in seinem Werke „Die Zustandsgleichung“ (Encycl. Math. Wissenschaften, Bd. V 1, Heft 5, Kamerlingh Onnes und Keesom), S. 676 „bei der Verbesserung und Erweiterung der experimentellen Resultate ist es immer deutlicher geworden, daß die Hauptzustandsgleichung (Gl. 1 oben) mit konstantem a , b , R für die qualitative Darstellung der Eigenschaften des fluiden Zustandes merkwürdig geeignet ist,“ und S. 681: „Erst die Verflüssigung des Heliums aber bewies, daß die Abweichung desselben von der van der Waalsschen Hauptzustandsgleichung mit den normalen Stoffen entsprechenden a , b , R innerhalb der Grenzen bleibt, die für die qualitative Anwendung der letzteren in dem in Betracht kommenden Gebiete gelten und daß das Helium, wenn auch mit einem sehr kleinen Wert von a in dieser Beziehung sich den anderen Stoffen anschließt. So konnte die Theorie von van der Waals auf diesem Gebiete bis zum Ende Führerin bleiben.“

Druck - Volumen - Tafel mit Isothermen nach van der Waals.



punkt ist ein dreifacher Punkt, und zwar ein Wendepunkt. Es gilt daher für ihn

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \text{ und}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0.$$

Aus den letzteren Bedingungen oder aus der Gleichheit der drei Wurzeln folgt für den kritischen Punkt mittels einfacher Rechnungen

$$\text{das Volumen } v_k = 3b \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{der Druck } p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \dots \dots \dots (3)$$

$$\text{die Temperatur } T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \dots \dots \dots (4)$$

Kennt man daher diese kritischen Werte, so kann man a , b und R berechnen, nämlich

$$b = \frac{1}{3} v_k \dots \dots \dots (5)$$

$$a = 3 p_k v_k^2 \dots \dots \dots (6)$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_k v_k}{T_k} \dots \dots \dots (7)$$

Setzt man nun diese Werte für a , b , R in Gl. 1 ein, so erhält man

$$\left[\frac{p}{p_k} + 3 \left(\frac{v_k}{v}\right)^2\right] \cdot \left(3 \frac{v}{v_k} - 1\right) = 8 \frac{T}{T_k}.$$

In diesem Ausdruck kommen nur die durch die entsprechenden kritischen Werte geteilten Werte von p , v , T vor. Setzt man

$$\frac{p}{p_k} = p \dots \dots \dots (8)$$

$$\frac{v}{v_k} = v \dots \dots \dots (9)$$

$$\frac{T}{T_k} = t \dots \dots \dots (10)$$

und bezeichnet diese in Vielfachen der kritischen Größen ausgedrückten Werte von Druck, Volumen und Temperatur — p als reduzierten Druck, v als reduziertes Volumen, t als reduzierte Temperatur, so wird

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right) (3v - 1) = 8t \dots \dots \dots (1a)$$

die van der Waalssche Gleichung in ihrer reduzierten Form.

Die Konstanten a , b und R von Gl. 1, die für jede Gasart andere Werte haben, sind in Gl. 1a verschwunden. Diese gilt also für alle Gasarten, die der van der Waalsschen Gleichung folgen. Wenn anstatt der wahren p , v , T die auf die kritischen Größen bezogenen \bar{p} , \bar{v} , \bar{t} als Koordinaten der Zustandsfläche gewählt werden, so ergibt sich für alle diese Stoffe eine gemeinsame Zustandsfläche. Ein Punkt derselben mit den Koordinaten \bar{p} , \bar{v} , \bar{t} kann die verschiedensten wahren Werte von p , v , T darstellen, je nach den Werten p_k , v_k , T_k des Stoffes, an den man denkt (vgl. Abschn. 13).

Nach Gl. 1a ist nun die \bar{p} , \bar{v} -Tafel, Taf. I, maßstäblich gezeichnet. Die Kurven sind solche gleicher reduzierter Temperatur (also auch jeweils gleicher wahrer Temperatur). Bei hohen Werten von \bar{t} , d. h. wenn der Stoff weit von seiner kritischen Temperatur ($\bar{t} = 1$) entfernt ist, zeigen diese Isothermen den bekannten hyperbelartigen Verlauf der Gase. Noch bei $\bar{t} = 2,2$ und $\bar{p} = 0,72$, was z. B. für Luft einer Temperatur $T = 2,2 T_k = 2,2 \cdot 133 = 293^\circ \text{ abs} = 20^\circ \text{ C}$ und einem absoluten Druck von $p = 0,72 \cdot 40,4 = 29 \text{ at}$ entspricht, weicht die Verdichtungsisotherme wenig von der (gestrichelt gezeichneten) gleichseitigen Hyperbel $p\bar{v} = \text{konst. ab}$; schon etwas größer ist die Abweichung für $\bar{t} = 1,8$, was bei Sauerstoff einer Temperatur von 7° C und bei einem Anfangswert $\bar{p} = 0,58$ einem Anfangsdruck von rd. 30 at entspricht. Sehr bedeutend wird aber der Unterschied der wahren Isotherme von der Hyperbel bei $\bar{t} = 0,95$, bei Kohlensäure entsprechend $0,95 \cdot 304,35 = 290^\circ \text{ abs} = 17^\circ \text{ C}$ und für $\bar{p} = 0,283$ einem Anfangsdruck von $0,283 \cdot 75,3 = 21,3 \text{ at}$. Die Abweichungen sind derart, daß die wahre isothermische Verdichtungsarbeit immer kleiner ist, als die aus der Hyperbel berechnete. Bis zu red. Temperaturen von $\bar{t} = 1,1$ herab, also z. B. für Luft bis $1,1 \cdot 133 = 146^\circ \text{ abs.} = -127^\circ$ bleibt der hyperbelartige Verlauf wenigstens insofern erhalten, als die Isothermen auf ihrem ganzen Verlauf konkav nach oben sind. Bei $\bar{t} = 1,075$ zeigt die Isotherme eine Abplattung, auf der sie ein Stück weit fast gerade ist (vgl. hierzu die in Bd. I, Fig. 82 eingetragene wahre Isotherme der CO_2 für $\bar{t} = +50^\circ$, also $\bar{t} = 323/304,3 = 1,06$, die gleichen Charakter hat). Bei noch tieferen red. Temperaturen wird aus diesem Flachpunkt ein Wendepunkt, und der hyperbolische Verlauf wird ein Stück weit ganz verlassen; die Wendepunkte liegen in der Nähe eines red. Volumens gleich dem kritischen ($\bar{v} = 1$) und für $\bar{t} = 1$ fällt der Wendepunkt in den kritischen Punkt.

Bei Temperaturen $\bar{t} < 1$, also unter der jeweils kritischem Temperatur ändert sich der Charakter der Isothermen nochmals, indem diese ein Maximum und Minimum des Druckes besitzen und wellenartig verlaufen.

Hier beginnt nun, wie Andrews bei Versuchen mit Kohlensäure entdeckt hat, das Sättigungsgebiet. Wie in Bd. I, Abschn. 46 erörtert, kann ein gasartiger Körper nur bei Temperaturen, die unter seiner kritischen Temperatur liegen, gesättigt und flüssig werden. Es fragt sich nun, durch welche Kennzeichen der trocken gesättigte

so hat man einen Carnotschen Prozeß. Wäre T_1 die Temperatur auf dessen oberer, T_2 die auf seiner unteren Isotherme, so müßte sein (Abschn. 86 Bd. I)

$$\frac{A(L_1 - L_2)}{r} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Da nun hier $T_1 = T_2 = T$ ist, so ist die rechte Seite Null und daher muß auf der linken Seite sein

$$L_1 = L_2.$$

Mit dieser Bedingung kann man auf den van der Waalsschen Isothermen die Punkte A und B der Grenzkurve finden, da es nur je eine wagrechte Gerade gibt, die von einer Isotherme zwei gleiche Flächenstücke abschneidet. Die analytische Entwicklung führt zu keinem einfachen Ergebnis. In der Tafel I sind die Punkte durch versuchsweises Eintragen der Geraden AB und Planimetrieren der Flächenstücke, bis diese sich gleich ergaben, gefunden worden, und so ist die Grenzkurve in der Tafel entstanden. Sie besitzt den charakteristischen Verlauf, wie er auch durch Versuche mit den verschiedensten Körpern gefunden wurde.

Wenn man nun die Dampfspannungskurve, die sich aus den zusammengehörigen Werten von p und t auf der Grenzkurve ergibt, mit den wirklichen Dampfspannungskurven verschiedener Körper vergleicht, so findet man zwar eine gute Übereinstimmung in der Art der Gesetzmäßigkeit, aber z. T. sehr große quantitative Abweichungen. Dies zeigt auch der nachstehende Vergleich der reduz. Dampfspannungskurven verschiedener Gase.

Trägt man von irgend einem Stoff die reziproken Werte der abs. Sattdampftemperaturen als Abszissen, die Logarithmen der Sättigungsdrücke als Ordinaten auf, so erhält man eine Kurve, die besonders bei hohen Drücken wenig von einer Geraden abweicht.¹⁾ Dies fand zuerst van der Waals für die von ihm aus seiner Gleichung berechneten Sättigungswerte. Hiernach wäre

$$\log p_s = A - \frac{B}{T_s}, \quad (11)$$

und im kritischen Punkt

$$\log p_k = A - \frac{B}{T_k}.$$

Durch Subtraktion wird

$$\log \frac{p_s}{p_k} = -\frac{B}{T_s} + \frac{B}{T_k}$$

oder

$$\log \frac{p_s}{p_k} = \frac{B}{T_k} \cdot \left(1 - \frac{T_k}{T_s}\right).$$

Nun ist

$$\frac{T_s}{T_k} = t_s \quad (\text{reduz. Temp.})$$

¹⁾ Für Wasserdampf vgl. Bd. I, Abschn. 37.

$$\frac{p_s}{p_k} = p_s \quad (\text{reduz. Druck}),$$

daher auch

$$\log p_s = \frac{B}{T_k} \cdot \left(1 - \frac{1}{t_s}\right)$$

oder, um positive Vorzeichen zu erhalten, da t_s und $p_s < 1$ sind,

$$\log \frac{1}{p_s} = \frac{B}{T_k} \cdot \left(\frac{1}{t_s} - 1\right) \dots \dots \dots (12)$$

Trägt man nun die in Taf. I erhaltenen Werte von $1/p_s$ und $1/t_s$ nach dieser Gleichung auf, also $\log 1/p_s$ als Ordinaten, $1/t_s$ (oder $1/t_s - 1$) als Abszissen, so entsteht die fast gerade Linie in Fig. 34 unten, und man erhält die Konstante

$$\frac{B}{T_k} = 1,7$$

als mittlere Neigung.

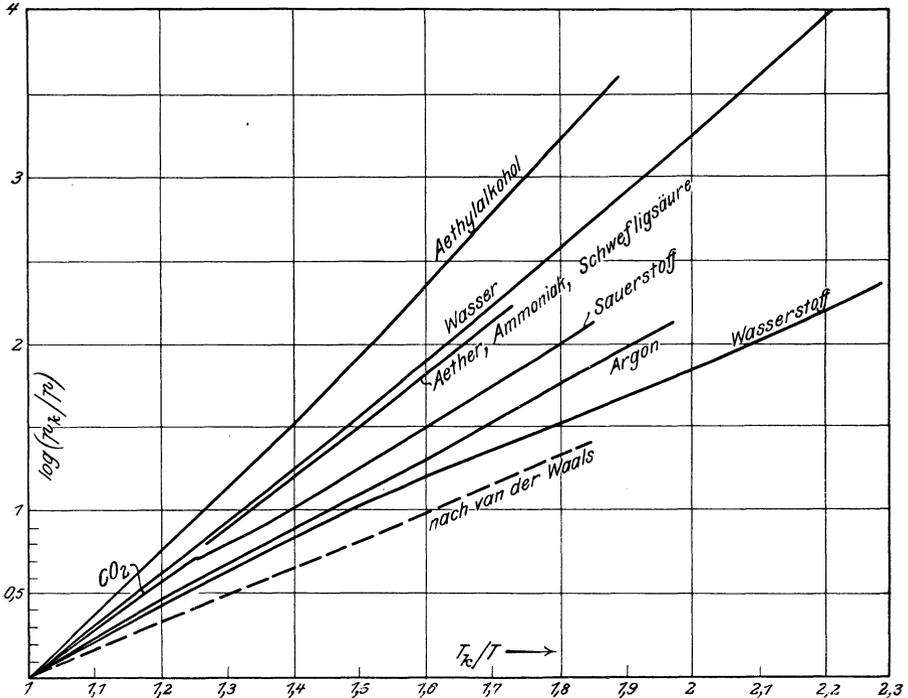


Fig. 34.

(Genauer wird für die verschiedenen Punkte vom kritischen an 1,68, 1,69, 1,71, 1,71, 1,685, 1,65, 1,63; nach van der Waals selbst soll der Wert 1,5 sein.)

In Fig. 34 sind nun die aus Versuchen über die Dampfspannung verschiedener Körper erhaltenen Werte in gleicher Weise eingetragen.¹⁾ Die Kurven verlaufen zwar alle mehr oder weniger geradlinig, aber ihre Neigung ist bedeutend stärker als die der van der Waalsschen Kurve. Am nächsten kommt ihr noch der Wasserstoff. Die übrigen Kurven steigen um so stärker an, „je höher einerseits das Molekulargewicht ist und je mehr Atome im Molekül vorhanden sind“ (Nernst).

Würde das Gesetz der übereinstimmenden Zustände für die Dampfdruckkurven wirklich gelten (wenn auch mit einer anderen als der van der Waalsschen Gleichung), so müßten alle Kurven mit Ausnahme der van der Waalsschen unter sich zusammenfallen. Dies ist nun bei weitem nicht der Fall, so daß nicht nur die van der Waalssche Gleichung, sondern auch das Gesetz der übereinstimmenden Zustände für die Dampfdruckkurven der verschiedenen Stoffe versagt. Weiteres über die Dampfdruckkurven, die besonders für die Thermodynamik chemischer Reaktionen von höchster Wichtigkeit sind, vgl. Abschn. 18.

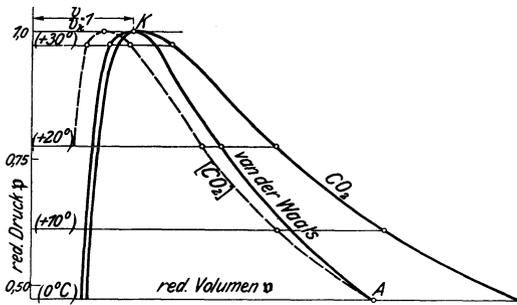


Fig. 35.

Auch hinsichtlich der Volumina im Sättigungs- und Flüssigkeitszustand zeigen sich erhebliche Abweichungen von der van der Waalsschen Gleichung, wie Fig. 35 für CO_2 zeigt.

Die Versuche, eine allgemeiner gültige analytische Form der Zustandsgleichung zu finden, sind überaus zahlreich. Sie lehnen sich zumeist an die van der Waalssche Gleichung an, indem an Stelle der konstanten Koeffizienten a und b Funktionen der Temperatur und des Volumens eingeführt werden²⁾.

Alle diese Beziehungen gelten aber nur für einzelne Stoffe oder höchstens für Gruppen von Stoffen und in beschränkten Zustandsgebieten. Grundsätzlich ist die Frage wegen der großen Mannigfaltigkeit im Verhalten der Stoffe eine sehr verwickelte³⁾ und eine Beziehung, die alle Stoffe in quantitativer Hinsicht umfaßt, existiert

¹⁾ Mehrere nach Nernst, Götting. Nachr. 1906, Über die Berechnung chem. Gleichgewichte aus therm. Messungen; die für H_2O nach den Zahlen in Bd. I; die van der Waalssche nach oben, für NH_3 , SO_2 (die zusammenfallen mit Äther) und CO_2 nach den Tabellen in Bd. I.

²⁾ Die neuerdings verwendete Berthelotsche Gleichung vgl. Abschn. 7.

³⁾ Vgl. hierüber insbesondere Kamerlingh Onnes und Keesom, Die Zustandsgleichung (Enzyklop. d. Math. Wissensch., Bd. V 1, Heft 5), worin auf 330 Seiten die Frage in ihrer Gesamtheit behandelt ist.

sicher nicht. Um so wertvoller ist die einfache van der Waalsche Gleichung, die wenigstens der Art nach richtig ist.

Eine analytische Form, die in engeren Grenzen liegende Versuchswerte gut darstellt, läßt sich natürlich immer finden. Beispiele dafür sind die Zustandsgleichungen für überhitzten Wasserdampf in Bd. I; das gleiche gilt von den Dampfdruckkurven der verschiedenen Stoffe. Solche Beziehungen werden als empirische Zustandsgleichungen bezeichnet.

16. Überhitzte Flüssigkeit und unterkühlter Dampf.

Es ist unter gewissen Umständen möglich, eine tropfbare Flüssigkeit, z. B. Wasser, auf eine höhere Temperatur, als die ihrem Druck entsprechende Siedetemperatur t_s zu erhitzen, ohne daß sich Dampf bildet. Flüssigkeit in solchem (nicht normalen) Zustand heißt überhitzt. Andererseits ist es auch unter gewissen Umständen möglich, Satttdampf unter die seinem Druck entsprechende Siedetemperatur abzukühlen, ohne daß sich Feuchtigkeit bildet; der Dampf heißt in diesem Zustand unterkühlt.

Technische Beispiele für diese abnormalen Zustände sind die Ausströmung von heißem Wasser, wobei dieses sich weitaus nicht bis auf die dem Gegendruck (bzw. Mündungsdruck) entsprechende Siedetemperatur abkühlt; ferner die Erhitzung ruhigen, von gasförmigen und festen Beimengungen freien Wassers über die Siedetemperatur; für den anderen Fall die Ausströmung von ursprünglich trockenem oder mäßig überhitztem Dampf, der nicht immer die Feuchtigkeit annimmt, die der normalen adiabatischen Ausdehnung entspricht. Eine sehr wichtige Rolle spielt diese Erscheinung auch bei der Wolken-, Nebel- und Regenbildung in der Atmosphäre.

Die Möglichkeit und die Begrenzung solcher Zustände erhellt aus dem eigentümlichen Verlauf der homogenen Isothermen im Sättigungsgebiet des p, v -Diagramms, Ab-

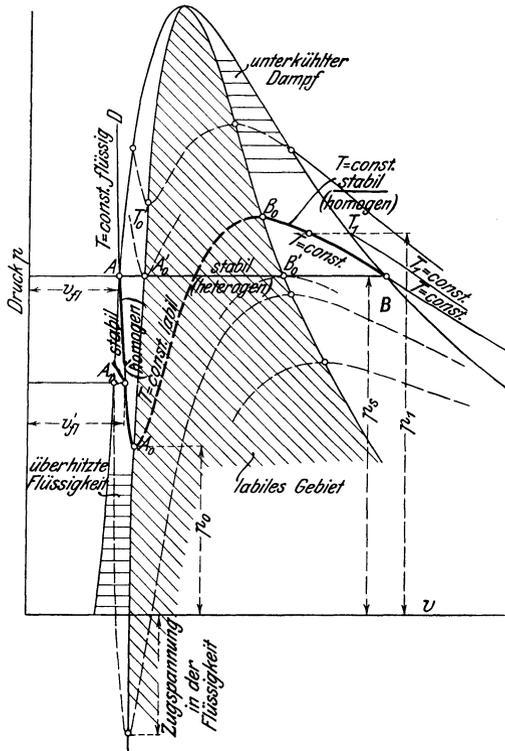


Fig. 36.

schn. 15 und Taf. I. Der absteigende Ast AA_0 , Fig. 36, stellt den Zustand überhitzter Flüssigkeit, der aufsteigende BB_0 den des unterkühlten Dampfes dar. Beide Zustände sind stabil, weil auf AA_0 dem abnehmenden Druck zunehmendes Volumen, auf BB_0 dem zunehmenden Druck abnehmendes Volumen entspricht, und von beiden Ästen sind Teile durch Versuche nachgewiesen. Der Ast A_0B_0 stellt labile Gleichgewichtszustände dar, bei denen abnehmendem Druck abnehmendes (statt wie im natürlichen Falle elastischer Flüssigkeiten zunehmendes) Volumen entspricht.¹⁾ Die Zustände längs A_0B_0 sind daher so gut wie unmöglich; für die Wirklichkeit kommen nur die Äste AA_0 und BB_0 in Betracht.

Siedeverzug. Eine Zustandsänderung längs AA_0 ist die Fortsetzung der Kurve DA der elastischen isothermischen Zusammendrückung der Flüssigkeit. Wird diese, die bei A unter dem Siededruck steht und die Siedetemperatur t besitzt, vom Siededruck mehr und mehr entlastet, so dehnt sie sich von A bis A_1 aus von v_{ft} auf v'_{ft} . Dabei muß ihre Temperatur durch Zufuhr von Wärme aus einer Umgebung mit der Temperatur t konstant erhalten werden. In A_1 ist ihre Temperatur immer noch t , während sie bei normalem Flüssigkeitszustand dem kleineren Druck entsprechend gleich der diesem Druck zugehörigen tieferen Siedetemperatur t' sein müßte. Die Flüssigkeit ist also in A_1 um $t - t'$ überhitzt. Diese Zustandsänderung läßt sich nur bis A_0 fortsetzen, dort wird der Zustand fast plötzlich labil und die geringste Störung löst die bis dahin unterdrückte Verdampfung aus. Die höchste mögliche Überhitzung wäre demnach $t - t_0$, wenn t_0 die dem Druck p_0 bei A_0 entsprechende Siedetemperatur ist. In weiterer Entfernung vom kritischen Zustand liegen die Punkte A_0 sehr tief (p_0 kann selbst negativ werden!) und daher kann die Entlastung in solchen Fällen sehr weitgehend sein, ehe die plötzliche Verdampfung einsetzt.

Ein Siedeverzug kann nach Fig. 36 noch auf andere Weise zustande kommen. Führt man der dampffreien Flüssigkeit von der Siedetemperatur (Punkt A) Wärme unter dem konstanten Siededruck zu (wie im normalen Falle der Verdampfung), so kann sich die Flüssigkeit überhitzen, ohne zu verdampfen. Bei dieser Zustandsänderung AA_0' werden nacheinander die absteigenden Äste homogener Isothermen mit immer höheren Temperaturen geschnitten; die Schnittpunkte entsprechen sämtlich stabilen Zuständen. Erst bei A_0' , wo die homogene Isotherme t_0' die Wagrechte durch A berührt, beginnen die Zustände labil zu werden, und hier wird plötzlich die Verdampfung in der ganzen Masse einsetzen. Die größtmögliche Überhitzung ist $t_0' - t$.

In Kesseln ist dieser Vorgang nur bei mangelndem Wasserum-

¹⁾ Der genauere Nachweis der Art des „thermodynamischen Gleichgewichts“ wird in der Lehre von den thermodynamischen Potentialen erbracht.

lauf denkbar,¹⁾ also etwa bei einem still gesetzten Kessel, der aus dem noch heißen Mauerwerk Wärme aufnimmt, oder beim Wiederanheizen eines still gesetzten, noch unter Druck stehenden Kessels, solange nicht gespeist oder Dampf entnommen wird. Wie hoch der Druck bei der plötzlichen Auslösung der Verdampfung steigen kann, hängt von einer Reihe von Umständen ab: wie hoch die Überhitzung des Wassers im Augenblick vor der Auslösung und wie groß die überhitzte Wassermenge im Verhältnis zur ganzen war, wie groß der Dampfraum im Verhältnis zum Flüssigkeitsraum ist, in welchem Zustandsgebiet (verglichen mit dem kritischen Zustand) sich die Flüssigkeit befindet.

Wäre z. B. Wasser unter einem Druck von 8 at abs., also normal rd. 170°, um 30° überhitzt und es wäre kein Dampfraum vorhanden, wie hoch würde bei der Auslösung der Druck steigen?

Die innere Energie ist vor und nach der Auslösung die gleiche. Vor der Auslösung ist sie um 30 c_p , also rd. 30 Cal. größer als an der Grenzkurve, wo sie rd. $q = 171,2$ Cal. beträgt. Nach der Auslösung ist also die ganze Energie, wie vorher, $171,2 + 30 = 201,2$ Cal. Wird nun der etwa sich bildende Dampfraum vernachlässigt, so hat man Wasser vom normalen Siedezustand, dem bei einer inneren Energie von 201,2 Cal. ein Siededruck von **rd. 15,2 at** und eine Temperatur von etwa 198° entspricht.

Ist ein Dampfraum vorhanden, so wird die Drucksteigerung geringer, weil ein Teil der Wärme zur Dampfbildung verbraucht wird. Ist z. B. der Dampfraum gleich dem Wasserraum, so erhält man auf jedes kg Wasser rd. 1,1 l Dampf, dessen Gewicht bei einer vorläufig auf 14 at angenommenen Drucksteigerung $0,0011 \cdot (\gamma_{14} - \gamma_8) = 0,0011 \cdot (6,935 - 4,082) = 0,00314$ kg beträgt und dem eine Verdampfungswärme von ca. $0,00314 \cdot 480 = 1,5$ Cal. entspricht. Anstatt 201,2 Cal. enthält somit die Flüssigkeit nur $201,2 - 1,5 = 199,7$ Cal. und hat demnach einen Druck von rd. 14,8 at. Selbst bei diesem großen Dampfraum ist die Drucksteigerung noch wenig anders als beim Dampfraum Null.

Wie groß der Druck höchstens werden kann, hängt von der höchsten möglichen Überhitzungstemperatur ab. Diese läßt sich nur schätzen, wenn man den Verlauf der homogenen Isothermen annähernd kennt, oder experimentell ermitteln. Nach Dufour²⁾ sollen Wassertropfen, die in einem Ölgemisch schweben, bis 178° (unter atmosph. Druck?) erhitzt, also um 78° überhitzt werden können.

Die Siedeverzüge sind früher für Dampfkesselexplosionen verantwortlich gemacht worden. Heute ist man der Ansicht, daß dies unzutreffend ist, da bei den sehr sorgfältigen Untersuchungen, die nach jedem derartigen Vorkommnis angestellt werden, ganz andere Ursachen nachgewiesen zu werden pflegen. Fälle, in denen Siedeverzüge die Ursache einer Explosion gewesen sind, dürften andererseits überhaupt nicht bekannt sein.

Die besonderen Bedingungen, unter denen in Dampfkesseln Siedeverzüge auftreten könnten, scheinen noch nicht näher untersucht zu sein. Die heutige Ansicht geht wohl dahin, daß sie überhaupt nicht vorkommen.

Unterkühlter Satttdampf. Eine Zustandsänderung nach BB_0 , Fig. 36 und 37, kommt zustande, wenn bei isothermischer Zusammen-

¹⁾ Ob solche Zustände wirklich in Kesseln auftreten, muß hier ganz dahingestellt bleiben.

²⁾ Chwolson, Physik, II, S. 640.

Eine große Rolle spielt die Unterkühlung des Wasserdampfes bei den Vorgängen in der Atmosphäre.¹⁾

Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, daß unterkühlter Wasserdampf unter gewissen Umständen existenzfähig ist. Der Verlauf der homogenen Isotherme BB_0 zeigt auch, daß er sich bis B_0 im stabilen Gleichgewicht befindet. In einem Punkte B_1 zwischen B und B_0 müßte im normalen Falle die Temperatur, dem Drucke $p_1 > p$ entsprechend, höher sein als bei B . Bei Vermeidung der Kondensation bleibt sie aber bei B_1 unverändert, ist also in B_1 tiefer, als diesem Zustandspunkt bei gewöhnlichem, feuchtem Satt-dampf sonst entspricht. Deshalb heißt der Dampf in B_1 unterkühlt. In B_0 erreicht die Unterkühlung ihren größtmöglichen Wert gleich $t_0 - t$, wenn t_0 die dem Höchstdruck p_0 der homogenen Isotherme entsprechende normale Satt-dampftemperatur ist. Bei weiterer Zusammendrückung müßte der Druck fallen, der Zustand wird labil und daher praktisch unmöglich.

Auch durch Wärmeentziehung unter dem konstanten Sättigungsdruck kann Unterkühlung bewirkt werden, Strecke BB_0' . Geht man von B nach B_0' , so trifft man auf homogene Isothermen von immer tieferer Temperatur, die bis B_0' , wo der Scheitel der Isotherme t' berührt wird, stabil sind. Die größtmögliche Unterkühlung auf diesem Wege ist somit $t - t'$.

Auch bei adiabatischer Ausdehnung vom trockenen Satt-dampfzustand aus (oder aus dem Überhitzungsgebiet her) kann der Dampf unterkühlt werden, indem die sonst eintretende Kondensation unterbleibt. Diese Adiabate muß steiler verlaufen als die Isotherme, die durch ihren Anfangspunkt geht. Befindet man sich in einem Zustandsgebiet, das weit vom kritischen Punkt entfernt liegt, so folgt die Isotherme ungefähr der Hyperbel $p v = \text{konst.}$ und die Adiabate einer Hyperbel $p v^m = \text{konst.}$, worin für Wasserdampf von 1 bis 10 at nach Abschn. 9 ungefähr $m = 1,3$ bis $1,33$ sein wird. Die gewöhnliche, unter Kondensation verlaufende Adiabate folgt dagegen bei Satt-dampf nach Bd. I dem Gesetz $p v^{1,135} = \text{konst.}$, verläuft also wesentlich flacher und das bei einem bestimmten Druckabfall erreichte Endvolumen der Expansion muß somit bei niederschlagsfreier Ausdehnung kleiner sein, als bei gewöhnlicher. Der Dampf befolgt eben unter solchen Umständen auch im Satt-dampfgebiet wesentlich das Heißdampfgesetz.

Daraus folgt z. B. für die Ausströmung von Dampf aus Mündungen, falls hierbei die Kondensation ganz oder teilweise unterbleibt, daß man mit anfänglich überhitztem Dampf auch dann, wenn dieser beim Austritt eigentlich gesättigt sein sollte, wesentlich die Ausflußmengen und Geschwindigkeiten des am Ende noch überhitzten Dampfes erhält. Selbst bei anfäng-

¹⁾ Hierüber vgl. die sehr interessanten Darlegungen in A. Wegener, Die Thermodynamik der Atmosphäre, S. 69f. und S. 241f.

lich ganz schwach überhitztem Dampf oder trockenem Sattedampf kann dies vorkommen. Nun sind nach Bd. I, Abschn. 52 e sowohl die Größtwerte der Ausflußgewichte als die der Ausflußgeschwindigkeiten aus einfachen Mündungen für überhitzten Dampf größer als für gesättigten.

Die Unterkühlung bewirkt also bei anfänglich gesättigtem oder leicht überhitztem Dampf eine Steigerung über diejenigen theoretischen Beträge, die sich für normale Expansion nach den gewöhnlichen Formeln berechnen lassen.

Nun haben Bendemann¹⁾ und später Loschge²⁾ bei ihren mit größter Sorgfalt angestellten Ausflußversuchen mit gesättigtem und überhitztem Wasserdampf mit beiden Dampfarten wesentlich die gleichen Dampfmengen erhalten und Loschge fand außerdem, daß mit Sattedampf die berechenbare größte Ausflußgeschwindigkeit um 12 v. H., bei Heißdampf um 2 v. H. überschritten wurde. Beides erklärt sich zwanglos durch Annahme der Unterkühlung³⁾, die ja durch die Thomsonschen Versuche auch augenfällig gemacht worden ist.⁴⁾

17. Beziehungen zwischen der Verdampfungswärme und den spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und überhitztem Dampf. Änderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur.

Die spezifischen Wärmen der tropfbaren Flüssigkeit (c_p) und des überhitzten Dampfes (c_{pd}) scheinen auf den ersten Blick in keinem Zusammenhang mit der Verdampfungswärme zu stehen. Die spez. Wärmen beziehen sich ja auf Erwärmung der Körper ohne Änderung des Aggregatzustandes, während die Verdampfungswärme r ausschließlich die Aggregatzustandsänderung umfaßt.

Jedoch hängen beide Wertegruppen von der Temperatur ab. Wie man weiß, wachsen die spez. Wärmen der Flüssigkeit und des Dampfes mit der Temperatur, während die Verdampfungswärme mit zunehmender Temperatur abnimmt. Aus dieser gemeinsamen Abhängigkeit von der Temperatur folgen auch gegenseitige Beziehungen zwischen den Größen.

Diese Beziehungen sind von besonderer Bedeutung für die Frage der Dampfdruckkurven, die ihrerseits wieder wichtige Grundlagen für die thermodynamische Behandlung der chemischen Reaktionen zwischen gasartigen Körpern bilden. Gleichzeitig wird die wichtige Frage nach der Abhängigkeit der spez. Wärme c_p des überhitzten Dampfes vom Druck in unmittelbarer Nähe der Sättigung entschieden (Plancksche Gleichung).

Im Folgenden wird die Frage in zwei Absätzen behandelt, zuerst (a) unter wesentlich vereinfachten Bedingungen, dann (b) unter Berücksichtigung aller Umstände.

¹⁾ Forsch.-Arb. 37.

²⁾ Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1913, S. 60 u. f.

³⁾ Für diese Abweichungen der Versuchswerte wurden die verschiedensten Erklärungen gegeben; die obige, die am meisten für sich hat, zuletzt im Engineering 1913 vom Herausgeber dieser Zeitschrift. Vgl. Fußbem. S. 86.

⁴⁾ Während der Drucklegung erschien in Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1913 S. 1776 ff. von Stodola eine ausführliche theoretische und experimentelle Untersuchung über die Frage der Unterkühlung.

a) Der Dampfdruck ist verhältnismäßig so klein, daß der überhitzte Dampf noch an der Sättigungsgrenze hinreichend genau dem Gasgesetz folgt.

In dem p, v -Diagramm Fig. 38 ist AB ein sehr kurzes Stück der Grenzkurve auf der Dampfseite. In A sei der Dampfdruck p_s , die Sättigungstemperatur T ; in B seien die gleichen Werte $p_s + dp_s$ und $T + dT$. Von A nach B kann man auf der Grenzkurve gelangen, also so, daß unterwegs weder Niederschlag noch Überhitzung auftritt. Man kann aber auch irgend einen Weg durch das angrenzende Überhitzungsgebiet nehmen, z. B. ACB . Man überhitzt zunächst bei dem Druck p_s den Dampf um so viel, daß seine Temperatur gleich der (höheren) Sattdampf-temperatur in B wird (Strecke AC); dann verdichtet man den Dampf isothermisch bis zum Sättigungsdruck $p_s + dp_s$ (Strecke CB).

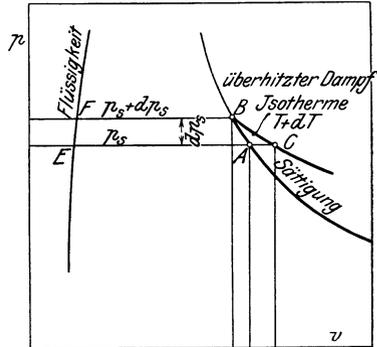


Fig. 38.

Nun ist nach Bd. I, Abschn. 90 die Änderung des „Wärmeinhalt“ bei konstantem Druck“ zwischen A und B unabhängig von dem Wege, auf dem der Körper von A nach B gelangt. In A war der Wärmeinhalt

$$i = q + r,$$

seine Änderung bis B , wenn man an den direkten Weg AB denkt,

$$di = d(q + r).$$

Von A nach C dagegen ändert sich der Wärmeinhalt um $c_{p_d} dT$, von C nach B bleibt er, da es sich um isothermische Kompression eines Gases handelt, unverändert. Auf dem Wege von A über C nach B ändert sich somit der Wärmeinhalt um

$$di = c_{p_d} dT,$$

daher hat man $d(q + r) = c_{p_d} dT$ oder

$$dq + dr = c_{p_d} dT \quad \dots \dots \dots (1)$$

Nun ist aber

$$dq = c_{p_l} dT \quad \dots \dots \dots (2)$$

wenn c_{p_l} die spez. Wärme auf der unteren Grenzkurve ist. Diese unterscheidet sich nur sehr wenig von der spez. Wärme c_{p_g} der Flüssigkeit bei konstantem Druck. Daher hat man aus Gl. 1

$$c_{p_g} dT + dr = c_{p_d} dT \quad \text{oder}$$

$$\frac{dr}{dT} = c_{p_d} - c_{p_g} \quad \dots \dots \dots (3)$$

Da von A nach B die Änderung, wie unter a,

$$dJ_p = c_{pd} dT \dots \dots \dots (5)$$

ist, so ändert sich J auf dem Wege ACB im ganzen um

$$\begin{aligned} dJ &= dJ_p + dJ_T \\ dJ &= c_{pd} dT - AT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp_s + Av_s dp_s \dots \dots (6) \end{aligned}$$

Man könnte nun andererseits, wie unter a, auf dem direkten Wege von A nach B gehen, wobei wieder

$$dJ = dq + dr$$

wäre. Diese Formel ist aber nur angenähert richtig, ebenso wie die oben benutzte Beziehung zwischen q und c_{pfl} . Es ist daher zweckmäßiger, anstatt direkt von A nach B zu gehen, den Umweg $AEC'FB$ zu nehmen, wobei sich die genauen Beziehungen ergeben.

Die gesamte Änderung von J auf diesem Wege setzt sich zusammen aus den Änderungen von A bis E , von E bis C' , von C' bis F und F bis B .

Bei der Kondensation des Dampfes von A bis E nimmt der Wärmeinhalt ab um die Verdampfungswärme r . Bei der isothermischen Verdichtung der Flüssigkeit nach EC' auf den Druck $p_s + dp_s$ ändert sich J weiter um einen Betrag, der sich aus Gl. 4 ergibt, wenn darin das spez. Volumen σ der Flüssigkeit für das des Dampfes gesetzt wird. Denn Gl. 18 Abschn. 5 b gilt auch für die Flüssigkeit. Diese Änderung ist somit

$$- AT \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p dp_s + A\sigma dp_s.$$

Bei der Erwärmung unter dem konstanten Druck $p_s + dp_s$ um dT auf der Strecke $C'F$ ändert sich der Wärmeinhalt um $c_{pfl} dT$ und endlich wächst er bei der Verdampfung unter dem konstanten Druck $p_s + dp_s$ auf der Strecke FB um die Verdampfungswärme $r + dr$. Im ganzen ändert sich also von A über C' nach B der Wärmeinhalt um

$$- r - AT \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p dp_s + A\sigma dp_s + c_{pfl} dT + r + dr.$$

Diese Änderung muß derjenigen auf ACB nach Gl. 6 gleich sein, weil die Wärmeinhalte in A und B nur von der Lage dieser Punkte abhängen. Man hat also

$$\begin{aligned} c_{pd} dT - AT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp_s + Av_s dp_s &= - r - AT \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p dp_s + A\sigma dp_s \\ &+ c_{pfl} dT + r + dr, \end{aligned}$$

also

$$\frac{dr}{dT} = c_{pd} - c_{pfl} + A(v_s - \sigma) \left(\frac{dp_s}{dT} \right) - AT \frac{dp_s}{dT} \cdot \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \right].$$

Diese Beziehung kann noch vereinfacht werden, wenn man die Clapeyron-Clausiusche Gleichung einführt, nach der

$$A(v_s - \sigma) \frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{T}$$

ist. (Bd. I, A. 98.)¹⁾

Man erhält

$$\frac{dr}{dT} = c_{pd} - c_{pl} + \frac{r}{T} - \frac{r}{v_s - \sigma} \cdot \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \right] \quad (7)$$

Aus dieser Gleichung geht die Näherungsgleichung 3 unter a) hervor, wenn man die Ausdehnung $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p$ der Flüssigkeit für 1° gegenüber derjenigen $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ des Dampfes vernachlässigt, und ferner $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ nach dem Gasgesetz gleich $R/p = v_s/T$ setzt. Dann wird nämlich der Ausdruck

$$\frac{r}{T} - \frac{r}{v_s - \sigma} \cdot \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{r}{T} - \frac{r v_s}{(v_s - \sigma) \cdot T}$$

Mit Vernachlässigung von σ gegen v_s wird dieser Wert gleich 0, somit

$$\frac{dr}{dT} = c_{pd} - c_{pl}$$

Bei tiefen Temperaturen oder niedrigen Sättigungsdrücken sind diese Vernachlässigungen ohne wesentlichen Einfluß, weil dann v_s sehr groß gegen σ ist und auch $\partial \sigma / \partial T$ mit der Temperatur abnimmt. Besonders für die tiefsten absoluten Temperaturen wird mit vollem Recht nur die Näherungsgleichung unter a) benutzt (vgl. Abschn. 18).

Die als Plancksche Gleichung bekannte Gl. 7 kann verwendet werden, um die spez. Wärme c_{pd} von überhitztem Dampf an der Sättigungsgrenze aus anderen bekannten Größen zu berechnen,

$$c_{pd} = c_{pl} + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + \frac{r}{v_s - \sigma} \cdot \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \right]$$

Sind sämtliche rechts stehenden Werte bekannt, also c_{pl} der Flüssigkeit, r und die Änderung dr/dT von r mit der Temperatur, v_s und σ , sowie die Wärmeausdehnung des Dampfes und der Flüssigkeit für 1°, so ist auch c_{pd} berechenbar.

Beispiel. Wie groß ist c_p für überhitzten Wasserdampf von 8 at abs. an der Sättigungsgrenze?

Nach den Dampftabellen in Bd. I ist für $p = 8$ at, $t = 169,6^\circ$, $T = 442,6$, $r = 489,7$, $v_s = 0,2450$, $\sigma = 0,0011$. dr/dT folgt aus den Verdampfungswärmen bei 165° und 175° zu $(485,8 - 493,0) / 10 = -0,72$. Ferner ist mit der Lindschen Zustandsgleichung nach den Münchener Versuchen über das Volumen des Wasserdampfes (Gl. 3 S. 29)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p &= \frac{47,1}{10000,8} + (1 + 0,02 \cdot 8) \cdot 0,093 \cdot \left(\frac{373}{442,6} \right)^3 \frac{1}{442,6} \\ &= \frac{5,887}{10000} + \frac{1,456}{10000} = \frac{7,343}{10000} \end{aligned}$$

¹⁾ In der fett gedruckten Gleichung S. 519 muß es dp/dT statt dT/dp heißen.

Zwischen 160° und 180° wächst nach Hirn das Volumen des Wassers bei konstantem Druck von 1,10149 auf 1,12678 ltr./kg, also durchschnittlich für 1° um $0,02529/20 = 0,001264$ ltr./kg. Nach Ramsay und Young ist (unter dem jeweiligen Sättigungsdruck) die Änderung im gleichen Temperaturgebiet $1,1260 - 1,0995 = 0,0265$, also für 1° gleich $0,0265/20 = 0,00133$. Man wird daher

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p \approx \frac{0,0013}{1000} \text{ cbm/l}^\circ$$

setzen können.

Die spez. Wärme des flüssigen Wassers ist nach Dieterici (auf der Grenzkurve)

$$c_{fi} = 0,9983 - 0,0001037 t + 0,000002073 t^2,$$

woraus für $t = 170^\circ$ folgt

$$c_{fi} = 1,0407.$$

c_{pfi} ist davon nur sehr wenig verschieden.

Man erhält nun mit allen diesen Werten

$$\begin{aligned} c_{pa} &= 1,0407 - 0,72 - \frac{489,7}{442,6} + \frac{489,7}{0,2450 - 0,0011} \cdot \left[\frac{7,343}{10000} - \frac{0,013}{10000} \right] \\ &= 1,0407 - 0,72 - 1,104 + 1,470 \\ &= 0,687. \end{aligned}$$

Nach den Münchener Messungen ist nur $c_p = 0,60$. Zu dieser Frage vgl. auch M. Jakob, Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1912, S. 1980.

18. Dampfdruck über flüssigen und festen Körpern. Verdampfungswärme und Sublimationswärme. Dampfdruck- konstante (Chemische Konstante nach Nernst).

Den gesättigten Dampf irgend eines Stoffes denkt man sich für gewöhnlich entstanden aus der Flüssigkeit von gleicher Temperatur. Zur Temperatur T gehört dann ein ganz bestimmter Druck, der Sättigungsdruck p_s des mit der Flüssigkeit „im Gleichgewicht“¹⁾ stehenden Dampfes.

Gesättigter Dampf kann aber auch aus dem festen Körper sich entwickeln, ohne daß dieser vorher flüssig wird. Man kann auch diese Erscheinung als Verdampfung bezeichnen, da sie von wesentlich gleicher Art ist. Die unmittelbare Verwandlung des Dampfes in einen festen Körper, also der der Kondensation entsprechende Vorgang, heißt Sublimation.

Bekannt ist z. B. das allmähliche Verschwinden des Schnees bei längerem kaltem Wetter ohne vorheriges Schmelzen; der umgekehrte Vorgang ist die Schnee- bildung aus Wasserdampf.

Auch beim Sublimationsvorgang entspricht der Temperatur T ein ganz bestimmter Sättigungsdruck des im Gleichgewicht mit

¹⁾ Über einer Flüssigkeit kann sich vorübergehend auch Dampf von niedrigerem Druck befinden. Dies ist jedoch kein „Gleichgewichtszustand“, weil so lange Flüssigkeit verdampft, bis der Sättigungsdruck im Dampfraum erreicht ist. Von da ab kondensiert in gleichen Zeiten so viel Dampf als sich neuer Dampf bildet. Darin besteht das „Gleichgewicht“ zwischen Flüssigkeit und Dampf.

seinem festen Körper stehenden Dampfes. Dieser Sublimationsdruck p'_s ist aber von dem Dampfdruck p_s über der Flüssigkeit verschieden, wie sorgfältige Versuche, insbesondere mit Eis und unterkühltem Wasser gezeigt haben. Die Notwendigkeit dieses Unterschiedes erhellt aus Folgendem.

Nach der Clapeyron-Clausius'schen Gleichung gilt für den Dampfdruck über flüssigem Wasser

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{v_s - \sigma} \cdot \frac{1}{AT} \quad \dots \dots \dots (1)$$

Aber auch für den direkten Übergang des Eises in den Dampfzustand gilt diese Gleichung, wenn man darin die Verdampfungswärme r durch die Sublimationswärme r' , das Volumen σ der Flüssigkeit durch das des festen Körpers σ' ersetzt und für v_s das Volumen v'_s des gesättigten Eisdampfes einführt. Die Herleitung der Clapeyron-Clausius'schen Gleichung in Bd. I, Abschn. 97 bleibt genau die gleiche auch für den festen Körper. Für die Sublimation gilt also

$$\frac{dp'_s}{dT} = \frac{r'}{v'_s - \sigma'} \cdot \frac{1}{AT}$$

Nun ist die Sublimationswärme größer als die Verdampfungswärme um den Betrag der Schmelzwärme s .

$$r' = r + s.$$

Daher gilt

$$\frac{dp'_s}{dT} = \frac{r + s}{v'_s - \sigma'} \cdot \frac{1}{AT} \quad \dots \dots \dots (2)$$

In Gl. 1 und 2 sind die Werte $v_s - \sigma$ und $v'_s - \sigma'$ nur wenig verschieden, während $r + s$ in Gl. 2 wesentlich größer ist als r in Gl. 1. Für Wasser ist z. B. bei 0° $r = 595$, $s = 80$, daher $r + s$ im Verhältnis $675/595 = 1,13$ mal größer als r . Im gleichen Verhältnis ist ungefähr dp'/dT größer als dp/dT . Trägt man die Dampfdrücke des festen und flüssigen Körpers als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen auf, so muß man also Kurven erhalten, die für gleiche Werte von T verschiedene Steigung besitzen. Die Kurven können daher nicht zusammenfallen, p_s und p'_s müssen im allgemeinen verschieden sein, wie auch die Erfahrung zeigt.

Die Kurven können sich jedoch schneiden. Nur dort kann der Eisdampfdruck gleich dem Flüssigkeitsdampfdruck sein. Nur bei dieser Temperatur und dem zugehörigen Druck (vgl. Fig. 46) sind dann z. B. Eis, Wasser und Dampf im Gleichgewicht¹⁾.

Denkt man an Zustände, wo man den gesättigten Dampf mit hinreichender Genauigkeit als Gas behandeln kann (niedrige Drücke und Temperaturen), so können Gl. 1 und 2 vereinfacht werden. σ und σ' werden vernachlässigt und es gilt

¹⁾ Bei $+0,0075^\circ$ und 4,57 mm Druck.

somit
$$p_s \cdot v_s = R \cdot T,$$

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{r \cdot p_s}{A R T^2}$$

oder

$$\frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{A R T^2}$$

oder

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{r}{A R T^2} \dots \dots \dots (3)$$

und ebenso für den Sublimationsvorgang

$$\frac{d \ln p_s'}{dT} = \frac{r + s}{A R T^2} \dots \dots \dots (4)$$

Daraus folgt noch deutlicher, daß die Dampfdruck- und die Sublimationskurve bei allen Temperaturen verschiedene Steigungen besitzen.

Betrachtet man die Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur als gegeben, so kann man Gl. 3 und 4 integrieren. Es wird

$$\ln p_s = \frac{1}{A R} \cdot \int \frac{r dT}{T^2} + i \dots \dots \dots (5)$$

und

$$\ln p_s' = \frac{1}{A R} \cdot \int \frac{r + s}{T^2} dT + i' \dots \dots \dots (6)$$

Will man anstatt mit der Gewichtseinheit mit molekularen Mengen (Molen) der Stoffe rechnen, so hat man wegen

$$r = m \cdot r \text{ (molekulare Verdampfungswärme)}$$

$$s = m \cdot s \text{ (molekulare Schmelzwärme)}$$

$$\mathfrak{R} = m \cdot R, \text{ ferner}$$

$$A R = \mathfrak{R}_{cal} \text{ (= 1,985)}$$

$$\ln p_s = \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \cdot \int \frac{r \cdot dT}{T^2} + i \dots \dots \dots (5a)$$

$$\ln p_s' = \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \cdot \int \frac{r + s}{T^2} dT + i' \dots \dots \dots (6a)$$

Aus den Gleichungen 5 bis 6a könnten die Dampfspannungen nur berechnet werden, wenn die Verdampfungswärmen r und ihre Abhängigkeit von der Temperatur, sowie die „Dampfdruckkonstanten“ i und i' bekannt wären. Diese letzteren werden von Nernst, der zuerst ihren Wert für eine große Zahl von Stoffen berechnet hat, wegen ihrer grundlegenden Bedeutung für die chemischen Reaktionen zwischen Gasen auch als „Chemische Konstante“ bezeichnet.

Im folgenden wird es sich wesentlich um diese Werte handeln. Das in den Gleichungen 5 bis 6a auftretende Integral (Gl. 5a)

$$\int \frac{r dT}{T^2}$$

zerlegen wir für die weitere Behandlung nach dem Verfahren der teilweisen Integration

$$\int \frac{r dT}{T^2} = -\frac{r}{T} + \int \frac{dr}{T},$$

womit Gl. 5a übergeht in

$$\ln p_s = -\frac{r}{\mathfrak{R}_{cal} \cdot T} + \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \int \frac{dr}{T} + i \dots \dots \dots (7)$$

oder mit dem gewöhnlichen Logarithmus und $\mathfrak{R}_{cal} = 1,985$

$$\log p_s = -\frac{r}{4,571 T} + \frac{1}{4,571} \int \frac{dr}{T} + \mathfrak{C} \dots \dots (7a)$$

mit

$$\mathfrak{C} = \frac{i}{2,3026}.$$

Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur.

Nach Abschn. 17, Gl. 3 ist

$$\frac{dr}{dT} = c_{pd} - c_{pfl} \dots \dots \dots (8)$$

worin c_{pd} und c_{pfl} die spezifischen Wärmen des gasförmigen Dampfes und der Flüssigkeit bei konstantem Druck sind. Diese Formel gilt aber nur für Zustände, in denen der gesättigte Dampf nicht merkbar von dem Gaszustand abweicht, als insbesondere für niedere Drücke und Temperaturen. Für die Vorausberechnung chemischer Reaktionen (Abschn. 39) auf Grund des Nernstschen Wärmethereoms ist aber dies das weitaus wichtigste Gebiet.

Für höhere Drücke und Temperaturen müßte an Stelle von Gl. 8 die Plancksche Gleichung Abschn. 17, Gl. 7 treten.

Aus Gl. 8 folgt durch Integration

$$r - r_1 = \int_{T_1}^T (c_{pd} - c_{pfl}) dT. \dots \dots \dots (9)$$

Ist also für irgendeine Temperatur T_1 die Verdampfungswärme r_1 bekannt, so ist sie für jede andere Temperatur T berechenbar, wenn der Verlauf der spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf in diesem Temperaturgebiet bekannt ist.

In dieser Hinsicht verhält sich die Verdampfungswärme ganz wie die „Wärmetönung“ chemischer Reaktionen (Abschn. 23).

Nach Abschn. 7 zeigen die spezifischen Wärmen der Gase und Flüssigkeiten einen Verlauf nach Fig. 40 und das Integral

$$\int_{T_1}^T (c_{pfl} - c_{pd}) dT$$

ist der in Fig. 40 schraffierte Flächenstreifen. Nun ist nach Gl. 9

$$r = r_1 - \int_{T_1}^T (c_{pfl} - c_{pd}) dT \quad (9a)$$

Somit nimmt nach Fig. 40 die Verdampfungswärme ab, wenn die Temperatur zunimmt, aber nur in dem Temperaturgebiet, in dem die spezifische Wärme der Flüssigkeit größer ist als die des Dampfes, also von dem Punkte *M* an aufwärts. Unterhalb *M* dagegen muß die Verdampfungswärme bis zum absoluten Nullpunkt der Temperatur abnehmen. In *M* besitzt sie also einen Größtwert.

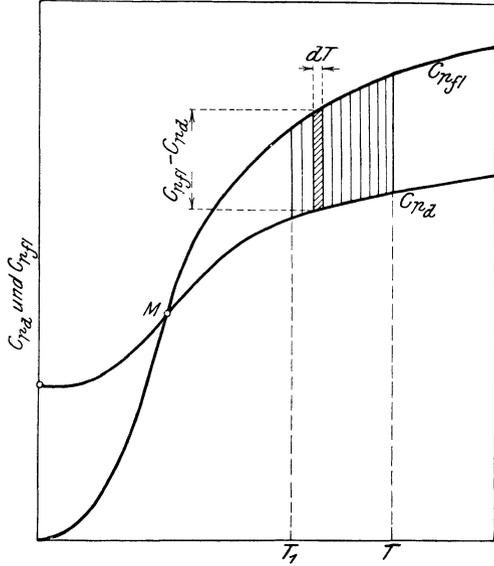


Fig. 40.

Hiernach verläuft die Kurve der Verdampfungswärmen wie in Fig. 41. Für $T=0$ ist $dr/dT = c_{pd}$, weil $c_{pfl} = 0$ ist. Sofern ein einziger Punkt dieser Kurve bekannt ist, kann sie in den Temperaturgebieten, wo die spez. Wärmen bekannt sind, punktweise durch graphische Integration aus Fig. 40 in einfachster Weise berechnet werden. Damit ist in der Hauptgleichung 7 für jede Temperatur auch das erste Glied rechts bekannt, wenn noch $r = m \cdot r$ gesetzt wird, oder von Anfang an mit den Werten r und (mc_p) für molekulare Mengen gerechnet wurde. Das zweite Glied ist der

Wert des Integrals $\int \frac{dr}{T}$. Mit Gl. 8 wird

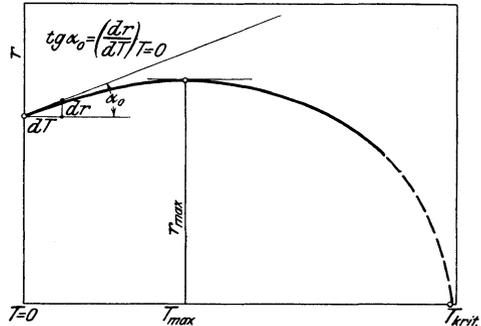


Fig. 41.

Wert des Integrals $\int \frac{dr}{T}$. Mit Gl. 8 wird

$$\int \frac{dr}{T} = \int \frac{c_{pd} - c_{pfl}}{T} dT$$

oder wegen $dT/T = d \ln T$

$$\int \frac{dr}{T} = \int (c_{pd} - c_{pfl}) \cdot d \ln T (10)$$

Um dieses unbestimmte Integral für irgendeine Temperatur zahlenmäßig bestimmen zu können, wenn der Verlauf der spez. Wärmen nur graphisch, nicht analytisch gegeben ist (wie es im allgemeinen der Fall ist), muß das Integral durch bestimmte Integrale (d. h. Integrale zwischen bestimmten Grenzen) ausgedrückt werden. Allgemein gilt

$$\int_{T_0}^T \frac{dr}{T} = \int \frac{dr}{T} - \int_{T_0}^T \frac{dr}{T},$$

die bekannte Rechenregel, nach der man ein Integral für bestimmte Grenzen aus dem allgemeinen analytischen Ausdruck des Integrals ermittelt. Daraus folgt für das unbestimmte Integral

$$\int \frac{dr}{T} = \int_{T_0}^T \frac{dr}{T} + \int_{T_0}^T \frac{dr}{T}$$

Das bestimmte Integral rechts ergibt sich ohneweiters aus der graphischen Darstellung; das zweite, unbestimmte Integral rechts läßt sich allgemein ausdrücken, sobald T_0 eine sehr tiefe Temperatur ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Mit Gl. 10 wird

$$\int \frac{dr}{T} = \int_{T_0}^T (c_{pd} - c_{pfl}) d \ln T + \int_{T_0}^T (c_{pd} - c_{pfl}) d \ln T.$$

Trägt man nun als Abszissen die Werte $\ln T$, als Ordinaten die spezifischen Wärmen c_{pd} des Dampfes und c_{pfl} der (ev. unterkühlten) Flüssigkeit auf, so ergibt sich Folgendes für die beiden Integrale. Das erste Integral ist die schraffierte Fläche $F = F_2 - F_1$ zwischen den Kurven c_{pd} und c_{pfl} Fig. 42. — Zum Zwecke der Ermittlung des unbestimmten zweiten Integrals

$$\int_{T_0}^T (c_{pd} - c_{pfl}) d \ln T$$

denken wir uns T_0 als eine sehr tiefe Temperatur, etwa unter 10^0 abs. Dabei verläuft nach Abschn. 7 die c_{pd} -Kurve geradlinig, während c_{pfl} verschwindend klein¹⁾ wird. Dann wird in diesem Gebiet

¹⁾ Will man die Ergebnisse der Versuche über c_p bei festen Körpern nicht auf unterkühlte Flüssigkeiten (glasartige Körper bei sehr starker Unterkühlung) ausdehnen, so kann man den Sublimationsvorgang statt der Verdampfung in ganz gleicher Weise zugrunde legen und $c_{p_{fest}}$ statt c_{pfl} setzen.

$\int (c_{pd} - c_{pf}) d \ln T = \int c_{pd} \cdot d \ln T = c_{pd} \cdot \int d \ln T$
 oder $c_{pd} \cdot \ln T$, also für $T = T_0$ gleich

$$c_{pd} \cdot \ln T_0.$$

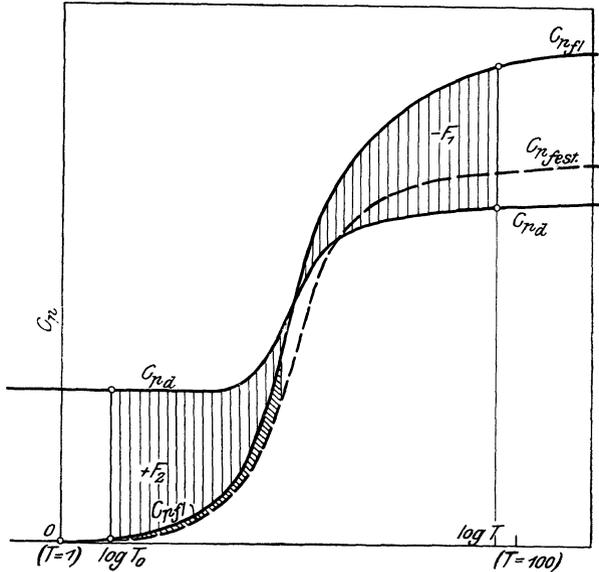


Fig. 42.

Somit wird nun

$$\int \frac{dr}{T} = F + c_{pd} \cdot \ln T_0, \quad \text{oder} \quad \int \frac{dx}{T} = \mathfrak{F} + (m c_{pd}) \cdot \ln T_0.$$

Dafür kann man auch setzen, da $(m c_{pd}) \cdot \ln T_0$ in Fig. 42 die Rechteckfläche zwischen T_0 und $T=1$ und somit der ganze Ausdruck gleich der Fläche zwischen beiden Kurven Fig. 42 von $T=1$ bis $T=T$ ist,

$$\int \frac{dx}{T} = \int_{T=1}^T \frac{dx}{T}.$$

Somit wird aus Gl. 7

$$\ln p_s = - \frac{r}{\mathfrak{R}_{cal} \cdot T} + \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \int \frac{dr}{T} + i \quad \dots \dots \dots (11)$$

oder

$$\log p_s = - \frac{r}{2,303 \mathfrak{R}_{cal} \cdot T} + \frac{1}{2,303 \mathfrak{R}_{cal}} \int \frac{dr}{T} + \mathfrak{C} \quad \dots \dots \dots (12)$$

Ist nun der Dampfdruck für irgend eine Temperatur bekannt, sowie die Verdampfungswärme und der Verlauf der spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf bis zum absoluten Nullpunkt, so läßt sich i berechnen. Hat man i , so kann nach Gl. 11 der Dampfdruck für jede andere Temperatur bestimmt werden, soweit die spezifischen Wärmen bekannt sind (und der Dampf nicht wesentlich vom Gasgesetz abweicht).

In ganz gleicher Weise erhält man für den Sublimationsdruck

$$\log p_s' = -\frac{r'}{2,303 \mathfrak{R}_{cat} \cdot T} + \frac{1}{2,303 \mathfrak{R}_{cat}} \cdot \int_i^T \frac{dr}{T} + \mathfrak{C}' \quad (13)$$

In Abschn. 38 wird bewiesen, daß die Dampfdruckkonstanten \mathfrak{C} und \mathfrak{C}' einander gleich sein müssen, auch dann noch, wenn der feste Körper, aus dem sich die Dämpfe entwickeln, eine andere Kristallform besitzt oder amorph ist.

Dieser allgemeine Weg zur Ermittlung der Dampfdruckkonstanten ist nun z. Zt. in den seltensten Fällen beschreibbar, da die Kenntnis der spezifischen Wärmen, besonders bei tiefen Temperaturen, noch unvollständig ist. Nernst hat daher zur Ermittlung der Konstanten, die für die Vorausberechnung chemischer Gasreaktionen unentbehrlich sind, einen Näherungsweg eingeschlagen und eine größere Zahl von Konstanten mit vorläufiger Gültigkeit berechnet.

Mit den Annahmen

$$r = (r_0 + 3,5 T - \varepsilon T^2) \cdot \left(1 - \frac{p}{p_k}\right)$$

und

$$v_s - \sigma = \frac{RT}{p} \left(1 - \frac{p}{p_k}\right)$$

findet Nernst die Dampfdruckformel

$$\log p = -\frac{r_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{\varepsilon}{4,571} T + \mathfrak{C}$$

als Näherung für die allgemein gültige obige Gl. 12.

Dampfdruckkonstante (Chemische Konstante) nach Nernst.

Gas	\mathfrak{C}		Gas	\mathfrak{C}	
	für At	für kg/qcm		für At	für kg/qcm
H ₂	1,6	1,614	CO ₂	3,2	3,214
N ₂	2,6	2,614	N ₂ O	3,3	3,314
O ₂	2,8	2,814	NH ₃	3,3	3,314
Cl ₂	3,1	3,714	CH ₄	2,8	2,814
CO	3,5	3,514	C ₆ H ₆	3,0	3,014
NO	3,5	3,514	C ₂ H ₂	3,2	3,214
H ₂ O	3,6	3,614	C ₂ H ₅ OH	4,1	4,114

Die vorstehende Zahlentafel enthält eine Reihe von Werten \mathfrak{C} nach Nernst. Dabei ist zu beachten, daß den Nernstschen Originalwerten der Druck in physikalischen Atmosphären (1 At = 1,033 kg/qcm) zu-

grunde liegt. Um sie auf technische Atmosphären zu reduzieren, hat man zu erwägen, daß p für diese Einheit eine 1,033 mal größere Zahl ist, somit $\log p$ um $\log 1,033 = 0,014$ größer sein muß. Um diesen Betrag hat man die Nernstschen Konstanten zu vermehren. Wird p in kg/qm gemessen, so ist der Zuschlag gleich $\log 10333 = 4,014$.

Beispiel. Berechnung der Dampfdruckkonstanten für Wasserdampf und des Dampfdrucks über Eis.

An diesem Beispiel soll in erster Linie die oben besprochene Methode erläutert werden. Wie im allgemeinen, so fehlt es auch in diesem Falle zur Zeit an ausreichenden Grundlagen in betreff der spezifischen Wärmen. Immerhin werden die in dieser Richtung notwendigen Extrapolationen auf Grund der Nernstschen Forschungen über die spezifische Wärme der festen Körper und der Gase heute wesentlich sicherer.

Um die Dampfdruckkonstante des gasartigen Wasserdampfes zu berechnen nehmen wir an, der Dampf entwickle sich aus Eis von gleicher Temperatur. Wir brauchen zur Berechnung die spezifischen Wärmen des Eises und des Wasserdampfes bei Temperaturen zwischen 0° und -273°C .

Für das Eis liegen Messungen der mittleren spezifischen Wärme c_{pm} zwischen 0° und -78° , 0° und -30° , -1° und -21° vor (Landolt-Börnstein 1905). Aus diesen Werten, die in Fig. 43 eingetragen und durch eine mittlere Kurve ausgeglichen sind, wurden zunächst auf graphischem Wege die wahren spez.

Wärmen in diesem Temperaturgebiet ermittelt, Fig. 43, untere Kurve.

Weiter ist bekannt, daß bei festen Körpern, also auch beim Eis, c_p bei $T=0$ bis auf Null abnimmt. Als Änderungsgesetz wurde die Gleichung von Rasch (Abschn. 7) angenommen, die in anderen Fällen einen sehr guten Anschluß an die Versuche ergibt. Es fand sich in der Gleichung

$$\log (m c_p) = A - \frac{B}{T}$$

$$A = 1,202$$

$$B = 65,$$

also

$$\log (m c_p) = 1,202 - \frac{65}{T},$$

Der Wendepunkt der Eiskurve liegt hiernach gemäß Abschn. 7 bei etwa $T = 75^\circ$ abs. Die Molekularwärmen nach dieser Gleichung gehen aus nebenstehender Tabelle hervor; die Kurve ist in Fig. 44 aufgetragen.

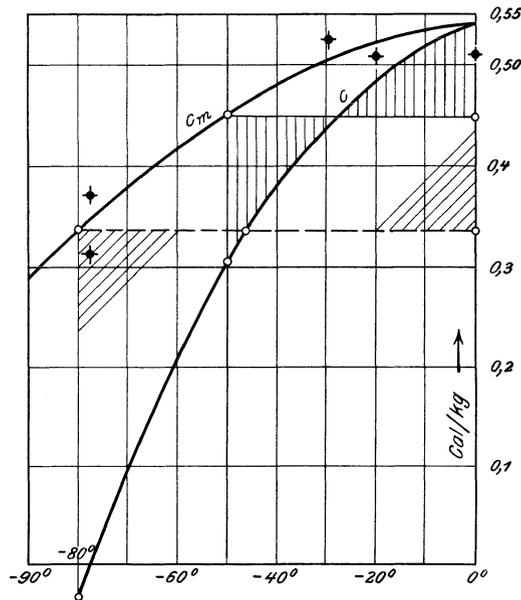


Fig. 43.

Sublimationswärmen des Eises.

$T = 273$	250	225	200	175	150	120	100	90	75
$r' = 12157$	12173	12181	12178	12168	12150	12112	12075	12052	12011
		$T = 60$	40	20	0				
		$r' = 11969$	11885	11787	11687	Cal/Mol.			

In Fig. 44 sind auch diese Werte aufgetragen. Die Sublimationswärme durchschreitet einen Höchstwert bei -54°C (Schnittpunkt der mc_p -Kurven). Hiermit ist nun in Gl. 13 r'/T für jede Temperatur zwischen $T=0$ und $T=273$ bekannt.

Jetzt handelt es sich um den Wert $\int \frac{dr}{T}$. Um diesen zu ermitteln, sind in Fig. 45 die Logarithmen (\log) der absoluten Temperaturen als Abszissen, die spezifischen Wärmen nach Fig. 44 als Ordinaten aufgetragen. Der Wert von $\int \frac{dr}{T}$ für $T=273$ ist nun gleich der ganzen zwischen diesen Kurven liegenden Fläche von $T=1$ bis $T=273$; da nicht die natürlichen, sondern die gewöhnlichen Logarithmen benützt wurden, so ergeben die Flächen die Werte $0,4343 \int \frac{dr}{T}$ für $T=273$ z. B. gleich 9,665. Die Zahlentafel enthält diese Werte für eine Reihe von Temperaturen.

$T = 273$	225	175	150	120	100	75	50	20	10	1
$0,4343 \int \frac{dr}{T} = 9,665$	9,701	9,674	9,624	9,504	9,356	9,009	8,369	6,474	4,973	0

In Fig. 45 sind sie als Kurve aufgetragen. Zwischen $T=273$ und 120 ändern sie sich nur wenig, dann fällt die Kurve stetig bis 0, von $T \cong 50$ an proportional mit den Abszissen $\log T$.

Um nun die Dampfdruckkonstante zu berechnen, muß der Eisdampfdruck bei irgend einer Temperatur bekannt sein. Dieser Wert ist gemessen zu

$$p_s' = 4,579 \text{ mm Hg,}$$

bei $T=273$.

Man erhält daher mit Gl. 13

$$\log \frac{4,579}{760} = -\frac{12157}{4,571 \cdot 273} + \frac{9,665}{1,985} + \mathcal{C}.$$

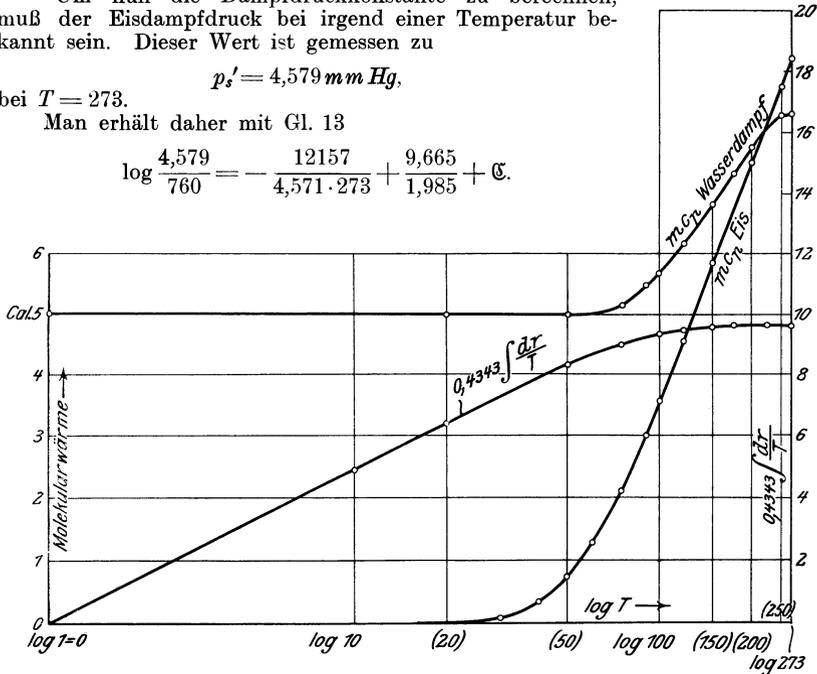


Fig. 45.

Daraus folgt

$$C = 2,64.$$

Auf anderem Wege erhielt Nernst $C = 3,64$, wobei aber zu beachten ist, daß die Konstante der Dampfdruckgleichung abhängig ist von der Form dieser Gleichung, wenn analytisch gerechnet wird. Es muß hier dahingestellt bleiben, ob der Nernstsche Wert oder der obige der Wahrheit näher kommt, solange nicht genaueres über die spezifischen Wärmen bekannt ist.

Jedenfalls aber zeigt das obige Verfahren den Weg, auf dem der wahre Wert dieser ungemein wichtigen Konstanten (chemische Konstante) beliebig genau und einfach ermittelt werden kann.

Nun können auch die Eisdampfdrücke für alle Temperaturen zwischen 0° und -273°C berechnet werden gemäß

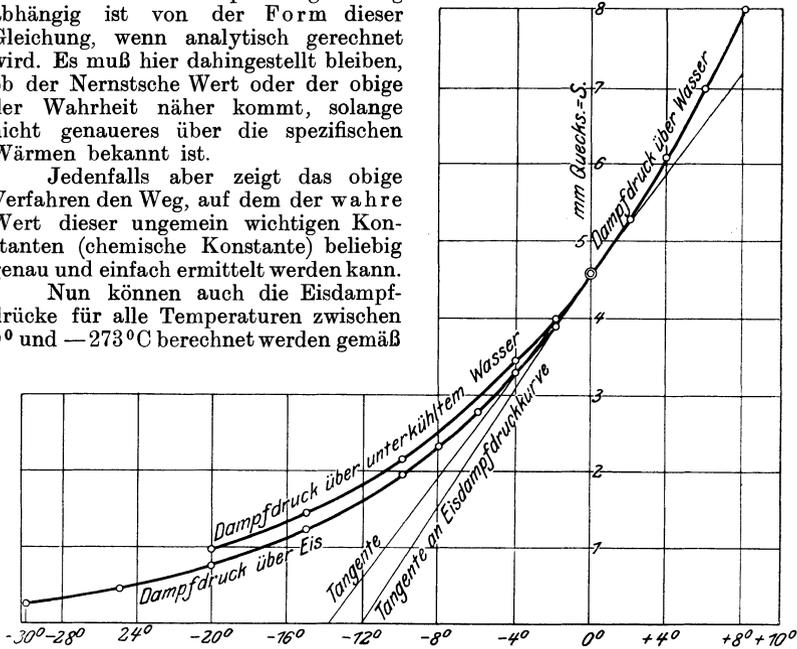


Fig. 46.

$$\log \frac{p'_s}{760} = -\frac{r'}{4,571 T} + \frac{1}{1,985} \cdot \left(\frac{1}{2,303} \int dr/T \right) + 2,64.$$

Man erhält folgende Werte für $\log p'_s$:

$T = 273$	225	175	150	120	100	75
$\log p'_s = 0,66$	-1,42	-4,80	-7,35	-11,76	-16,16	-24,98
	$T = 50$	20	10			
	$\log p'_s = -42,56$	-129,1	-249.			

Schon bei $T = 225$, $t = -48^{\circ}\text{C}$ werden die Drücke fast unmeßbar klein. Die nebenstehende Zusammenstellung gibt die Werte für einige Temperaturen näher bei 0°C .

$t = 0$	-2	-4	-6	-8	-10	-15	-20	-25	-30	-50	-73 $^{\circ}$
$p'_s = 4,58$	3,89	3,29	2,77	2,33	1,95	1,25	0,77	0,48	0,28	0,03	0,0013
Nernst 4,58					1,946		0,772		0,284	0,0292	0,0012
											<i>mm Hg.</i>

Diese Werte stimmen gut überein mit den von Nernst angegebenen, die darunter gesetzt sind.

In dem Temperaturgebiet zwischen 0° und -100° ändern sich sowohl

r' als auch $\int dr'/T$ nur wenig. Man kann daher mit guter Annäherung setzen statt Gl. 13

$$\log p_s' = -\frac{r'}{4,571 T} + \text{konst.}$$

und erhält

$$\log p_s' = 10,39 - \frac{2656}{T} \dots \dots \dots (14)$$

Nach dieser Gleichung sind die Werte der letzten Zahlenreihe berechnet.

Für den Druck des Wasserdampfs über Wasser erhielten wir in Bd. I, Abschn. 37, für niedrige Temperaturen (zwischen 20° und 100°)

$$\log p_s = 8,8444 - \frac{2224,4}{T}.$$

Die gemessenen Wasserdampfdrücke über Wasser von 0° und darüber, sowie über unterkühltem Wasser finden sich in Bd. I, Tab. IIIa, Anhang.

In Fig. 46 sind sowohl diese Werte als auch die oben berechneten Eisdampfdrücke aufgetragen. Es bestätigt sich, daß die Kurven sich schneiden. Die Tangenten in ihrem Schnittpunkt (sehr nahe bei 0° , genau bei $+0,0075^\circ$) enthält Fig. 46 ebenfalls. Der Schnittpunkt selbst läßt sich aus den Näherungsgleichungen nicht genau berechnen. Er ergibt sich besser aus der Schmelzdruckkurve.



III. Thermodynamik chemischer Reaktionen.

19. Physikalische, chemische und chemisch-physikalische Zustandsänderungen.

Unter Zustandsänderungen im gewöhnlichen Sinne oder physikalischen Zustandsänderungen werden solche Änderungen in einem beliebigen einfachen oder zusammengesetzten Körper verstanden, durch die nur der Druck, die Temperatur, das Volumen und der Aggregatzustand betroffen werden, die chemischen Eigenschaften aber nicht.

Unter chemischen Zustandsänderungen oder Reaktionen versteht man Änderungen in der chemischen Konstitution eines einzelnen Körpers oder eines Systems mehrerer Körper. So sind vom Kohlenstoff drei verschiedene Modifikationen bekannt, nämlich Diamant, Graphit und amorpher Kohlenstoff (Holzkohle). Schwefel besteht besonders in zwei Kristallformen, der monoklinen und der rhombischen. Auch vom festen Wasser, Eis, gibt es mehrere Modifikationen. Die Umwandlung der einen Modifikation in die andere ist eine chemische Zustandsänderung, die sich in den angeführten Beispielen in der festen Phase abspielt.

Die Übergänge fester Körper in die flüssige Form werden zwar meist als physikalische Zustandsänderungen angesprochen, können aber auch als chemische Zustandsänderungen gelten, da der molekulare Aufbau des festen Körpers ein anderer zu sein pflegt als der des flüssigen.

Einheitliche Körper, die aus verschiedenen Elementen aufgebaut sind, die chemischen Verbindungen, können ganz oder teilweise in ihre Elemente oder andere Verbindungen zerfallen. Wird z. B. Kalkstein, CaCO_3 , erhitzt, so scheidet sich gasförmige Kohlensäure ab, und in der festen Phase bleibt CaO , ungelöschter Kalk, zurück. Dieser Zerfalls- oder Dissoziationsvorgang ist eine chemische Zustandsänderung, ebenso wie z. B. die Dissoziation der gasförmigen Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Chemische Reaktionen im gewöhnlichen Sinne sind diejenigen zwischen verschiedenen Elementen oder Verbindungen, wobei sich neue Verbindungen bilden (oder Elemente ausscheiden). Hierzu gehören insbesondere die Verbrennungsvorgänge.

Chemische Veränderungen bedingen immer gleichzeitig mehr oder weniger starke Veränderungen der physikalischen Eigenschaften (z. B. der spez. Wärmen) und des physikalischen Zustandes (d. h. von Druck, Volumen und Temperatur). Will man nun den rein chemischen Teil für sich betrachten, so muß man den Körper vor und nach der Zustandsänderung in möglichst gleichartigen physikalischen Zuständen vergleichen. Gewöhnlich wählt man die Temperatur oder den Druck oder, wenn möglich, beide Größen vor und nach der Zustandsänderung gleich. Eine chemische Zustandsänderung mit gleicher Anfangs- und Endtemperatur heißt isotherm, mit gleichen Drücken isobar; wenn t und p gleich bleiben, heißt sie isotherm-isobar. Verbrennen wir z. B. CO mit O_2 und nehmen an, daß beide Gase vor der Verbrennung die Temperatur 10^0 und den Druck 1 at haben und das Endprodukt CO_2 ebenfalls, so handelt es sich um einen isotherm-isobaren chemischen Vorgang. Betrachtet man dagegen die CO_2 in dem durch die Verbrennung gesteigerten Temperaturzustand, aber bei 1 at, so ist die Änderung zwar isobar, aber nicht isotherm. Wenn wir die Verbrennung im geschlossenen Gefäß vornehmen, wobei mit der Temperatur auch der Druck steigt, und die heiße, gespannte Kohlensäure mit den kalten Ausgangsstoffen von 1 at vergleichen, so ist die Zustandsänderung weder isotherm noch isobar, und überhaupt nicht mehr rein chemischer Natur, sondern ein chemisch-physikalischer Vorgang.

Der Verlauf einer chemischen Zustandsänderung kann sehr verschiedenartig sein, je nach den äußeren, physikalischen Bedingungen, und doch zum gleichen Endergebnis führen. Manche Reaktionen lassen sich unter unveränderlicher Temperatur ausführen (wenn sie hinreichend langsam verlaufen, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu gestatten). Am leichtesten ist die Unveränderlichkeit des äußeren Druckes zu wahren. Daher spielen chemische Zustandsänderungen bei durchweg gleichbleibender Temperatur und gleichbleibendem Druck, auch solche mit unveränderlichem Gesamtvolumen, eine wichtige Rolle, während z. B. adiabatische chemische Zustandsänderungen oder solche bei gleichem spez. Volumen (gleicher Dichte) völlig zurücktreten.

Unter den vielen Wegen, auf welchen ein Körper aus einem bestimmten chemischen Anfangszustand in einen bestimmten Endzustand übergehen kann, sind aber zwei große Gruppen zu unterscheiden: die umkehrbaren (reversiblen), die auch rückwärts durchlaufen werden können, und die nicht umkehrbaren (irreversibeln), bei denen dies nicht möglich ist. Der gewöhnliche Verlauf der Prozesse, z. B. der technischen Verbrennungsprozesse, ist nicht umkehrbar. Eine der wichtigsten und schwierigsten Aufgaben der chemischen Thermodynamik ist es, Wege ausfindig zu machen, auf denen man in umkehrbarer Weise vom Anfangs- in den Endzustand gelangen kann. Nur für solche Fälle führt der II. Hauptsatz zu bestimmten Ergebnissen in seiner Anwendung auf chemische Reaktionen.

Die Frage der Umkehrbarkeit chemischer Prozesse im thermodynamischen Sinne ist nicht zu verwechseln mit der Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen überhaupt, die wohl allgemein bejaht wird.

Zur thermodynamischen Umkehrbarkeit gehört in erster Linie, daß mit Hilfe der beim Hingang (z. B. der Vereinigung zweier Elemente) in Form von Arbeit und Wärme gewonnenen Energie auch der Rückweg (z. B. die Zerlegung der Verbindung in ihre Elemente) bewerkstelligt werden kann.

Bei den gewöhnlichen Verbrennungsvorgängen trifft dies z. B. nicht zu. Wir sind nicht imstande, mit der bei der Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff freiwerdenden Energie selbst die Zersetzung der gebildeten Wassermenge in H_2 und O_2 zu bewirken, auch nicht bei Vermeidung aller Wärmeverluste. Wir brauchen dazu noch fremde Energie. Wenn man auch ganz absieht von der praktischen Unmöglichkeit, die zufälligen Zwischenzustände bei der allmählichen Verbrennung rückwärts zu durchlaufen, so ist der Vorgang schon aus jenem Grunde nicht umkehrbar. Wohl aber läßt sich ein besonderer Verlauf des Verbrennungsprozesses ersinnen, bei dem die freiwerdende Energie in solcher Form auftritt, daß mit ihrer Hilfe die Wiederzersetzung des ganzen Wassers möglich ist. Bei einem derartigen, umkehrbaren Verbrennungsvorgang wird gleichzeitig die größtmögliche mechanische Arbeit gewonnen, wie später gezeigt wird (Abschn. 27 und 28); der umkehrbare Vorgang ist daher auch von besonderem technischem Interesse.

Zum Vergleich sei an folgenden physikalischen Vorgang erinnert. Druckluft können wir isothermisch so sich ausdehnen lassen, daß sie gegen atmosphärischen Druck (etwa in eine Gasglocke) ausströmt. Dabei verliert sie nichts an Wärmeenergie. Wir sind aber nicht imstande, mit Hilfe der Verdrängungsarbeit, die von der Luft geleistet worden ist, sie wieder zu verdichten. Dazu bedarf es fremder Energie. Der Vorgang ist nicht umkehrbar.

Expandieren wir aber isothermisch in einem Druckluftmotor, so können wir, bei Vermeidung aller Nebenverluste, die ganze Luft mittels der gewonnenen motorischen Arbeit wieder verdichten. Dann ist der Vorgang umkehrbar. Vgl. auch Fußbemerkung S. 131 und über einen ähnlichen Fall Bd. I, Abschn. 98.

20. Anwendung des I. Hauptsatzes auf chemische Vorgänge. Chemische Energie. Wärmetönung.

Der Unterschied der Energieinhalte eines Körpers in zwei physikalisch verschiedenen Körperzuständen besteht lediglich in dem Unterschied der Inhalte an innerer, fühlbarer oder latenter Wärme. Bei den idealen Gasen ist dafür allein nur die Temperatur maßgebend, bei den trockenen und feuchten Dämpfen auch das Volumen. Jedenfalls ist die physikalische Energie durch die Zustandsgrößen T , v , p (und die spez. Wärme) vollständig bestimmt, und man kann die bei einer beliebigen physikalischen Zustandsänderung im Körper eintretende Energieänderung aus diesen Größen berechnen.

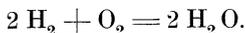
Anders wird dies, wenn auch chemische Veränderungen in einem Körper oder Körpersystem auftreten.

Solange wir z. B. ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff nur in solchen Grenzen der Temperatur seinen Zustand ändern lassen, in welchen die Mischungsbestandteile nicht (bzw. unmerkbar) chemisch reagieren, sind die Energieänderungen einfach proportional den Temperaturänderungen

$$U_2 - U_1 = c_v (T_2 - T_1).$$

Leiten wir aber die Entzündung ein, so daß sich das Gemisch in Wasserdampf verwandelt, so bemerken wir eine sehr bedeutende Zunahme des Wärmeinhaltes. Wir schließen daraus, daß das Gemisch schon vor der chemischen Verbindung außer seinem Wärmeinhalt $c_v t$ (über 0°) beträchtliche Mengen latenter chemischer Energie besessen hat.

Um ihren Wert zu ermitteln, verbrennen wir das Gemisch in einem Raum mit festen und unausdehnenden Wänden (kalorimetrische Bombe). Dabei verrichtet das Gas keine äußere Arbeit. Die Wärmemenge Q_v , die den Verbrennungsprodukten durch äußere Abkühlung bis zur Anfangstemperatur entzogen werden kann, muß deshalb nach dem Energiegesetz identisch sein mit der Abnahme der Gesamtenergie des Körpers bei der betrachteten chemischen Zustandsänderung. Nimmt man vorläufig an, daß die physikalische Energie des Knallgasgemisches ($c_v t$) und des Verbrennungswassers bei gleicher Temperatur gleich seien (was nicht genau zutrifft), so ist Q_v die chemische Energie des Knallgasgemisches. Für 1 Mol = 2 kg Wasserstoff sind dies nach den Versuchen 67520 Cal. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung

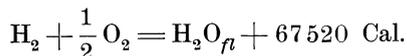


Da 2 Mole Wasserstoff beteiligt sind, so ist die chemische Energie $2 \times 67520 = 135040$ Cal. Will man dies in der Reaktionsgleichung zum Ausdruck bringen, so schreibt man



Diese „thermochemische Gleichung“ lautet in Worten: Aus 2 Mol = 4 kg Wasserstoff und 1 Mol = 32 kg Sauerstoff entstehen bei der Verbrennung 2 Mol = 36 kg flüssiges Wasser und es wird eine Energiemenge von 135040 Cal. in Gestalt von Wärme frei. Vorausgesetzt ist Abkühlung bis Zimmertemperatur. Dabei wird (im vorliegenden Falle) das Verbrennungsprodukt flüssig, was man durch den Index f bei H_2O ausdrücken kann.

Legt man, wie üblich, 1 Mol des Brennstoffs (H_2) zugrunde, so wird



Die aus 1 Mol Brennstoff als Wärme frei gewordene Energie wird als „Wärmetönung“ bezeichnet. Die Wärme-

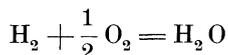
tönung kann ebensogut auch auf 1 kg als Einheitsgewicht des Brennstoffs bezogen werden. Ihr Zahlenwert ist dann m -mal kleiner, mit m als Molekulargewicht. Diese auf 1 kg Brennstoff bezogene Wärmetönung ist der in der Technik gebräuchliche „Heizwert“. Bei Brennstoffen, die nicht aus Elementen oder unterscheidbaren chemischen Verbindungen bestehen, sondern wie die Steinkohle, Braunkohle, Holz Körper von verwickelter und wechselnder chemischer Konstitution sind, kann nur dieser Wert angegeben werden. Dagegen wird bei Reaktionen zwischen chemisch bestimmt definierten Körpern besser mit der auf 1 Mol Brennstoff bezogenen Wärmetönung gerechnet.

Das gewählte Beispiel war ein Verbrennungsvorgang. Wärmetönung ist jedoch mit jeder chemischen Reaktion verbunden, ob dieselbe nun zwischen zwei oder mehr Körpern sich abspielt oder in einem inneren Vorgang (Umwandlung) eines Elementes, einer Verbindung oder eines Gemisches aus Elementen und Verbindungen besteht. Mit anderen Worten: Alle chemischen Zustandsänderungen sind mit Energieänderungen verknüpft.

Diese Energieänderungen sind jedoch nicht ausschließlich bedingt durch die Änderungen der chemischen Konstitution, sondern auch abhängig von den physikalischen Bedingungen, unter denen sich die chemischen Veränderungen abspielen.

Der I. Hauptsatz der Thermodynamik, das Gesetz von der Erhaltung der Energie, muß auch hier in jedem Falle erfüllt sein. Wir wählen, um den allgemeinen Ausdruck dafür zu finden, ein Beispiel: Die Verbrennung von H_2 unter konstantem Druck. Der Vorgang sei isotherm-isobar, indem auch die Endtemperatur t gleich der Anfangstemperatur sei.

Im Anfangszustand hat man gemäß



1 Mol. = \mathfrak{B} cbm Wasserstoff und $1/2$ Mol. = $1/2 \mathfrak{B}$ cbm Sauerstoff, also zusammen $1,5 \mathfrak{B}$ cbm Knallgas von t^0 und p at. Im Endzustand liegt gasförmiges Wasser vor, wenn $t > t_s$ (mit t_s als Siedetemperatur zum Drucke p) ist, dagegen flüssiges Wasser, wenn $t < t_s$. Im ersten Falle ist das Volumen des Verbrennungsprodukts im Endzustand gleich \mathfrak{B} cbm (1 Mol.). Das Endvolumen ist also um $1 + 1/2 - 1 = 1/2 \mathfrak{B}$ cbm kleiner als das Anfangsvolumen. Um das Verbrennungsprodukt auf die Anfangstemperatur t zu bringen, müssen wir ihm eine gewisse Wärmemenge Q entziehen; dabei schrumpft auch das Volumen auf seinen Endwert $1/2 \mathfrak{B}$ zusammen. Während dieser Volumenverminderung lastet dauernd der Druck p auf dem Gas. Welche Volumina nun auch das erhitzte Gas besessen haben mag (Größtwerth bei F Fig. 47), so ist doch am Ende vom äußeren Druck die Arbeit $\mathfrak{L} = p \cdot 0,5 \mathfrak{B}$ mkg geleistet, d. h. auf den

Körper übertragen worden. Strecke DF wird nämlich zweimal, bei der Erhitzung hinwärts, bei der Abkühlung rückwärts durchlaufen und somit die beim Hingang vom Gas gegen den äußeren Druck geleistete Arbeit beim Rückgang von diesem an das Gas im vollen Betrage zurückgegeben; Strecke DE wird dagegen nur einmal bei der Abkühlung durchlaufen.

Wir bezeichnen nun mit U_1 und U_2 die innere gesamte (physikalische und chemische) Energie im Anfangs- und Endzustand, also U_1 für das Knallgas, U_2 für den Wasserdampf von gleicher Temperatur.

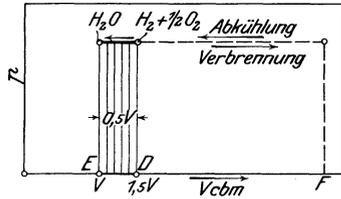


Fig. 47.

Wärmemengen, die von dem Körper bei der chemischen Reaktion nach außen abgegeben werden, setzen wir negativ, vom Körper aufgenommene Wärmemengen daher positiv; mechanische Arbeiten, die von dem Körper nach außen abgegeben, also von ihm geleistet werden, seien positiv ($+L$).

Nach dem Energiegesetz muß dann folgender Zusammenhang zwischen den vier Energiebeträgen U_1 , U_2 , Q und AL bestehen:

$$U_2 = U_1 - (-Q) - AL \dots \dots \dots (1)^1$$

In Worten heißt dies: Die innere Energie U_2 im Endzustand (also die des Wasserdampfs) ist kleiner als diejenige U_1 im Anfangszustand (d. h. des Knallgases) erstens um die während der Zustandsänderung abgeleitete Wärme, zweitens um die von dem Körper nach außen abgegebene Arbeit im Wärmemaß.

Setzt man die Abnahme der inneren Energie

$$U_1 - U_2 = U,$$

so wird

$$U = AL - Q \dots \dots \dots (2)$$

Für Zustandsänderungen mit konstantem äußerem Druck wird

$$L = p \cdot \Delta V,$$

daher

$$U_p = U_{1p} - U_{2p} = -Q_p + Ap \cdot \Delta V; \dots \dots \dots (3)$$

für Zustandsänderungen mit unveränderlichem Gesamtraum wird dagegen

$$L = 0,$$

somit

$$U_v = U_{1v} - U_{2v} = -Q_v \dots \dots \dots (4)$$

¹⁾ Oder $U_2 = U_1 + Q - AL$. Bei der Knallgasreaktion muß z. B. Wärme Q abgeleitet werden, wenn am Ende die Temperatur so groß wie am Anfang sein soll. Q ist somit eine negative Größe und $U_2 < U_1$ (wenn man von AL absehen kann).

Gehen wir nun, z. B. mit Knallgas, vom gleichen Anfangszustand einmal bei konstantem Druck (Verbrennung im offenen Kalorimeter), das andere Mal bei konstantem Gesamtraum (kalorimetrische Bombe) in den Endzustand der vollständigen Reaktion über und setzen auch gleiche Endtemperatur voraus. Zunächst ist dann für die identischen Anfangszustände

$$U_{1p} = U_{1v}.$$

Im Endzustand liegt im ersten Falle Wasserdampf von kleinerem Volumen, aber gleichem Drucke, im zweiten Wasserdampf von gleichem Volumen aber kleinerem Druck vor, als das Volumen bzw. der Druck des Knallgases waren. Der Inhalt dieses Wasserdampfs an rein chemischer Energie ist in beiden Endzuständen der gleiche (null oder ein unbestimmter Wert); betrachtet man den Wasserdampf als gasförmig, so ist wegen der Unabhängigkeit der Gasenergie vom Druck und Volumen auch die physikalische Energie am Ende in beiden Fällen gleich groß. Also muß sein

$$U_{2p} = U_{2v}.$$

Mit

$$U_{1p} = U_{1v}$$

ist daher

$$U_{1p} - U_{2p} = U_{1v} - U_{2v} \dots \dots \dots (5)$$

Die Änderung der Gesamtenergie ist somit in beiden Fällen gleich groß. Wie man leicht erkennt, ist dies für jeden beliebigen Verlauf der Reaktion der Fall, wenn nur die Endtemperaturen gleich und die Reaktionsteilnehmer am Anfang und Ende gasförmig sind. Die Änderung der Gesamtenergie bei chemischen Reaktionen ist somit unabhängig von dem sonstigen Verlauf der Zustandsänderung, wenn nur die Endtemperatur gleich ist; die Endprodukte können gasförmig, aber auch fest oder flüssig sein: denn auch im letzteren Falle ist die physikalische Energie nur eine Funktion der Temperatur.

Auf unser Beispiel der Verbrennung unter gleichem Druck bzw. Volumen nach Gl. 3 und 4 angewandt, wird somit wegen Gl. 5

$$-Q_p + Ap \cdot \Delta V = -Q_v \dots \dots \dots (6)$$

Die Wärmemengen Q_p und Q_v , die bei der Reaktion in beiden Fällen entwickelt und nach außen abgegeben werden, sind also verschieden und zwar um das Äquivalent der im ersten Falle geleisteten mechanischen Arbeit. Diese Wärmemengen sind identisch mit den Wärmetönungen, die in der Folge mit W_p und W_v bezeichnet werden sollen. Wir setzen

$$\left. \begin{array}{l} -Q_p = W_p, \\ -Q_v = W_v \end{array} \right\} \dots \dots \dots (7)$$

Die Wärmetönung einer bestimmten chemischen Reaktion ist nach Gl. 6 bei gegebener Endtemperatur abhängig von der bei dem Verlauf der Reaktion geleisteten mechanischen Arbeit. Verglichen mit der Wärmetönung bei gleichbleibendem Gesamttraum, also derjenigen in der kalorimetrischen Bombe, wird die Wärmetönung bei beliebigem Verlauf nach Gl. 2, 5, 7

$$W = W_v - AL \dots \dots \dots (8)$$

Je nachdem also L , die äußere Arbeit, positiv oder negativ ist, ist die Wärmetönung kleiner oder größer als diejenige in der Bombe.

Bei konstantem Druck ist

$$L = p \cdot \Delta V.$$

Im obigen Beispiel des Knallgases war

$$\Delta \mathfrak{B} = -0,5 \cdot \mathfrak{B} \text{ cbm.}$$

Das Volumen \mathfrak{B} von 1 Mol. ist nach Bd. I A. 6 bestimmt aus

$$p \cdot \mathfrak{B} = 848 T = \mathfrak{R} T$$

$$\mathfrak{B} = \frac{\mathfrak{R} T}{p}.$$

Somit wird in dem Beispiel

$$AL = -\frac{1}{427} \cdot p \cdot 0,5 \cdot 848 \cdot \frac{T}{p} = -\frac{0,5 \cdot 848}{427} T = -0,5 \cdot 1,985 T.$$

Für $T = 273 + 15 = 288$ abs. ist also

$$AL = -286 \text{ Cal.},$$

also

$$W_p = W_v + 286 \text{ Cal.}$$

Die Wärmetönung des Knallgases bei konstantem Druck ist um 286 Cal. größer als bei konst. Volumen. Dieser Wert gilt für 1 Mol Wasserstoff, also \mathfrak{B} cbm. Da $\mathfrak{B} = 848 \cdot 288 / 10 \cdot 333 = 23,6$ cbm, so wird der Unterschied der Heizwerte von 1 cbm H_2 gleich $286 / 23,6 = 12,1$ Cal.

Ist die Temperatur so tief, daß der Wasserdampf kondensiert, so beträgt die Raumverminderung nicht 0,5 Mol., sondern 1,5 Mol.; daher wird in diesem Falle $W_p - W_v = 286 \cdot 3 = 858$ Cal., und der Unterschied der Heizwerte von 1 cbm gleich $12,1 \cdot 3 = 36,3$ Cal.

Unterschied von W_p und W_v bei beliebigen (isothermischen) chemischen Reaktionen. Dieser Unterschied hängt nach dem Vorangehenden davon ab, welche Raumänderung im ganzen stattgefunden hat. Erfolgt eine Reaktion nach dem Schema

$$n_1 \cdot A_1 + n_2 \cdot A_2 + n_3 \cdot A_3 + \dots = n_1' \cdot A_1' + n_2' \cdot A_2' + n_3' \cdot A_3' \dots (9)$$

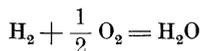
so ist die Raumverminderung, wenn die in Gl. 9 rechts stehenden Stoffe sich auf den Endzustand beziehen

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots - n_1' - n_2' - n_3' - \dots = v \text{ Mole.} (10)$$

also die ganze Raumzunahme

$$\Delta V = -v \cdot \mathfrak{B} \text{ cbm } (\mathfrak{B} = 22,4 \text{ cbm } 0^0, 760 \text{ mm}).$$

Im obigen Beispiel



ist $n_1 = 1$, $n_2 = \frac{1}{2}$, $n_1' = 1$, daher

$$\nu = 1 + \frac{1}{2} - 1 = +\frac{1}{2}, \Delta V = -\frac{1}{2} \mathfrak{R},$$

wenn das Wasser gasförmig ist. Ist es flüssig, so wird $n_1' = 0$ und

$$\nu = 1 + \frac{1}{2} = +\frac{3}{2}, \Delta V = -\frac{3}{2} \mathfrak{R}.$$

Allgemein ist hiernach mit Gl. 8

$$W_p = W_v + A \cdot p \cdot \nu \cdot \mathfrak{R}.$$

Da nun

$$p \cdot \mathfrak{R} = \mathfrak{R}T$$

ist, so hat man

$$W_p = W_v + \nu A \mathfrak{R}T.$$

Setzt man

$$A \mathfrak{R} = \mathfrak{R}_{cal} = 848/427 = 1,985,$$

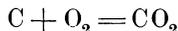
so wird

$$W_p = W_v + \nu \mathfrak{R}_{cal} T. \quad \dots \dots \dots (11)$$

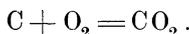
Ist die Reaktion mit Raumverminderung verbunden, ν positiv, so wird $W_p > W_v$, erfolgt sie unter Raumvergrößerung, ν negativ, so ist $W_p < W_v$.

21. Gesetz der konstanten Wärmesummen. Bildungswärme.

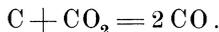
Die Verbindung zweier Stoffe zu einem dritten kann oft unmittelbar erfolgen. So verbrennt Holzkohle ohne Zwischenreaktionen zu Kohlensäure gemäß



Will man dagegen Holzkohle zu Kohlenoxyd verbrennen, so gelingt dies erfahrungsgemäß nicht unmittelbar, sondern nur auf dem Wege über die Kohlensäure. Es sind hintereinander zwei Reaktionen nötig: erst muß die Kohle zu Kohlensäure verbrennen



Dann muß diese Kohlensäure durch glühende Kohle zu Kohlenoxyd reduziert werden, gemäß



Man kann sich aber den Fall denken, daß sich CO unmittelbar aus O₂ bilde, gemäß



und es fragt sich nun, wie groß die Wärmetönung dieser Reaktion ist, die man ja im Kalorimeter nicht messen kann.

So gibt es zahlreiche Verbindungen, die sich entweder gar nicht (wie die meisten organischen) oder nur auf kürzeren oder längeren Umwegen aus ihren Elementen herstellen lassen. Die Wärmetönung aller solcher Reaktionen kann nicht unmittelbar gemessen werden.

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie verlangt nun, daß die innere Energie eines Körpers oder Körpersystems, zu der auch der chemische Energieinhalt zu rechnen ist, eine bloße Funktion des augenblicklichen Zustandes sei, also unabhängig von dem Wege, auf dem dieser Zustand aus irgendwelchen anderen physikalischen oder chemischen Zuständen hervorging (Bd. I, A. 88). Schon vor der Entdeckung des Energiegesetzes durch R. Mayer (1842) hatte der Chemiker Heß (1840) gefunden, daß die Wärmetönung einer Reaktion unabhängig ist von ihren Zwischenstadien. Sind W_1, W_2, W_3 die Wärmetönungen der Zwischenreaktionen auf dem einen Weg, W_1', W_2', W_3' diejenigen auf dem zweiten, so ist

$$W_1 + W_2 + W_3 = W_1' + W_2' + W_3' = W.$$

Dies ist das Gesetz der konstanten Wärmesummen, das ein Sonderfall des allgemeinen Gesetzes von der Erhaltung der Energie ist. Eine oder mehrere der Wärmetönungen W_1, W_2 usw. können auch negativ sein, d. h. die betreffende Zwischenreaktion erzeugt keine Wärme, sondern verlangt Wärmezufuhr. Es handelt sich also bei den obigen „Wärmesummen“ um algebraische Summen.

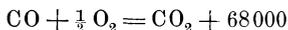
Aus dem Gesetz folgt z. B., daß es bei einem technischen Brennstoff, wie Steinkohle, ganz gleichgültig für die Wärmeentwicklung ist, welche Zwischenprodukte im Feuerungsraum entstehen und welche noch so vielfältigen und verwickelten Reaktionen sich dort abspielen. Wenn nur die Feuergase im Fuchs von Verbrennungsprodukten nichts weiter enthalten als CO_2 und H_2O , so ist immer die gleiche Wärme aus der Kohle entwickelt worden. Diese Tatsache erscheint fast als selbstverständlich, weil durch die allgemeine Erfahrung begründet; sie ist aber ein Beweis für die Gültigkeit des Heßschen Gesetzes, bzw. des Energiegesetzes auch für die verwickeltesten chemischen Vorgänge.

Gesetz der Bildungswärmen. Das Heßsche Gesetz kann noch auf eine andere Form gebracht werden, in der es für die praktische Berechnung von Wärmetönungen besonders geeignet ist. Jede beliebige Reaktion zwischen Verbindungen kann man sich auf Grund des Energiegesetzes so verlaufend denken: zuerst werde die Verbindung in ihre Elemente zerlegt, wozu es im allgemeinen einen Wärmeaufwands (einer negativen Wärmetönung) bedarf, $-W_0$. Dann werden die Elemente vereinigt zu den gewünschten Endstoffen der Reaktion, wobei sich eine positive Wärmetönung W' ergeben möge. Dann ist die gesuchte Wärmetönung der Reaktion

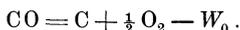
$$W = W' - W_0.$$

Die Wärmetönung bei der chemischen Vereinigung von Elementen zu einer neuen Verbindung wird als Bildungswärme dieser Verbindung bezeichnet. Denkt man sich eine solche Verbindung wieder in die Elemente zerlegt, so ist dazu umgekehrt ein Wärmearaufwand gleich der Bildungswärme erforderlich. Die obigen Werte W_0 und W' sind daher nichts anderes als die Bildungswärmen der ursprünglichen Stoffe und der Endprodukte der Reaktion. Daher gilt das Gesetz: Die Wärmetönung einer beliebigen Reaktion ist gleich dem Unterschied der Bildungswärmen der Reaktionsprodukte und der Ausgangsstoffe.

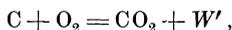
1. Beispiel: Angewandt auf der Verbrennung des Kohlenoxydgases bei konstantem Druck



ergibt das Gesetz folgendes. Zerlegt man CO zunächst in die Elemente C und O_2 , so ist die unbekannte Bildungswärme W_0 des Kohlenoxyds aufzuwenden, gemäß



Nun wird C und $\frac{1}{2} \text{O}_2$, unter Hinzufügung von $\frac{1}{2} \text{O}_2$, zu Kohlensäure verbrannt, gemäß



worin

$$W' = 97640 \text{ Cal.}$$

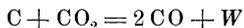
Nun gilt also für die Verbrennungswärme des CO

$$68000 = 97640 - W_0;$$

somit ist seine Bildungswärme

$$W_0 = 29640 \text{ Cal.}$$

2. Beispiel: Für die eingangs erwähnte Kohlenoxydbildung aus Kohlensäure und Kohle



folgt die Wärmetönung als Differenz der doppelten Bildungswärme von CO und der Bildungswärme von CO_2 , also

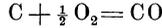
$$W = 2 \cdot 29640 - 97640 = -38360 \text{ Cal.}$$

Diese Wärmetönung ist also negativ. Die Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd bedingt einen Wärmearaufwand von 38360 Cal. für 1 Mol. = 22,4 cbm = 44 kg Kohlensäure.

3. Beispiel: **Thermochemischer Wirkungsgrad des Luftgas-Generator-Prozesses.** Die im Eingang dieses Abschnittes und in Beispiel 2 behandelte Reaktion ist der Vergasungsvorgang der (wasserstofffreien) Kohle in einem mit trockener Luft betriebenen Gsgenerator. Vorausgesetzt, daß das Ergebnis dieses Prozesses reines Kohlenoxyd, mit dem Luftstickstoff vermischt, wäre, so würde dieses „Luftgas“ vom Heizwert der Kohle nur den im Heizwert des Kohlenoxyds enthaltenen Bruchteil besitzen. Die bei der ersten Oxydationsstufe der Kohle zu CO freigewordene Wärme von 29640 Cal. ist lediglich als solche im Endprodukt enthalten und kann z. B. in der Gasmaschine nicht nutzbar gemacht werden. Vom Heizwert des Kohlenstoffs werden also für die Gasmaschine 29640 Cal. für 1 Mol. = 12 kg Kohlenstoff verloren, so daß die im Luftgas chemisch gebundene Energie nur noch $97640 - 29640 = 68000$ Cal. für 12 kg Kohlenstoff beträgt. Das Verhältnis dieses Wertes zum Heizwert der Kohle kann als thermochemischer Wirkungsgrad des

Prozesses bezeichnet werden; er ist $68000/97640 = 0,70$. Enthält das Luftgas, wie immer, auch Kohlensäure, so ist der Wert noch kleiner. Wie bekannt, genügt deshalb dieser Prozeß den wirtschaftlichen Ansprüchen der Kraft-erzeugung aus Kohle nicht.

Der Raumgehalt des Luftgases an Kohlenoxyd ergibt sich wie folgt. Nach der Gleichung



wird bei der Bildung von 1 cbm CO $\frac{1}{2}$ cbm Sauerstoff verbraucht. Mit der Luft, aus der dieser Sauerstoff entnommen wird, gelangen $0,5 \cdot 79/21$ cbm Stickstoff in den Generator. Die Luftgasmenge hat also für je 1 cbm CO den Raum

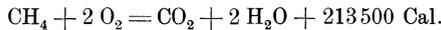
$$1 + 0,5 \cdot \frac{79}{21} = 2,88 \text{ cbm}$$

und die Raumanteile von CO und N₂ sind

$$v(CO) = 1/2,88 = 0,348, \quad v(N_2) = 0,652.$$

Der Heizwert von 1 cbm CO folgt aus der für 1 Mol. = 22,4 cbm (0°, 760 mm) gültigen Wärmetönung von 68000 Cal. zu $68000/22,4 = 3040$ Cal.; der Heizwert von 1 cbm Luftgas ist daher $3040 \cdot 0,348 = 1058$ Cal.

4. Beispiel. Bildungswärme des Methans. Wir kennen wohl die Verbrennungswärme des Methans mit Sauerstoff aus kalorimetrischen Versuchen, aber nicht die Wärmemenge, die bei der Bildung des Methans aus Kohlenstoff und Wasserstoff frei oder gebunden wird. Sie läßt sich aber auf folgende Weise berechnen. Methan verbrennt nach der Gleichung



zu Kohlensäure und flüssigem Wasser.

Denkt man sich jedoch das Methan zunächst in seine Elemente C und 2 H₂ zerlegt und dann diese Elemente mit Sauerstoff verbrannt, so muß sich im ganzen die gleiche Wärmetönung ergeben, nämlich

$$W = 213500 \text{ Cal.}$$

Bei diesem Vorgang setzt sich die Wärmetönung zusammen aus der negativen Bildungswärme des Methans $-W_B$ und den Verbrennungswärmen von 1 Mol. C gleich $+97640$ Cal. und von 2 Mol. H₂ gleich $+2 \cdot 68200$ Cal. Man hat also

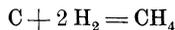
$$213500 = -W_B + 97640 + 136400$$

$$W_B = 234040 - 213500.$$

Die erste Zahl ist die Verbrennungswärme der in der Verbindung enthaltenen Elemente, die zweite diejenige der Verbindung selbst. Die Bildungswärme W_B der Verbindung CH₄ erscheint also als Unterschied dieser beiden Werte. Es wird

$$W_B = +20540 \text{ Cal. für 1 Mol. (= 18,032 kg).}$$

Bei der Bildung von Methan werden demnach 20540 Cal./Mol. frei. Die Reaktion



erfolgt unter geringer Wärmeentwicklung.

5. Heizwert natürlicher Brennstoffe (Berechnung aus der Elementaranalyse). Das vorangehende Beispiel zeigt, daß man den Heizwert einer Verbindung im allgemeinen nicht als Summe der Heizwerte ihrer Elemente berechnen kann, es müßte denn zufällig die Bildungswärme der Verbindung entweder null oder im Verhältnis zu ihrer Verbrennungswärme sehr klein sein. Nun sind die natürlichen Brennstoffe, wie Steinkohle, Holz, Erdöl, aus den verschiedensten und verwickeltesten chemischen Verbindungen aufgebaut. Ihre

Bildungswärme ist unbekannt. Man kann also ohne weiteres ihren Heizwert nicht aus dem ihres Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts berechnen. Man hat jedoch empirisch gefunden, daß, wenigstens bei Steinkohlen, gute Annäherungswerte für den Heizwert erhalten werden, wenn man die Bildungswärmen vernachlässigt, und außerdem soviel von dem Wasserstoffgehalt, als sich mit dem chemisch gebundenen Sauerstoff des (trockenen) Brennstoffs zu Wasser verbindet (0/8).¹⁾ Daraus ist die sogen. Verbandsformel entstanden (Bd. I, Abschn. 15).

6. Negative Bildungswärmen. Während im allgemeinen die Zerlegung einer Verbindung in ihre Elemente einen Wärmearaufwand gleich der Bildungswärme bedingt, gibt es auch Verbindungen, bei deren Zerlegung (Zerfall) Wärmemengen frei werden. Zur Bildung dieser Stoffe aus ihren Elementen bedarf es dann umgekehrt eines Wärmearaufwands, ihre Bildungswärme ist negativ. Die Explosivstoffe (Nitroglyzerin, Pikrinsäure, Dynamit) gehören hierzu. Auch unter den Gasen gibt es derartige Stoffe, z. B. das Azetylen (C_2H_2) und das Äthylen (C_2H_4). Dagegen hat z. B. das mit dem Azetylen verwandte Benzol (C_6H_6) eine positive Bildungswärme.

Stoffe mit negativer Bildungswärme besitzen unter Umständen sehr hohe Verbrennungswärmen, z. B. Azetylen, weil zum Heizwert der Elemente noch die Zerfallswärme der Verbindung kommt.

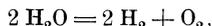
Ein technisch wichtiger Fall negativer Bildungswärme ist die Verbrennung des gasförmigen Stickstoffs mit Sauerstoff (Stickoxydbildung)



bei der ganz im Gegensatz zu anderen Verbrennungsvorgängen mit Sauerstoff keine Wärme entwickelt, sondern vielmehr 43200 Cal. auf 28 kg Stickstoff verbraucht werden.

7. Dissoziationswärme.

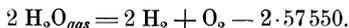
Der Zerfall eines aus mehreren gleichartigen oder ungleichartigen Molekülen bestehenden Stoffes in seine Komponenten, der als Dissoziation bezeichnet wird, bedingt bei solchen Stoffen, die unter Wärmeentwicklung entstanden sind, einen Wärmearaufwand. Ein Beispiel für die Dissoziation fester Stoffe ist die des kohlen-sauren Kalkes, die bei Erhitzung eintritt und bei der gasförmige Kohlensäure entweicht; Beispiele für die Dissoziation gasartiger Stoffe sind die Dissoziation der Kohlensäure und des Wasserdampfs. Die letztere erfolgt z. B. nach dem Schema



d. h. der Wasserdampf zerfällt in gewöhnlichen zweiatomigen, gasartigen Wasserstoff und Sauerstoff. Die Wärmetönung dieser Reaktion ist absolut genommen ebenso groß wie diejenige der Wasserstoff-Verbrennung



nur mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die thermochemische Dissoziationsgleichung für Wasserdampf lautet also



In Worten bedeutet dies, daß bei der Dissoziation von 2 Mol. = 2 · 18,016 kg Wasserdampf 2 · 57550 Cal. verbraucht werden. Zur Dissoziation von 1 kg Wasserdampf sind also notwendig

$$2 \cdot 57550 / 36,032 \cong 3200 \text{ Cal.}$$

¹⁾ Eine auf modernen chemischen Anschauungen fußende Darlegung über diese und verwandte Fragen findet sich in Stahl und Eisen 1913, S. 1226f.: Aufhäuser, Die spezifischen Eigenschaften und Unterschiede der festen und flüssigen Brennstoffe und ihre technische Bedeutung.

22. Abhängigkeit der Wärmetönung vom Aggregatzustand der reagierenden Stoffe.

Eine und dieselbe chemische Reaktion kann sich abspielen entweder

1. zwischen den gasförmigen Stoffen, oder
2. zwischen den festen oder den flüssigen (d. h. kondensierten) Stoffen.

Die Wärmetönung ist in beiden Fällen unter sonst gleichen Umständen verschieden groß. Im ersten Fall sei sie mit W_{gas} , im zweiten mit W_{kond} bezeichnet (wo eine solche Unterscheidung nötig ist). Der Unterschied ergibt sich wie folgt.

Die Reaktion zwischen den kondensierten Stoffen kann sich auf zwei Wegen abspielen: entweder direkt oder über den Gaszustand. Auf dem zweiten Wege müssen die Stoffe zunächst verdampft werden, im Dampf- (bzw. Gas-)zustand findet die chemische Reaktion statt; ist diese vollendet, so werden die Stoffe kondensiert. Die Wärmetönung W_{kond} muß auf beiden Wegen nach Abschn. 21 die gleiche sein.

Auf dem zweiten Wege spielt sich nacheinander folgendes ab. Sämtliche Stoffe A_1, A_2, A_3 (gemäß dem Schema Seite 119) werden bei gleicher Temperatur T , also jeder unter seinem zugehörigen Dampfdruck, verdampft. Dabei müssen den Stoffen die Wärmemengen $n_1 \cdot r_1, n_2 \cdot r_2, n_3 \cdot r_3 \dots$ zugeführt werden, wenn r_1, r_2, r_3 die auf ein Molgewicht (also m_1, m_2, \dots kg) bezogenen Verdampfungswärmen bedeuten. Ferner werden von den verdampfenden Stoffen bei ihrer Volumvergrößerung die Arbeiten verrichtet (vgl. Abschn. 20) $n_1 \mathfrak{R}_{cal} T, n_2 \mathfrak{R}_{cal} T, n_3 \mathfrak{R}_{cal} T$. Die innere Energie der Stoffe wird somit durch die Verdampfung vergrößert um

$$n_1 r_1 + n_2 r_2 + n_3 r_3 + \dots - n_1 \mathfrak{R}_{cal} T - n_2 \mathfrak{R}_{cal} T - n_3 \mathfrak{R}_{cal} T$$

oder kürzer um

$$\Sigma n r - \Sigma n \mathfrak{R}_{cal} T.$$

Nun werden die Räume sämtlicher Stoffe miteinander verbunden und die Reaktion findet bei unveränderlichem Gesamtraume statt. Dabei ist die Wärmetönung gleich $W_{v\,gas}$.

Diese Wärme wird den Reaktionsprodukten entzogen, indem sie bis auf die Anfangstemperatur T abgekühlt, jedoch nicht kondensiert werden. Dadurch vermindert sich ihr Energieinhalt um $W_{v\,gas}$, hat sich also bis dahin im ganzen verändert um

$$\Sigma n r - \Sigma n \mathfrak{R}_{cal} T - W_{v\,gas}.$$

Schließlich werden die gasförmigen Reaktionsprodukte kondensiert ohne Änderung der Temperatur T . Jeder steht zu Beginn und im Verlauf der Kondensation unter seinem Partialdruck, der gleich seinem zu T gehörigen Dampfdruck ist. Dabei müssen nun den

(neuen) Stoffen die Wärmemengen $n_1'r_1'$, $n_2'r_2'$, $n_3'r_3'$... entzogen werden und bei der Volumverminderung wird auf sie die Arbeit übertragen $n_1'\mathfrak{R}_{cal}T$, $n_2'\mathfrak{R}_{cal}T$... Im ganzen vermindert sich hierdurch ihre Energie um

$$\Sigma n'r' - \Sigma n'\mathfrak{R}_{cal}T.$$

Jetzt sind die neuen Stoffe im gleichen (kondensierten) Zustand, wie bei der direkten Reaktion. Die gesamte Energieänderung folgt durch Verminderung des vorletzten Postens um den letzten. Sie ist also

$$\begin{aligned} \Sigma nr - \Sigma n\mathfrak{R}_{cal}T - W_{v\,gas} - \Sigma n'r' + \Sigma n'\mathfrak{R}_{cal}T &= \Sigma(nr - n'r') \\ &- \mathfrak{R}_{cal}T\Sigma(n - n') - W_{v\,gas}. \end{aligned}$$

Auf dem direkten Wege verändert sich die Energie um $-W_{kond}$ (da bei kondensierten Körpern der Unterschied W_v und W_p verschwindet).

Daher ist nun

$$\Sigma(nr - n'r') - \mathfrak{R}_{cal}T\Sigma(n - n') - W_{v\,gas} = -W_{kond}$$

oder

$$W_{v\,gas} = W_{kond} + \Sigma(nr - n'r') - v\mathfrak{R}_{cal}T \quad . \quad . \quad (1)$$

Will man die Beziehung zwischen W_p und W_{kond} , so hat man nur nach Abschn. 20 zu setzen

$$W_{p\,gas} = W_{v\,gas} + v\mathfrak{R}_{cal}T$$

und erhält

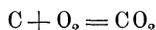
$$W_{p\,gas} = W_{kond} + \Sigma(nr - n'r') \quad . \quad . \quad (2)$$

Von diesen Beziehungen wird in Abschn. 39 ein in grundsätzlicher Hinsicht wichtiger Gebrauch gemacht.

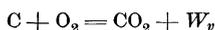
Man erkennt aus Gl. 2, daß die Wärmetönung bei der Gasreaktion sowohl größer als kleiner sein kann, als bei der Reaktion zwischen den kondensierten Stoffen, je nachdem $\Sigma(nr - n'r')$ positiv oder negativ ist.

23. Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur.

Eine bestimmte isothermische chemische Reaktion, z. B. die Verbrennung von festem Kohlenstoff C mit gasförmigem Sauerstoff O_2



kann sich bei den verschiedensten Temperaturen abspielen. Wir könnten die kalorimetrische Bombe ebensowohl in Wasser von 5° , wie in solches von 30° , oder in ein Ölbad von 100° oder in eine sehr kalte Flüssigkeit setzen, dann die Entzündung einleiten und die (kleine) Temperaturänderung der Flüssigkeit infolge der Wärmeentwicklung beobachten. Es fragt sich, ob alle diese Ermittlungen zur gleichen Wärmetönung W_p führen würden oder nicht; mit anderen Worten, ob die in der thermo-chemischen Gleichung



auftretende Wärmetönung W_p von der absoluten Höhe der (gleichen) Anfangs- und Endtemperatur t des Vorganges unabhängig ist oder nicht. Die gleiche

Frage entsteht für W_p , wenn wir die isothermische Reaktion unter konstantem Druck vornehmen.

Auszuschließen sind natürlich Fälle, wo durch die höhere oder niedrigere Temperatur Änderungen im Aggregatzustand der Stoffe bedingt werden.

In der gewöhnlichen praktischen Anwendung wird der Heizwert als eine unveränderliche Größe betrachtet, und, wie sich zeigen wird, mit Recht. In Wirklichkeit ist er jedoch, wenn auch in meist geringen absoluten Beträgen, von der Temperatur abhängig, und diese Temperaturabhängigkeit ist es gerade, die eine Brücke bildet zwischen den rein thermischen, physikalischen Vorgängen und den chemischen Reaktionen. Für die thermodynamische Behandlung chemischer Vorgänge ist daher diese Frage von grundlegender Bedeutung.

Daß sich Unterschiede ergeben müssen, wenn die obige Reaktion einmal z. B. bei $t_1 = 15^0$, das andere Mal bei $t_2 = 100^0$ ausgeführt wird, ist wie folgt erklärlich. Man kann annehmen, daß die Energiemenge, die in den Stoffen vor der Reaktion chemisch gebunden ist, die gleiche ist bei jeder Temperatur. Sie wird frei durch das Zustandekommen der Reaktion und erhöht vorübergehend die Temperatur der Körper im Kalorimeter. Die Kalorimeterflüssigkeit entzieht der erhitzten Kohlensäure Wärme und die Frage ist nun, ob die Wärmemenge W_v , die bis zur Abkühlung auf die Anfangstemperatur t_1 dem Gase entzogen wird, identisch ist mit dem chemischen Energieinhalt. Dies wird der Fall sein, wenn die physikalische oder Wärmeenergie des Endproduktes, also der CO_2 , gleich der physikalischen Energie der Ausgangsstoffe, d. h. des Kohlenstoffs und Sauerstoffs, ist. Diese Energiegrößen kann man aber, etwa von 0^0 C an gerechnet, aus der Temperatur t_1 , der spezifischen Wärme c und der Menge der Stoffe berechnen.

Bezeichnet man mit c_1, c_2 die spezifischen Wärmen (für 1 kg bei konstantem Volumen) der Ausgangsstoffe, also c_1 für Kohlenstoff, c_2 für Sauerstoff; ferner mit c_1' diejenige des Endproduktes, der CO_2 ; sind m_1, m_2, m_1' die entsprechenden Atom- bzw. Molekulargewichte, so müssen die reagierenden Stoffe in entsprechenden Gewichtsmengen vorhanden sein, etwa m_1, m_2, m_2' kg.

Die Wärmeenergie der Ausgangsstoffe ist dann, über 0^0 ,

$$m_1 c_1 t_1 + m_2 c_2 t_1,$$

diejenige des Endproduktes

$$m_1' c_1' t_1.$$

Wenn nun diese Werte gleich sein sollen, so müßte

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = m_1' c_1'$$

sein. Die Einzelprodukte sind die Atom- bzw. Molekularwärmen der Stoffe, $m_1 c_1$ für Kohlenstoff, $m_2 c_2$ für gasförmigen Sauerstoff, $m_1' c_1'$ für gasförmige Kohlensäure. Prüft man diese Bedingung durch Einsetzung der Versuchswerte, so findet man im vorliegenden Beispiel

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = 2,23 + 4,88 = 7,11$$

$$m_1' c_1' = 7,1.$$

In diesem Falle wäre also die Bedingung recht genau erfüllt. Die Molekularwärme der Kohlensäure ist die Summe der Molekularwärmen des Kohlenstoffs und Sauerstoffs. Dies ist jedoch mehr zufällig. Ein allgemeines Gesetz, wie früher wohl angenommen wurde, liegt hier nicht vor. Seitdem die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von der Temperatur experimentell genauer untersucht wurde, hat man erkannt, daß die Molekularwärme der Verbindungen wohl ungefähr gleich der Summe der Molekularwärmen ihrer Komponenten ist und daß es eine gewisse Temperatur geben kann, wo dies genau der Fall ist. Bei allen anderen Temperaturen ist jedoch die Summe der Molekularwärme der Komponenten verschieden von der Molekularwärme der Verbindung. Bei 500⁰ ist z. B. oben

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = 5 + 5,4 = 10,4$$

$$m_1' c_1' = 9,5 .$$

Es steht hiernach fest, daß die Wärmetönung in der Bombe nicht absolut genau mit der frei gewordenen chemischen Energie U_{ch} identisch ist. Da die physikalische Energie der reagierenden Stoffmenge bei der Reaktion wächst um

$$[m_1' c_1' - (m_1 c_1 + m_2 c_2)] t_1 ,$$

so ist U_{ch} um diesen Betrag größer als die Wärmetönung $W_{v_{t_1}}$, also

$$U_{ch} = W_{v_{t_1}} + [m_1' c_1' - (m_1 c_1 + m_2 c_2)] t_1 .$$

Für die Temperatur t_2 gilt genau das gleiche. Es ist

$$U_{ch} = W_{v_{t_2}} + [m_1' c_1' - (m_1 c_1 + m_2 c_2)] t_2 .$$

Durch Gleichsetzen erhält man

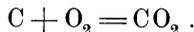
$$W_{v_{t_2}} - W_{v_{t_1}} = [m_1' c_1' - (m_1 c_1 + m_2 c_2)] (t_1 - t_2)$$

$$= [m_1 c_1 + m_2 c_2 - m_1' c_1'] \cdot (t_2 - t_1) .$$

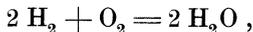
Da jedoch c_1 , c_2 , c_1' sich mit der Temperatur stetig ändern, so gilt diese Beziehung genau nur für ein unbeschränkt kleines Temperaturintervall $t_2 - t_1 = dt$ und die entsprechende kleine Änderung $W_{v_{t_2}} - W_{v_{t_1}} = dW_v$, und man erhält

$$dW_v = [m_1 c_1 + m_2 c_2 - m_1' c_1'] dt .$$

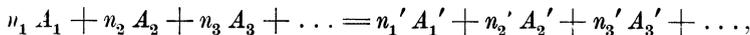
Die Ableitung der Formel stützte sich auf die einfache Reaktion



Würde anstatt dessen z. B. vorliegen



so wären die verhältnismäßigen Mengen der reagierenden Stoffe nicht m_1 , m_2 , m_1' , sondern $2 m_1$, m_2 , $2 m_1'$. Folgt die Reaktion dem allgemeinen Schema



so sind diese Massen, wenn m_1, m_2, m_3 die Molekulargewichte von A_1, A_2, A_3 , und m_1', m_2', m_3' diejenigen von A_1', A_2', A_3' sind, gleich $n_1 m_1, n_2 m_2, n_3 m_3$ bzw. $n_1' m_1', n_2' m_2', n_3' m_3' \dots$.

In dem Ausdruck für dW_v treten dann diese Werte an die Stelle von m_1, m_2, m_1' und man erhält, giltig für das allgemeine Reaktionsschema,

$$\frac{dW_v}{dT} = n_1(m_1 c_1) + n_2(m_2 c_2) + n_3(m_3 c_3) + \dots - n_1'(m_1' c_1') - n_2'(m_2' c_2') - n_3'(m_3' c_3') - \dots \quad (1)$$

oder

$$\frac{dW_v}{dT} = \sum n(m c) \quad \dots \dots \dots (2)$$

Die algebraische Summe $\sum n(m c)$ bedeutet den Unterschied der Wärmeinhalte (für 1⁰) der ursprünglichen Stoffe und ihrer Reaktionsprodukte im Sinne von Gl. 1.

Bei den späteren Untersuchungen über das chemische Gleichgewicht tritt meistens die Wärmetönung bei konstantem Druck, W_p , auf. Nach Gl. 11, Abschn. 20 ist diese

$$W_p = W_v + \nu \mathfrak{R}_{cal} T, \text{ also} \\ \frac{dW_p}{dT} = \frac{dW_v}{dT} + \nu \mathfrak{R}_{cal} \quad \dots \dots \dots (3)$$

Mit Gl. 2 erhält man hieraus

$$\frac{dW_p}{dT} = \sum n(m c) + \nu \mathfrak{R}_{cal}.$$

Da nun

$$\nu = n_1 + n_2 + n_3 + \dots - n_1' - n_2' - n_3' - \dots,$$

so wird unter Beachtung der Bedeutung von $\sum n(m c)$

$$\frac{dW_p}{dT} = n_1(m_1 c_1 + \mathfrak{R}_{cal}) + n_2(m_2 c_2 + \mathfrak{R}_{cal}) + \dots - n_1'(m_1' c_1' + \mathfrak{R}_{cal}) - \dots$$

$m_1 c_1, m_2 c_2, m_3 c_3 \dots$ bedeuten die Molekularwärmen bei konstantem Volumen. Bei gasförmigen Stoffen ist die Molekularwärme bei konstantem Druck, $m c_p$, um \mathfrak{R}_{cal} größer als die bei konstantem Volumen. Soweit also die beteiligten Stoffe gasförmig sind, sind die Klammerwerte gleich $m_1 c_{p1}, m_2 c_{p2}, \dots m_1' c_{p1}'$. Soweit sie dagegen aus festen oder flüssigen Stoffen bestehen, fallen in dem Ausdruck für ν , der die Volumenänderung bei der Reaktion darstellt, die Posten für diese Stoffe weg und somit auch in den Klammerausdrücken die Posten \mathfrak{R}_{cal} . Bei den festen und flüssigen Stoffen braucht man im übrigen keinen Unterschied zwischen c_p und c_v zu machen. Man erhält daher

$$\frac{dW_p}{dT} = \sum n(m c_p) \quad \dots \dots \dots (4)$$

worin die Molekularwärmen mit Rücksicht darauf einzusetzen sind, ob die Stoffe gasförmig, flüssig oder fest sind.

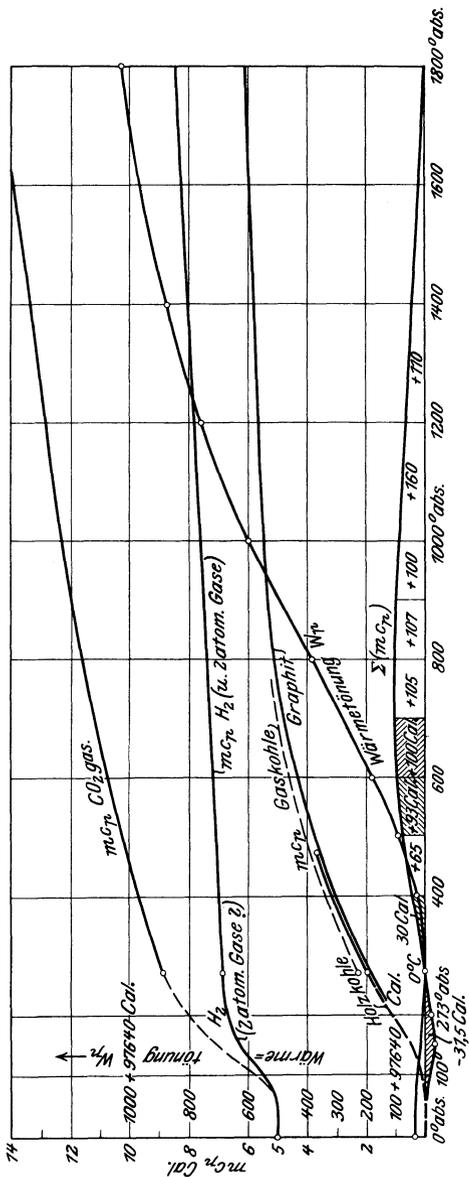
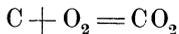


Fig. 48.

Fig. 48 zeigt den Verlauf von dW_p/dT für die Reaktion



und zwar vom absoluten Nullpunkt an bis 1800° abs. Die Molekularwärmen von CO_2 und O_2 sind von 273° abs. aufwärts nach den bekannten Versuchen (Bd. I, Abschn. 11) aufgetragen. Zwischen 273° und 0° abs. ist die O_2 -Linie nach dem Verlauf bei Wasserstoff und die CO_2 -Linie gemäß den Erörterungen in Abschn. 7 extrapoliert. Man erkennt, daß zwischen 0 und 273° abs. die Änderung der Wärmetönung für 1 Grad Temperatursteigerung negativ und äußerst gering, bei $T = 0$ und $T \cong 273$ sogar null ist. Bei höheren Temperaturen wird sie positiv, um bei 750 bis 800° abs. einen Größtwert von rd. $+1 \text{ Cal.}$ für 1 Grad zu erreichen, worauf sie wieder abnimmt.

Die gesamte Änderung der Wärmetönung zwischen zwei beliebigen Temperaturen folgt aus

$$dW_p = \Sigma n(m c_p) \cdot dT$$

zu

$$W_{p_2} - W_{p_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Sigma n(m c_p) \cdot dT.$$

Kurve $\Sigma(m c_p)$ Fig. 48 liegenden Fläche. Daher stellt die schraffierte Fläche zwischen den Ordinaten T_1 und T_2 die ganze Änderung von W_p in diesen Temperaturgrenzen dar (vgl. Fig. 63).

Das Produkt $n(m c_p) dT$ ist ein Streifen der unter der

Ist nun für irgend eine Temperatur, meist für rd. 15°C oder 288 abs., die Wärmetönung aus Versuchen bekannt, so kann man auf gleiche Weise die Werte von W_p längs des ganzen Temperaturgebietes, auf dem die spezifischen Wärmen bekannt sind, graphisch ermitteln, also auch den Wert $(W_p)_0$ im absoluten Nullpunkt. Von diesem Verfahren ist später im Abschn. 40 bei der Untersuchung der chemischen Gleichgewichte ausschließlich Gebrauch gemacht. Die Ermittlungen werden dadurch frei von allen mehr oder weniger willkürlichen Annahmen über die analytischen Funktionen für die spez. Wärmen.

Die Änderungen von W_p zwischen 0 und 1200° abs. sind bei der Kohlenstoffreaktion, wie Fig. 48 zeigt, überaus geringfügig. Weitere Beispiele enthält Abschn. 41—46.

24. Vermischung von Gasen und Trennung von Gasgemengen auf umkehrbarem Wege. Prinzip der halbdurchlässigen (semi-permeablen) Wände.

Die Vermischung und Entmischung gasartiger Körper sind zwar Vorgänge rein physikalischer Art und sind auch als solche von wesentlichem technischem Interesse (Bd. I, A. 16), die Entmischung insbesondere für die Frage des idealen Arbeitsbedarfs der Herstellung des reinen Sauerstoffs aus der Luft. Eine Rolle von grundsätzlicher Bedeutung spielen sie aber bei der Anwendung der Thermodynamik auf chemische Reaktionen, zunächst zwischen Gasen. Hier sind in einem Raum immer mindestens zwei Gasarten, sehr häufig drei, vorhanden. Treten nun chemische Reaktionen zwischen denselben auf, so verschwinden Mengen der einen und entstehen Mengen der anderen Bestandteile. Infolge der Reaktionen ändert sich also die Zusammensetzung der Gemenge. Für die Anwendung der Thermodynamik auf chemische Reaktionen zwischen Gasen ist die Aufklärung dieser Vorgänge von grundlegender Bedeutung.

Werden die Räume V_1 und V_2 zweier chemisch verschiedener Gase von gleichem Druck p und gleicher Temperatur T miteinander verbunden, so findet erfahrungsgemäß eine allmähliche selbsttätige Vermischung beider Gasarten statt (Diffusion). Die Temperatur und der Gesamtdruck bleibt hierbei aus thermodynamischen Gründen unverändert (Bd. I, A. 16). Nach hinreichend langer Zeit liegt dann in dem gemeinsamen Raume $V_1 + V_2$ eine Gasmischung vor, in der beide Gase gleichmäßig verteilt sind. Innerhalb der Mischung besitzt aber jedes Gas für sich nur einen Teil des Gesamtdruckes p , also auch seines ursprünglichen Druckes. Nach dem Daltonschen Teildruckgesetz sind diese Drücke

$$p_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} p$$

$$p_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} p,$$

also

$$p = p_1 + p_2.$$

Der Vorgang der Vermischung stellt sich hiernach als isothermische Ausdehnung eines jeden der Gase von seinem Anfangsvolumen (V_1 bzw. V_2) auf das gemeinsame Endvolumen $V_1 + V_2$ dar. Diese gewöhnliche Art der Vermischung, die „von selbst“ verläuft, ist eine nicht umkehrbare Zustandsänderung für jedes der beiden Gase. Keines von den Gasen leistet bei seiner Ausdehnung äußere Arbeit. Andererseits stellt es sich aber als unmöglich heraus, die Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes, d. h. das getrennte Vorhandensein der beiden Gase und zwar unter ihrem früheren Drucke p , ohne Aufwand von Arbeit zu erreichen. Dazu müßte die Mischung mindestens so hoch verdichtet werden, daß zunächst der kleinere Teildruck (p_1) gleich p würde. Dann hätte noch die Entmischung selbst zu erfolgen, die ohne besondere Mittel nicht gelingt, und schließlich wäre das zweite Gas noch bis auf p zu verdichten.

Den Diffusionsvorgang in umkehrbarer Weise zu leiten ist nur unter der Voraussetzung denkbar, daß man beide Gase bei ihrer isothermischen Ausdehnung von V_1 (bzw. V_2) auf $V_1 + V_2$ soviel äußere Arbeit, als überhaupt möglich, leisten läßt. Dies sind nach A. 24, Bd. I die Arbeiten

$$p V_1 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

und

$$p V_2 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Während der Ausdehnung müssen hierbei den Gasen von außen Wärmemengen (aus der gleichwarmen Umgebung) zugeführt werden, die gleich diesen Arbeiten im Wärmemaß sind.

Halbdurchlässige Wände.

Zur Verwirklichung dieser Arbeitsleistung bedarf es jedoch eines neuen Mittels, das in den sogenannten **halbdurchlässigen** oder **semipermeablen** Wänden gefunden wurde. Man versteht darunter Trennungswände aus Stoffen, die für eines der Gase durchlässig, für das andere undurchlässig sind. Solche Stoffe gibt es in der Natur. Glühendes Platinblech und Palladiumblech sind z. B. für Wasserstoff leicht durchlässig¹⁾. Durch eine mit Wasser benetzte Membran diffundiert ein im Wasser leicht lösliches Gas (z. B. Ammoniakgas) rasch, ein schwer lösliches Gas (z. B. Wasserstoff) sehr langsam²⁾. Nicht möglich ist es allerdings zurzeit, für jede Gas Mischung (z. B. für Luft) halbdurchlässige Wände anzugeben. An dieser Stelle handelt es sich aber mehr um die grundsätzliche Möglichkeit und daraus abzuleitende grundsätzliche Folgerungen.

¹⁾ M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 3. Aufl., S. 216.

²⁾ W. Nernst, Theor. Chemie, 6. Aufl., S. 102.

Bringt man nun in zwei geschlossene Räume V_1 und V_2 , Fig. 49, zwei Gase I und II und trennt die Räume an einer Stelle durch eine Wand, die nur für Gas I durchlässig ist, so tritt, wenn beide Gase ursprünglich den gleichen Druck p und gleiche Temperatur T besitzen, folgendes ein.

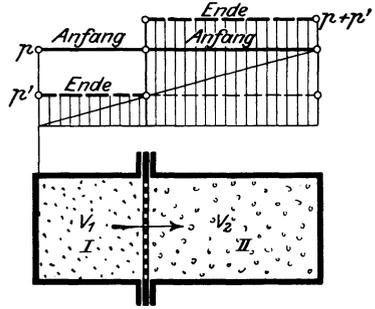


Fig. 49.

Da im Raum V_2 zunächst kein Gas I vorhanden ist, dieses Gas also dort den Teildruck null besitzt, so diffundiert Gas I unter dem anfänglichen Überdruck p aus V_1 nach V_2 hinüber. Die Diffusion dauert so lange, bis der Teildruck p' des Gases I im Raume V_2 gleich dem Drucke (p') geworden ist, den es noch im Raume V_1 besitzt. Die unveränderliche Temperatur ist durch den Wärmeaustausch mit der gleich warmen Umgebung bedingt¹⁾. Der Endwert des Druckes von Gas I ist also

$$p' = \frac{V_1}{V_1 + V_2} p.$$

Im Raume V_1 sinkt der Druck auf diesen Wert. Im Raume V_2 dagegen, wo p' der Partialdruck des Gases I ist und außerdem das Gas II mit dem Druck p vorhanden ist, steigt der Druck p' auf $p + p'$. Die Scheidewand, die anfänglich unbelastet war, ist nach vollendeter Diffusion mit dem Überdruck $(p + p') - p' = p$ gegen den Raum V_1 hin belastet.

Bei diesem Vorgang wird keine äußere Arbeit geleistet und er ist auch nicht umkehrbar, weil zur Wiederherstellung des Druckes p im Gas I das Volumen $V_1 + V_2$ dieses Gases auf alle Fälle auf V_1 zu vermindern ist, wozu ein Arbeitsaufwand erfordert wird²⁾.

Es kann aber auf dieser Grundlage eine Vorrichtung angegeben werden, bei der die Diffusion unter solchem Arbeitsgewinn verläuft, daß sie umkehrbar wird.

Umkehrbare Vermischung. In einem beiderseits geschlossenen Zylinder Fig. 50 befinden sich zwei Kolben A (links) und B (rechts) auf Kolbenstangen. Die Räume V_1 und V_2 zwischen den Kolben und Zylinderdeckeln in der Stellung, wo sich die Kolben berühren, seien mit zwei chemisch verschiedenen Gasen I und II vom Druck p und der Temperatur T angefüllt. Kolben A sei durchlässig nur für Gas I, Kolben B nur für Gas II. Aus V_1 kann also kein Gas I nach V_2 und aus V_2 kein Gas II nach V_1 gelangen. Dagegen können beide Gase, wenn die Kolben voneinander entfernt werden, in den Raum zwischen den Kolben übertreten, nämlich Gas I durch den halb-

¹⁾ Fehlt dieser, so fällt zunächst im Raume V_1 die Temperatur infolge der adiabatischen Ausdehnung des Gases I.

²⁾ Die Diffusion ist eben nicht „im Gleichgewicht“ verlaufen.

durchlässigen Kolben *A*, Gas II durch den halbdurchlässigen Kolben *B*. In diesem Raum tritt die Vermischung ein.

Wird zunächst ein ganz geringer Zwischenraum zwischen *A* und *B* hergestellt, so entsteht darin von seiten des Gases I der Druck p , von seiten des Gases II ebenfalls und als Summe dieser Teildrücke der Mischungsdruck $2p$. Beide Kolben werden somit in dieser Stellung durch den Überdruck $2p - p = p$ nach links, bzw. rechts gedrückt. Läßt man nun zunächst den Kolben *A*, diesem Überdruck nachgebend, so langsam nach links rücken, daß die Gase I und II Zeit haben, ohne

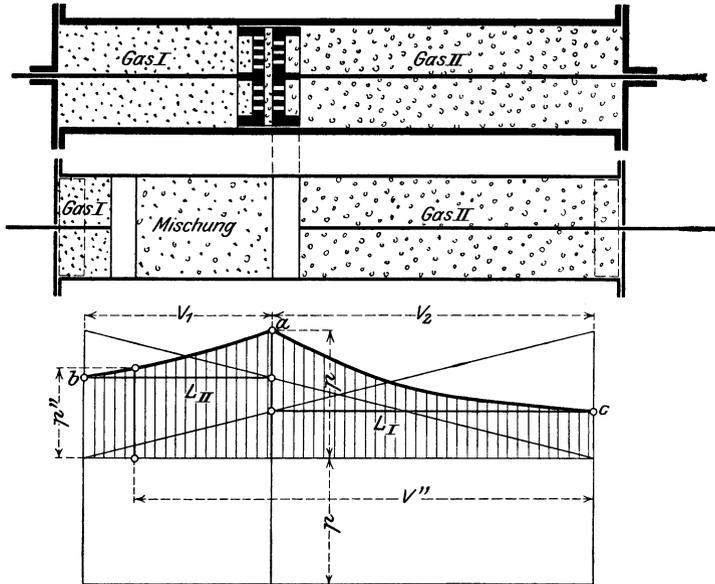


Fig. 50.

nennenswerten Überdruck durch ihre halbdurchlässigen Wände zu diffundieren, so daß also in jedem Augenblick „Diffusionsgleichgewicht“ besteht, so tritt folgendes ein. Der Druck von Gas I bleibt überall unverändert p , während der Druck p'' von Gas II entsprechend der Zunahme seines Gesamtraumes ($V'' = V_2 + \text{Mischungsraum}$) abnimmt, gemäß

$$p'' V'' = p V_2.$$

p'' ist in der beliebigen Kolbenstellung *A'* gleichzeitig der im Sinne der Bewegung auf den Kolben *A* wirkende Überdruck. Der Verlauf von p'' folgt einer gleichseitigen Hyperbel nach Fig. 50 unten links.

Die von p'' im ganzen geleistete, durch die Kolbenstange nach außen übertragene Nutzarbeit ist gleich der unter *ab* liegenden schraffierten Fläche

$$L_{II} = p V_2 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Nun wird auch Kolben B nach rechts bewegt. Im Sinne seiner Bewegung wirkt auf ihn der abnehmende Druck p' des Gases I als Überdruck (Gas II besitzt auf beiden Kolbenseiten den gleichen Druck). Dabei wird, bis der Kolben zum rechten Deckel gelangt, auf die Kolbenstange die Nutzarbeit übertragen

$$L_I = p V_1 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}.$$

Nun stehen beide Kolben in Berührung mit den Deckeln; anstatt der Einzelgase I und II befindet sich im Zylinder die Gas-mischung vom gleichen Druck p , gleicher Temperatur T und gleichem Gesamtraum, wie ursprünglich die getrennten Gase. Der Enddruck p der Mischung setzt sich aus den Teildrücken wie folgt zusammen. Für den Endzustand von Gas I gilt

$$p' \cdot (V_1 + V_2) = p V_1,$$

für den von Gas II

$$p'' \cdot (V_1 + V_2) = p V_2,$$

daher

$$p' = p \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

$$p'' = p \cdot \frac{V_2}{V_1 + V_2},$$

die zusammen p ergeben.

Die gesamte bei der Vermischung gewonnene Nutzarbeit ist

$$L = L_I + L_{II},$$

also

$$L = p V_1 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + p V_2 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \dots \dots (1)$$

Die Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes, d. h. die Entmischung der Gase in dem Sinne, daß am Ende die getrennten Gase mit einem Druck gleich dem Mischungsdruck p und der Mischungstemperatur T vorhanden sind, kann ohne weiteres mit der gleichen Vorrichtung bewirkt werden. Man braucht nur beide Kolben nacheinander ganz langsam in ihre Anfangslagen zurückzuführen. Dabei ist dann an der Kolbenstange von A die Arbeit L_{II} , an der von B die Arbeit L_I aufzuwenden und die ganze Entmischungsarbeit wird durch Gl. 1 mit negativem Vorzeichen dargestellt.

Ist ursprünglich die Gasmischung vom Volumen

$$V_1 + V_2 = V$$

gegeben, mit den Raumbestandteilen

$$v' = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \text{ vom Gase I,}$$

$$v'' = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \text{ vom Gase II,}$$

so kann man Gl. 1 auch schreiben

$$L = -pV \left(v' \ln \frac{1}{v'} + v'' \ln \frac{1}{v''} \right) (1a)$$

Die Entmischungsarbeit, die ebenso groß ist, aber anderes Vorzeichen hat, wird also

$$(L) = pV [v' \ln v' + v'' \ln v''] (2)$$

Die bei der Vermischung von außen zuzuführende, bei der Entmischung zu entziehende Wärme ist

$$Q = AL.$$

Man erkennt hiernach, daß der Vorgang der Vermischung in der oben beschriebenen Art vollkommen umkehrbar ist. Zugleich ist ersichtlich, daß zur Entmischung der Gasmischungen in diesem idealen Falle nicht mehr Arbeit aufzuwenden ist, als zur isothermischen Verdichtung der Mischungsbestandteile vom Teildruck auf den Mischungsdruck nötig wäre.

25. Verwandlung von Wärme in Arbeit ohne Temperaturgefälle. Erweiterung des II. Hauptsatzes für chemische Vorgänge.

Bei der im vorigen Abschnitt behandelten umkehrbaren Vermischung von chemisch verschiedenen Gasen mittels halbdurchlässiger Wände wurde mechanische Arbeit gewonnen, ohne daß sich die Temperatur der arbeitenden Gase oder die der Umgebung änderte, ohne daß ein Überdruck der Gase über den Druck der Umgebung vorhanden war oder ein chemischer Umsatz zwischen den Gasen stattfand. Da sich die innere physikalische und chemische Energie der Gase somit nicht änderte, so kann der Arbeitsgewinn nur aus der Wärme der Umgebung stammen. Die bei der isothermischen Ausdehnung (bis zu den Partialdrücken der Mischung) den Gasen zugeführte Wärmemenge Q wird vollständig in **nutzbare** Arbeit verwandelt.

Diese Tatsache steht in teils scheinbarem, teils wirklichem Widerspruch mit der früheren, gewöhnlichen Fassung des II. Hauptsatzes Bd. I, Abschn. 83, wonach die Verwandlung von Wärme in mechanische Nutzarbeit nur nach Maßgabe des Temperaturgefälles möglich sein soll, also niemals vollständig und bei mangelndem Temperaturgefälle überhaupt nicht. Dieses Carnot-Clausius'sche Prinzip, gegen dessen Gültigkeit nichts einzuwenden ist, solange man nur die Arbeitsfähigkeit der Wärme zufolge ihres Temperaturgefälles im Auge hat, deckt jedoch den Inhalt des II. Hauptsatzes nicht mehr vollständig, sobald bei dem Vorgange der Verwandlung von Wärme

in Arbeit unmittelbare oder mittelbare chemische Einflüsse auftreten.¹⁾ Indem im vorigen Abschnitt die halbdurchlässigen Wände eingeführt wurden, von denen die Moleküle des einen Gases in völlig entgegengesetzter Weise beeinflußt werden, als die des anderen, tritt eine Wirkung in Erscheinung, die dem Carnot-Clausius'schen Prinzip fremd ist. Eine chemische Reaktion zwischen den beiden Gasen findet zwar dabei nicht statt, aber die auslesende Eigenschaft der halbdurchlässigen Wand, vermöge deren die eine Molekülart zurückgehalten, die andere durchgelassen wird, ist als Wechselbeziehung zwischen verschiedenartigen Stoffen wohl mehr chemischer als physikalischer Natur. Man kann sie freilich auch rein mechanisch so erklären wollen, daß die Zwischenräume zwischen den Molekülen der Wand kleiner seien, als die Moleküle des einen, aber größer als die des anderen Gases. Wie dem auch ist, jedenfalls vermittelt die Tatsache der halbdurchlässigen Wände den Übergang zur Thermodynamik der chemischen Zustandsänderungen, soweit der II. Hauptsatz in Frage kommt.

Zu der allgemeinsten Fassung dieses Satzes, der Unmöglichkeit des sog. Perpetuum mobile zweiter Art, steht auch die hier vorliegende Wärmeverwandlung nicht im Gegensatz. Diese ist nämlich an das getrennte Vorhandensein chemisch verschiedener Gase geknüpft. Nur insoweit solche Gase in beliebigen Mengen zur Verfügung stünden, ließe sich die Wärme der Umgebung ohne Temperaturgefälle in unbeschränktem Maße in Arbeit umsetzen, vorausgesetzt, daß die geeigneten halbdurchlässigen Wände zu beschaffen wären.

Aber selbst angenommen, diese Bedingungen wären erfüllt, so wäre trotzdem ein Perpetuum mobile, durch das weiter nichts bewirkt würde als Verwandlung von Wärme in Arbeit ohne sonstige Veränderungen, hierdurch nicht gegeben. Gleichzeitig mit der Arbeitsleistung tritt nämlich eine Vermischung der Arbeitsgase ein, wodurch diese für fernere Arbeitsleistung unbrauchbar werden. In

¹⁾ Die Arbeit eines isothermisch expandierenden gespannten Gases (Druckluftmotor), die auch ganz durch Verwandlung von Wärme der Umgebung ohne Temperaturgefälle entsteht, befindet sich nur in scheinbarem Gegensatz zu dem Carnot-Clausius'schen Prinzip. Das Gas ist nämlich zur Arbeitsleistung nur dadurch befähigt, daß es einen höheren Druck als seine Umgebung besitzt. Diesen Druck besitzt es aber nicht von Anfang aus sich selbst, sondern es muß ihn, gleichgültig zu welcher Zeit, durch künstliche Verdichtung erlangt haben. Dazu war ein mindestens ebenso großer mechanischer Arbeitsaufwand erforderlich. Es handelt sich hier um nichts weiter als eine Aufspeicherung mechanischer Arbeit in dem Gase und der Vorgang ist wesentlich der gleiche, wie bei der Aufspeicherung von Arbeit in einer vollkommen elastischen Feder.

Die Gesamtheit der Vorgänge bei der Herstellung der Druckluft im Kompressor und bei dem Verbrauch der Druckluft im Motor bildet einfach einen im Prinzip umkehrbaren, isothermischen Kreisprozeß, bei welchem im ganzen Wärme weder verbraucht noch erzeugt wird. Auch Arbeit wird weder verbraucht noch erzeugt, sondern nur übertragen.

dem Maße, als Arbeit gewonnen wird, wird nicht allein Wärme, sondern auch Betriebsgas verbraucht, nicht anders als bei den gewöhnlichen Methoden der Arbeitsgewinnung. Allerdings ist es zweckmäßig, dem Begriff des Perpetuum mobile zweiter Art eine solche Fassung zu geben, daß dieses neben dem Carnot-Clausius'schen Prinzip auch den Fall der isothermischen Wärmeverwandlung im obigen Sinne umfaßt.¹⁾

Aus einem vorhandenen Wärmeverrat (Wärmebehälter) mechanische Nutzarbeit zu gewinnen ist nur möglich,

1) wenn noch ein zweiter Wärmebehälter von tieferer Temperatur vorhanden ist, oder

2) wenn, bei fehlendem Temperaturgefälle, ein Vorrat geeigneter Betriebsstoffe vorhanden ist, die laufend in dem Maße verbraucht (d. h. zur weiteren Arbeitsleistung unbrauchbar) werden, als Arbeit gewonnen wird.

Die erste Bedingung enthält das Carnotsche Prinzip, die zweite das Prinzip der Wärmeverwandlung ohne Temperaturgefälle mittels chemisch verschiedener Stoffe und halbdurchlässiger Wände.

Denkt man sich den Wärmeverrat unbeschränkt groß, wie den unserer Umgebung, so würde die Maschine, die, ohne eine der beiden Bedingungen zu erfüllen, fortlaufend Wärme verbrauchen und Arbeit leisten würde, ein Perpetuum mobile zweiter Art sein.

26. Änderung der Entropie bei der Vermischung von zwei oder mehr Gasen.

Läßt man zwei getrennte Gase sich einmal in gewöhnlicher Weise, dann auf umkehrbarem Wege nach Abschn. 24 vermischen, so erhält man beide Male die gleiche Änderung der Entropie; denn diese ist eine reine Zustandsgröße sowohl für den getrennten Zustand der Gase als auch für die Gasmischung. Daher muß auch der Unterschied ihrer Werte in beiden Zuständen, d. h. die Änderung der Entropie bei der Vermischung einen bestimmten, von dem Verlauf des Mischungsvorgangs unabhängigen Wert besitzen. Dieser Wert kann aber nur mit Hilfe des umkehrbaren Vorgangs berechnet werden, da nur für diesen die Gleichung der Entropieänderung Geltung besitzt,

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}.$$

In unserem Falle ist nun $T = \text{konst.}$, daher

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \dots \dots \dots (1)$$

mit Q als gesamt von außen zugeführter Wärme.

¹⁾ Die von M. Planck gegebene Fassung lautet: „Es ist unmöglich eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.“

Nach Abschn. 24 ist

$$Q = Ap \cdot V_1 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + ApV_2 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

oder mit

$$pV_1 = G_1 R_1 T, \quad pV_2 = G_2 R_2 T$$

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{1}{v'}, \quad \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{1}{v''}$$

$$Q = AG_1 R_1 T \ln \frac{1}{v'} + AG_2 R_2 T \ln \frac{1}{v''},$$

daher mit Gl. 1.

$$\Delta S = G_1 \cdot AR_1 \ln \frac{1}{v'} + G_2 \cdot AR_2 \ln \frac{1}{v''} \dots \dots \dots (2)$$

In anderer Form erhält man mit

$$pV_1 = p \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot (V_1 + V_2) = p \cdot v' \cdot V$$

$$pV_2 = p \cdot v'' \cdot V$$

$$\Delta S = \frac{ApV}{T} \cdot \left[v' \ln \frac{1}{v'} + v'' \ln \frac{1}{v''} \right] \dots \dots \dots (3)$$

Nun ist in Gl. 2 der Ausdruck

$$AR_1 \ln \frac{1}{v'} = AR_1 \cdot \ln \frac{p}{p'}$$

nach Bd. I Abschn. 29 die Entropieänderung der Gewichtseinheit eines Gases, wenn es sich von p bis p' isothermisch in umkehrbarer Weise (oder unter Leistung „maximaler Arbeit“) ausdehnt. Der erste Summand in Gl. 2 ist somit die Entropiezunahme von G_1 kg, also der ganzen beteiligten Masse des Gases I. Ebenso ist der zweite Summand die Entropiezunahme der ganzen Gasmenge II.

Man kann daher Gl. 2 wie folgt aussprechen:

Die Entropieänderung bei der Vermischung zweier Gase von ursprünglich gleichem Druck und gleicher Temperatur ist gleich der Summe der Entropieänderungen der Einzelgase, wenn diese sich isothermisch und umkehrbar bis auf ihre Partialdrücke in der Mischung ausdehnen würden.

Denkt man sich umgekehrt die Gasmischung als ursprünglich gegeben, so läßt sich über ihre Entropie folgendes aussagen. Entmischt man die Gase nach dem Verfahren unter Abschn. 24, wobei die getrennten Gase den gleichen Druck erlangen wie vorher die Mischung, so nimmt die Entropie um den Wert ΔS nach Gl. 3 (identisch mit Gl. 2) ab. Läßt man sie darauf einzeln sich unter Arbeitsleistung isothermisch bis auf ihre ursprünglichen Partialdrücke ausdehnen, so nimmt die Entropie wieder um den gleichen Betrag zu.

Durch den Entmischungsvorgang ändert sich also die Entropie gar nicht, wenn man die entmischten Gase auf Drücke gleich ihren früheren Partialdrücken gebracht denkt. Die Entropie vor der Entmischung, d. h. die Entropie des Gasgemenges, ist somit gleich der Entropie nach der Entmischung. Da nach der Entmischung zwei Einzelgase vorliegen, deren Gesamtentropie gleich der Summe ihrer Entropiewerte ist, so kann man aussprechen:

Die Entropie einer Gasmischung ist gleich der Summe der Entropien der Mischungsbestandteile, wenn jeder einzelne Bestandteil bei dem Druck (Partialdruck) betrachtet wird, den er in der Mischung besitzt. (Satz von Gibbs.)

Es ist leicht einzusehen, daß dieser Satz für Gasmischungen von beliebig vielen Bestandteilen gilt.

Die Sätze gestatten eine für chemische Zustandsänderungen sehr wichtige Anwendung.

Denkt man sich nämlich, es verschwinden oder es entstehen in einer Gasmischung von sehr großer Masse kleine Mengen eines oder mehrerer Bestandteile infolge chemischer Verbindung von Bruchteilen der Masse, so ändern sich die Partialdrücke nur verschwindend wenig und ebenso die Volumenbruchteile v' , v'' . Man kann dann in Gl. 2 die Werte $\ln 1/v'$ und $\ln 1/v''$ als unveränderlich annehmen und die Entropie der ganzen Masse ändert sich einfach um die Beträge $(\Delta G_1) \Delta R_1 \ln 1/v'$ usw., d. h. sie vermindert sich um die Entropiebeträge der verschwundenen und sie vermehrt sich um diejenigen der neu gebildeten Massen.

Mit Hilfe dieses Satzes ergibt sich eine sehr elegante Lösung des Problems des chemischen Gleichgewichts. Wir werden jedoch im Folgenden den anschaulicheren Weg einschlagen, auf dem die Verbindung mit den einfachen ursprünglichen Begriffen gewahrt bleibt. Gerade für die schwer vorstellbaren chemischen Zustandsänderungen empfiehlt sich diese Methode, die auch von den experimentellen Forschern bevorzugt wird, mehr als die Verwendung des Entropiebegriffes.¹⁾

27. Maximale Arbeit isothermischer chemischer Reaktionen.

Die mechanische Nutzarbeit, die bei irgend einer chemischen Zustandsänderung (Reaktion) gewonnen wird, kann beim gleichen Endergebnis des Prozesses sehr verschiedene Werte besitzen. Verbrennt man z. B. Kohlenoxydgas mit Sauerstoff in einem unausdehnbaren Gefäß und läßt das Verbrennungsprodukt dann sich abkühlen, so wird gar keine Arbeit, sondern nur Wärme gewonnen; verläuft der gleiche Vorgang bei durchweg konstantem Druck, so hat das

¹⁾ Ganz anders ist die Sachlage bei den physikalischen, d. h. rein thermischen Zustandsänderungen, da diese in den seltensten Fällen isothermisch verlaufen. Hier ist der Gebrauch des Entropiebegriffes ebenso unentbehrlich, als er bei rein chemischen isoth. Änderungen entbehrlich ist.

Gas, nachdem es bis auf die Anfangstemperatur abgekühlt ist, nicht nur keine Arbeit nach außen abgegeben, sondern wegen der Raumverminderung bei der Reaktion sogar Arbeit von außen aufgenommen. Läßt man aber dasselbe Gasgemisch in einer Gasmaschine verbrennen und den Gasmaschinenprozeß durchlaufen (wobei man es sich, um bei dem isothermischen Vorgang zu bleiben, am Ende bis auf die Anfangstemperatur abgekühlt denken kann), so wird eine Arbeitsmenge gewonnen, die bis zu 30 v. H. der Verbrennungswärme betragen kann. Es ist nun von größtem Interesse zu wissen, wie der Vorgang zu leiten wäre, damit die denkbar größte Arbeit gewonnen würde, die sogenannte „maximale Arbeit des (isothermischen) chemischen Prozesses“; und ferner, wie groß diese Arbeit L_{max} wäre.

Bei der in Abschn. 24 behandelten isothermischen Zustandsänderung der Gasvermischung wird gar keine mechanische Arbeit gewonnen, wenn die Vermischung in der gewöhnlichen Weise erfolgt, dagegen ein maximaler Arbeitsbetrag, wenn der Vorgang umkehrbar, wie dort gezeigt, geleitet wird. Dies ist nur ein besonderer Fall eines allgemein gültigen Gesetzes.

Die größtmögliche Nutzarbeit wird bei einem isothermischen Prozeß mit bestimmtem Endergebnis dann gewonnen, wenn der Prozeß in allen seinen Teilen umkehrbar verläuft. Alle umkehrbaren isothermischen Verfahren ergeben den gleichen Wert der Arbeit.

Würde es nämlich umkehrbare Prozesse geben, die Arbeiten $L < L_{max}$ lieferten, so würde sich folgender Widerspruch mit dem II. Hauptsatz ergeben. Man könnte die Körper einen Kreisprozeß mit Rückkehr zum Anfangszustand beschreiben lassen, derart, daß auf dem nach dem 1. Verfahren zurückgelegten Hinweg ab (z. B. Verbrennung) die Arbeit L_{max} gewonnen, dagegen auf dem nach dem 2. Verfahren beschriebenen Rückweg ba (z. B. Dissoziation) die Arbeit L aufgewendet würde. Dann würde bei einem vollständigen Kreisprozeß die Arbeit $L_{max} - L$ gewonnen. Diese Arbeit könnte aus der Wärme der Umgebung stammen, wogegen nichts einzuwenden wäre; aber sie würde geleistet, ohne daß in den Arbeitskörpern (z. B. Wasserstoff-Sauerstoffgemisch) irgend eine Veränderung zurückbliebe, da diese am Ende des Kreisprozesses wieder im Anfangszustand (a) wären. Dies widerspricht aber dem II. Hauptsatz in der Fassung nach Abschn. 25.

Daher gibt es für eine isothermische Reaktion mit bestimmtem Endergebnis keinen umkehrbaren Vorgang, der einen kleineren Gewinn an mechanischer Arbeit leistet, als irgend ein anderer. Jedes nicht umkehrbare Verfahren liefert dagegen einen kleineren Arbeitsgewinn als L_{max} , bis herab zu Null und u. U. noch weniger.

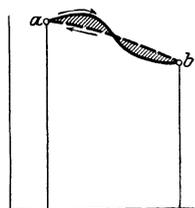


Fig. 51.

Die maximale Arbeit der chemischen Reaktionen wird im Folgenden stets im Wärmemaß ausgedrückt und mit \mathfrak{A} bezeichnet werden.

$$\mathfrak{A} = A \cdot L_{max} = \frac{1}{427} L_{max}.$$

Es ist eine Hauptaufgabe der chemischen Thermodynamik, den Wert der maximalen Arbeit für die verschiedensten Reaktionen zu ermitteln. Dabei wird von den halbdurchlässigen Wänden in ganz ähnlicher Weise Gebrauch gemacht, wie in Abschn. 24 bei der umkehrbaren Gasvermischung (Abschn. 31).

Die Größe \mathfrak{A} ist übrigens eine reine Zustandsgröße, wie p , v , T , J , U , S , da sie nicht abhängig ist von dem (umkehrbaren) Wege, auf dem der Körper bei Leistung dieser Arbeit aus seinem Anfangs- in seinen Endzustand übergeht. Sie ist vollständig bestimmt (für eine gegebene Reaktion), wenn die Temperatur und der Druck (oder das Volumen) gegeben sind. Es gilt

$$\mathfrak{A} = f(p, T)$$

oder

$$\mathfrak{A} = f_1(v, T).$$

Die allgemeinen Differentialbeziehungen, die in Abschn. 5 abgeleitet wurden, gelten demnach auch für \mathfrak{A} . Es ist jedoch nicht nötig, von ihnen Gebrauch zu machen.

28. GröÙte Arbeitsfähigkeit der Wärme beim Temperaturfall. Änderung der maximalen Arbeit isothermischer Reaktionen mit der Temperatur. Allgemeiner mathematischer Ausdruck des II. Hauptsatzes für isothermisch-chemische Reaktionen.

Die Frage nach der größtmöglichen Arbeit L , die mit einer Wärmemenge Q_1 geleistet werden kann, wenn ihre Temperatur von T_1 auf T_2 sinkt, wurde bereits in Bd. I, Abschn. 86 behandelt (Carnotscher Kreisprozeß). Sie bildete die Grundlage für die Aufstellung des II. Hauptsatzes.

Man erhielt

$$L = \frac{Q_1}{A} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Dabei war Voraussetzung, daß die Wärme Q_1 bei der unveränderlichen Temperatur T_1 zugeleitet (d. h. aus einem sehr großen Wärmeverrat bezogen) wurde und die Wärmeableitung bei der unveränderlichen Temperatur T_2 erfolgte. Der Temperaturfall im Arbeitskörper mußte durch adiabatische Ausdehnung bewirkt werden. Es ergab sich, daß der größte Arbeitsgewinn unabhängig ist von der Art des arbeitenden Körpers. Jedoch war damals keine Rede davon, daß in diesen Körpern (Gasen, Dämpfen, Flüssigkeiten) während des Kreisprozesses auch chemische Veränderungen eintreten könnten. Davon mußte schon deshalb abgesehen werden, weil diese Reaktionen, wie die physikalischen Zustandsänderungen im Carnot-Prozeß, umkehrbar angenommen werden müßten und die Frage nach der thermodynamischen Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen einer Behandlung für sich bedarf. Die Gültigkeit des Carnot-Clausiuschen Prinzips ist daher im I. Bd. lediglich für Zustandsänderungen physikalischer Art bewiesen. Die Annahme, daß dieses Prinzip auch noch richtig ist, wenn umkehrbare chemische Reaktionen beteiligt sind, ist

allerdings naheliegend und unter der Voraussetzung der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art auch notwendig. Aber sie ist ohne Bedeutung für die Anwendung, solange die Möglichkeit und Realität umkehrbarer chemischer Zustandsänderungen nicht bewiesen ist. In Wirklichkeit, z. B. im Kraftmaschinenbetrieb, liegen die Verhältnisse so, daß gerade das Auftreten chemischer Reaktion innerhalb des Arbeitsprozesses stets in nicht umkehrbarer Weise erfolgt und daher nicht mit demjenigen maximalen Arbeitsgewinn verbunden sein kann, der einer gleichen, aber umkehrbaren chemischen Reaktion entsprechen würde. Es wird später gezeigt (Abschn. 41—46), daß die maximale Arbeit chemischer Reaktionen sich oft, z. B. bei der Verbrennung des Kohlenstoffes, fast gar nicht vom Heizwert unterscheidet. Dann ist aber der naturgesetzlich mögliche Höchstwert der mechanischen Ausnutzung chemischer Energie viel höher als derjenige, den man selbst bei sehr hohen, durch nicht umkehrbare chemische Reaktionen bewirkten Temperaturen nach dem physikalischen Carnot-Prozeß oder einem anderen Prozeß höchstens zu erwarten hat.

Es ist daher notwendig, die Arbeitsleistung der Wärme beim Temperaturfall unter Beteiligung chemischer Vorgänge für sich zu behandeln und zwar derart, daß Änderungen des physikalischen Zustandes, sofern sie nicht ganz vermieden werden können, auf das einfachste beschränkt bleiben. Nur so können auch die Bedingungen der Verwendbarkeit der chemischen Energie in mechanische Arbeit klarer hervortreten.

Zu diesem Zweck kann die in Abschn. 24 behandelte umkehrbare Vermischung zweier chemisch verschiedener Gase verwendet werden. Im Verlaufe der Vermischung wird den Gasen die Wärmemenge Q_1 aus einem sehr großen Wärmebehälter von der Temperatur T zugeführt. Dabei ändert sich der Druck der Gase durch isothermische Ausdehnung längs den gleichseitigen Hyperbeln $0-1$ und $0-1'$, Fig. 52. Die von den Gasen geleisteten Arbeiten sind die in Fig. 50 Abschn. 24 schraffierten Flächen unter $0-1$ und $0-1'$, zusammen gleich der maximalen Arbeit \mathcal{A} des Vorgangs. In den Zustands-

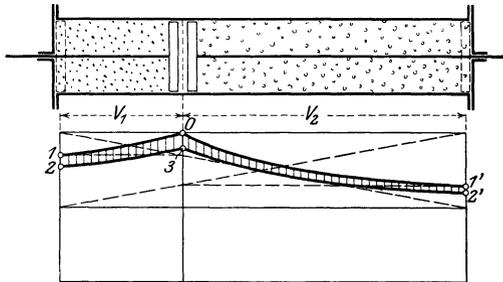


Fig. 52.

punkten 1 und 1' liegt statt der Einzelgase die Gasmischung vom gleichen Druck p und vom Volumen $V = V_1 + V_2$ vor. Wir führen nun diese Gasmischung in den ursprünglichen Zustand (0) der getrennten Gase vom Drucke p nicht durch direkte Entmischung zurück, sondern auf folgendem Wege. Bevor die Entmischung beginnt, kühlen wir die Gasmischung bei unverändertem Volumen um dT ab. Alsdann entmischen wir mittels der halbdurchlässigen Kolben ohne Temperaturänderung und erwärmen zuletzt beide Gase unter ihrem unveränderlichen Endvolumen (V_1 und V_2) um dT .

Auf diese Weise wird ein in allen seinen Teilen umkehrbarer Kreisprozeß beschrieben, für dessen Verlauf die chemische Verschiedenheit der Gase eine Grundbedingung ist. Der umkehrbare Mischungs- und Entmischungsvorgang bildet übrigens auch später die Grundlage für die Verwirklichung thermodynamisch umkehrbarer chemischer Reaktionen (Abschn. 31).

Die Wärme- und Arbeitsverhältnisse sind nun folgende:

Die bei der Abkühlung um dT der Gasmischung entzogene Wärmemenge ist $Gc_v dT$, die bei der späteren Erwärmung um dT den Einzelgasen wieder zugeführten Wärmemengen sind $G_1 c_{v_1} dT$ und $G_2 c_{v_2} dT$. Da nun für Gase die spezifischen Wärmen vom Druck unabhängig sind, so gilt nach Abschn. 16, Bd. I.

$$Gc_v = G_1 c_{v_1} + G_2 c_{v_2}.$$

Die im ganzen bei der Abkühlung und Erwärmung um dT den Gasen zugeführten Wärmemengen sind daher gleich null und scheiden aus der Rechnung aus.

Die bei der Vermischung auf den Wegen 0—1 und 0—1' den Gasen zugeführte Wärme sei Q_1 , die bei der Entmischung auf den Wegen 2—3 und 2'—3 im ganzen entzogene und nach einem Wärmebehälter von der Temperatur $T-dT$ abzuleitende Wärme sei Q_2 . Dann ist also den Gasen während des Kreisprozesses die Wärme

$$Q_1 - Q_2 = \Delta Q$$

zugeführt worden. Da diese Wärme am Ende des Kreisprozesses nicht mehr in den Gasen enthalten ist, so kann sie nur in Arbeit verwandelt sein.

Nun wird nach Abschn. 24, Gl. 1a, bei der Vermischung die Arbeit geleistet (im Wärmemaß)

$$AL_1 = \mathfrak{A}_1 = -ApV \cdot \left[v' \ln \frac{1}{v'} + v'' \ln \frac{1}{v''} \right]$$

oder mit

$$pV = GRT$$

$$\mathfrak{A}_1 = -AGR \left[v' \ln \frac{1}{v'} + v'' \ln \frac{1}{v''} \right] \cdot T.$$

Während der Entmischung sind die Größen G , R , v' , v'' die gleichen wie bei der Vermischung, da die vorangegangene Abkühlung um dT bei konstantem Volumen erfolgte. Daher ist die zur Entmischung aufzuwendende Arbeit

$$\mathfrak{A}_2 = -AGR \left[v' \ln \frac{1}{v'} + v'' \ln \frac{1}{v''} \right] \cdot [T - dT].$$

Der Arbeitsgewinn infolge des Kreisprozesses ist also

$$\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2 = d\mathfrak{A} = -AGR \left[v' \ln \frac{1}{v'} + v'' \ln \frac{1}{v''} \right] \cdot dT. \quad (1)$$

Die den Gasen bei dem Kreisprozeß aus dem Wärmebehälter von der Temperatur T zugeleitete Wärme ist

$$Q_1 = AL_1 = \mathfrak{A}_1,$$

also

$$Q_1 = -AGR \left[v' \ln \frac{1}{v'} + v'' \ln \frac{1}{v''} \right] \cdot T. \quad (2)$$

Von dieser Wärme wird also im Kreisprozeß in mechanische Arbeit verwandelt der Bruchteil

$$\frac{d\mathfrak{A}}{Q_1} = \frac{A G R \left[v' \ln \frac{1}{v'} + v'' \ln \frac{1}{v''} \right] \cdot dT}{A G R \left[v' \ln \frac{1}{v'} + v'' \ln \frac{1}{v''} \right] \cdot T}$$

oder

$$d\mathfrak{A} = Q_1 \cdot \frac{dT}{T} \dots \dots \dots (3)$$

oder

$$d\mathfrak{A} = Q \cdot \frac{dT}{T} \dots \dots \dots (4)$$

wenn man den Index 1 bei Q wegläßt.

Diese Nutzarbeit wird geleistet, wenn die Wärmemenge Q aus dem Wärmebehälter mit der Temperatur T entnommen und mittels des obigen Kreisprozesses nach dem Wärmebehälter mit der um dT tieferen Temperatur befördert wird.

Dieses Ergebnis behält nun seine Richtigkeit für jeden anderen, umkehrbaren Kreisprozeß, bei dem die gleiche Wärmemenge Q das gleiche Temperaturgefälle dT zurücklegt. Würde nämlich mit Hilfe irgend eines anderen Prozesses, bei dem auch chemische Reaktionen zwischen den Körpern stattfinden könnten, etwa eine kleinere Arbeit $d\mathfrak{A}' < d\mathfrak{A}$ gewonnen, so ergäbe sich ein Widerspruch mit dem II. Hauptsatz, wie folgt.

Bei einem motorischen Kreisprozeß der ersten Art würde die Arbeit $d\mathfrak{A} = dQ$ gewonnen und die Wärmemenge $Q - d\mathfrak{A}$ in den kälteren Behälter gefördert.

Bei einem motorischen Prozeß der zweiten Art würde die Arbeit $d\mathfrak{A}' = dQ'$ gewonnen und die Wärmemenge $Q - d\mathfrak{A}'$ in den kälteren Behälter gefördert. Dagegen könnte mit einem rückläufigen Prozeß (Kälteprozeß) der gleichen Art die Wärme $Q - d\mathfrak{A}'$ dem kälteren Behälter entnommen und zusammen mit der für den Prozeß aufzuwendenden Arbeit $d\mathfrak{A}'$, die in Wärme verwandelt wird, in den oberen Behälter befördert werden. Im ganzen würde also dieser Behälter bei dem Kälteprozeß den Wärmezuwachs $Q - d\mathfrak{A}' + d\mathfrak{A}' = Q$ erfahren.

Führt man nun zuerst den motorischen Prozeß nach der alten Art aus und darauf den Kälteprozeß nach der neuen Art, so entnimmt man dem oberen Behälter im ganzen die Wärme $Q - Q = 0$ und dem unteren Behälter die Wärme $Q - d\mathfrak{A}' - (Q - d\mathfrak{A}) = d\mathfrak{A} - d\mathfrak{A}'$. Ferner gewinnt man im ganzen die Arbeit $d\mathfrak{A} - d\mathfrak{A}'$.

Dieses Verfahren würde also ermöglichen, fortdauernd ohne irgendwelche sonstigen Veränderungen Wärme aus dem unteren Wärmebehälter in mechanische Arbeit umzusetzen. Dies widerspricht zwar nicht dem I., aber dem II. Hauptsatz. Daher gilt Gl. 4 für jeden beliebigen Kreisprozeß, wenn er nur umkehrbar verläuft.

Ein Carnotscher Kreisprozeß z. B. würde von der zugeführten Wärme Q bei einem sehr kleinen Temperaturgefälle $T_1 - T_2 = dT$ den Bruchteil

$$A dL = Q \cdot \frac{dT}{T}$$

in Nutzarbeit verwandeln, also ebensoviel wie der obige Mischungs- und Entmischungsprozeß.

Gl. 4 oben kann als der allgemeine mathematische Ausdruck des II. Hauptsatzes für isothermische chemische Reaktionen betrachtet werden.

Beziehung zwischen der maximalen Arbeit \mathfrak{A} und der Entropie S .

Nach Abschn. 26 nimmt die Entropie bei der umkehrbaren isothermischen Vermischung zu um

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}.$$

Andererseits ist nach Gl. 4 auch

$$\frac{Q}{T} = \frac{d\mathfrak{A}}{dT}.$$

Daher gilt

$$S_2 - S_1 = \frac{d\mathfrak{A}}{dT},$$

oder wenn man die Entropie im Anfangszustand $S_1 = 0$ setzt und im Endzustand mit S bezeichnet

$$S = \frac{d\mathfrak{A}}{dT}.$$

Nimmt also, wie nach Gl. 4 im Falle des Vermischungsvorgangs, die maximale Arbeit ab ($d\mathfrak{A}$ negativ), wenn der Prozeß bei niedrigerer Temperatur durchgeführt wird (dT negativ), so ist $d\mathfrak{A}/dT$ positiv, d. h., die Entropie nimmt bei dem Vermischungsvorgang zu, wie auch in Abschn. 26 gezeigt.

Bemerkung. Man kann $d\mathfrak{A}$ in Gl. 4 als den Arbeitsgewinn (also als eine positive Größe) auffassen, den der Kreisprozeß liefert, wenn die untere Temperatur um dT tiefer ist als die obere. Soll dann dT , wie sonst üblich, eine Temperaturänderung bedeuten, nicht speziell eine Temperatursenkung, so müßte geschrieben werden

$$d\mathfrak{A} = -Q \cdot \frac{dT}{T},$$

damit bei negativem dT ein positiver Wert der Arbeit herauskommt.

Andererseits kann $d\mathfrak{A}$ auch, wie stets im Folgenden, als die Änderung der maximalen Arbeit aufgefaßt werden, wenn die Zustandsänderung (Vermischung, chemische Reaktion) bei einer um dT von T verschiedenen Temperatur abläuft. Dann muß dT , wenn es eine Temperaturabnahme bezeichnen soll, negativ eingeführt werden. Auch $d\mathfrak{A}$ ergibt sich dann nach Gl. 4, wie es bei dem Mischvorgang sein muß, negativ.

abnahme U der reagierenden Körper ist unabhängig davon, ob die Reaktion umkehrbar verläuft oder nicht. Den Wert von U in Gl. 3 kann man daher aus einem gewöhnlichen Reaktionsverlauf mit gleichem Endergebnis ermitteln. Nach Gl. 1 wird

$$U = AL - Q.$$

Läßt man die Reaktion bei konstantem Volumen (z. B. in der Bombe) verlaufen, so wird $AL = 0$ und $-Q$ identisch mit der Wärmetönung W_v (Abschn. 20), daher

$$U = W_v.$$

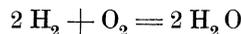
Damit wird aus Gl. 3

$$\mathfrak{A} - W_v = T \cdot \left(\frac{dA}{dT} \right)_v \cdot \dots \cdot \dots \quad (4)$$

Anwendungen vgl. Abschn. 34 bis 39.

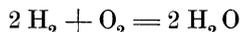
30. Begriff des chemischen Gleichgewichts.

In einer Gasmischung, die aus zwei reaktionsfähigen Gasen zusammengesetzt ist, herrscht bei allen Temperaturen und Drücken die Neigung zur chemischen Verbindung der Bestandteile. Besteht die Mischung z. B. aus Wasserstoff und Sauerstoff, so verläuft allerdings die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur so langsam, daß die Bildung von Wasserdampf nach der Gleichung



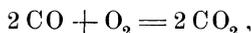
nicht nachweisbar ist. Bei höheren Temperaturen wird jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich größer. Wenn die Temperatur so hoch gewählt wird, daß die in der Zeiteinheit entwickelte Reaktionswärme größer ist, als der in der gleichen Zeit stattfindende Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung, so erhitzt sich die Mischung allmählich von selbst, wodurch die Reaktion bedeutend beschleunigt wird, so daß sie schließlich einen fast plötzlichen, explosiven Verlauf nehmen kann. Starke örtliche Erhitzung hat wie bekannt den gleichen Erfolg. Läßt man nun nach beendeter Reaktion, z. B. nach einer Knallgasverbrennung, das Endprodukt sich abkühlen, so erhält man nur einen einzigen Stoff, im obigen Falle Wasserdampf oder flüssiges Wasser. War einer der Reaktionsteilnehmer im Überschuß über die äquivalenten Mengen vorhanden, so erscheint im Endprodukt auch dieser Überschuß. Die Reaktion ist in diesen Fällen eine vollständige, da sie bis zum Verschwinden beider ursprünglichen Stoffe oder des einen derselben geführt hat.

Läßt man jedoch die Knallgasverbrennung



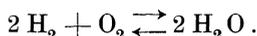
von Anfang an bei hoher Temperatur vor sich gehen, indem man die Mischung oder die Einzelstoffe vorher erhitzt und untersucht dann die Beschaffenheit des Reaktionsgemisches nach vollendeter

Reaktion im heißen Zustand,¹⁾ so zeigt sich, daß in dem Gemisch alle drei Bestandteile, also Wasserdampf, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind. — Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Kohlenoxyd-Verbrennung

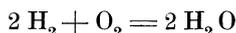


die bei Temperaturen von etwa 1700° an merkbar unvollständig bleibt.

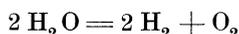
Erhitzt man umgekehrt ein mehratomiges, zusammengesetztes Gas wie CO₂ oder H₂O bis über etwa 2000°, so läßt sich experimentell nachweisen, daß eine teilweise Zersetzung in CO und O₂, bzw. in H₂ und O₂ stattfindet und die Gemische bei solchen Temperaturen die drei Bestandteile CO, O₂ und CO₂, bzw. H₂, O₂ und H₂O enthalten. Man kann so entweder von den Anfangsstoffen oder den Endstoffen der Reaktion ausgehend zu Reaktionsgemischen von gleicher Zusammensetzung gelangen. Wenn sich dann bei einer bestimmten angenommenen Temperatur die Zusammensetzung des Gemisches nicht mehr ändert, so sagt man, dieses befinde sich im chemischen Gleichgewicht. Erklärt wird dieser Gleichgewichtszustand damit, daß dem Bestreben der Ausgangsstoffe, eine Verbindung einzugehen, ein gleich wirksames Bestreben der Reaktionsprodukte zum Zerfall entgegensteht. Im Gleichgewicht bilden sich dann in gleichen Zeiten ebensoviel neue Reaktionsprodukte, als schon vorhandene wieder zerfallen. Formelmäßig bringt man dies durch folgende Schreibweise zum Ausdruck



Der obere Pfeil zeigt die Wasserbildung an (die Reaktion verläuft im Sinne „von links nach rechts“), der untere Pfeil die Dissoziation des schon gebildeten Wasserdampfs (die Reaktion verläuft „von rechts nach links“). Diese Schreibweise enthält also beide Reaktionen

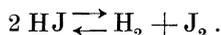


die Wasserstoffverbrennung, und



die Wasserdampfdissoziation, und deutet an, daß ebensoviel Wasserdampf gebildet wie zersetzt wird.

Die Temperaturen, bei denen im Reaktionsgleichgewicht merkbare Mengen der Ausgangsstoffe vorhanden sind, liegen in den obigen Beispielen der Wasserdampf- und Kohlensäurebildung sehr hoch. Sie können aber bei anderen Gasreaktionen bedeutend tiefer sein. Im Jodwasserstoff HJ befindet sich schon bei 440° etwa ein Viertel des Wasserstoffs im freien Zustande,



¹⁾ Praktisch ist dies zumeist nicht möglich. Es gelingt aber u. U. durch plötzliche Abkühlung den Zustand des heißen Produktes auch im kalten Gase festzuhalten, oder wie man sagt, die Reaktion einfrieren zu lassen.

Beim Stickstoffdioxid N_2O_4 besteht im Gleichgewicht schon bei 50° und 0,7 at Druck nur noch die Hälfte aus N_2O_4 , der Rest aus NO_2 gemäß



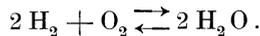
Würde man bei unveränderter Temperatur und gleichem Druck eines der Zerfallsprodukte, z. B. H_2 aus dem Jodwasserstoff entfernen, so würde sich aus dem vorhandenen HJ sofort neuer Wasserstoff und Jod bilden.

Man erkennt daraus, daß das Zustandekommen chemischer Reaktionen durch die physikalischen Bedingungen, d. h. Temperatur, Druck und Volumen, u. U. sehr bedeutend beeinflusst wird. Um die genaue Ermittlung dieser Abhängigkeit auf Grund der thermodynamischen Gesetze handelt es sich im Folgenden. Insbesondere werden die chemischen Gleichgewichtszustände technischer Gasreaktionen zu untersuchen sein.

Die wesentlichsten Grundlagen werden durch die beiden Hauptsätze geliefert. Eine sehr bedeutende Förderung und grundsätzlich endgültige Lösung hat das Problem durch das neue Wärmethorem von Nernst gefunden. (Abschn. 38, 39.)

31. Gleichgewichtsbedingung für Gasreaktionen bei konstanter Temperatur. Gleichgewichtskonstante. Reaktionsisotherme. Maximale Arbeit (Wasserdampfreaktion).

Den Betrachtungen muß zunächst der Deutlichkeit wegen ein Sonderfall zugrunde gelegt werden. Wir wählen die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserdampf und ihre Umkehrung, die Dissoziation des Wasserdampfs



Bei hinreichend hoher Temperatur bleiben bei der Verbrennung gewisse Mengen von freiem Wasserstoff und Sauerstoff neben dem Verbrennungsprodukt im Gleichgewicht mit diesem zurück. Bei der Dissoziation bilden sich gewisse Mengen von H_2 und O_2 , die im Wasserdampf verharren, solange die Temperatur unverändert bleibt. Wir denken uns am besten ursprünglich äquivalente Mengen von H_2 und O_2 gegeben, also auf je 2 Mol. Wasserstoff 1 Mol. Sauerstoff. In dem im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsgemisch befinden sich dann neben dem Wasserdampf jedenfalls äquivalente Mengen von H_2 und O_2 , da bei der H_2O -Bildung äquivalente Mengen dieser Stoffe verschwinden. Bei der Dissoziation stehen ohnehin die Mengen von H_2 und O_2 im Raumverhältnis 2:1.

Es handelt sich nun darum, ein Verfahren zu finden, mittels dessen die Verbrennung thermodynamisch umkehrbar geleitet werden kann. Der rückläufige Vorgang ist dann die umkehrbare Dissoziation. Dieses umkehrbare Verfahren, bei dem halbdurchlässige Wände

(Abschn. 24) benützt werden, ist von van t'Hoff angegeben worden und besteht in Folgendem.

Es sei eine große Menge des bei der Temperatur T und beim Drucke p im Gleichgewicht befindlichen Gemenges von H_2 , O_2 und H_2O gegeben (also in der richtigen, vorläufig unbekanntem Zusammensetzung). Diese Mischung sei in einem entsprechend großen Gefäß I mit festen Wänden eingeschlossen. Die unbekanntem Teildrücke der Mischungsbestandteile seien p_{H_2} , p_{O_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, daher

$$p = p_{\text{H}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Das Gefäß samt Inhalt soll von außen her bei der konstanten Temperatur T erhalten werden, so daß alle Vorgänge im Innern sich bei dieser Temperatur abspielen können. Außerdem wird die Bedingung gestellt, daß der Gesamtdruck, also auch die Teildrücke im Inneren unveränderlich gleich p seien. In diesem Gefäß läßt man nun die Verbrennung von H_2 mit O_2 sich abspielen und zwar in folgender Weise. Man denkt sich die Wasserstoff- und Sauerstoffmengen, die man zur Verbrennung ins Innere befördern will, mit der Temperatur T und, zunächst wenigstens, mit Drücken gleich den Teildrücken p_{H_2} und p_{O_2} (der gleichen Stoffe im Inneren) gegeben. Zum Zwecke der Verbrennung werden diese Stoffe in ganz kleinen Bruchteilen ins Innere befördert und zwar durch halbdurchlässige Wände, von denen die eine zwar den Wasserstoff hinein, aber weder Sauerstoff noch Wasserdampf heraustreten läßt und die andere ebenso nur dem Sauerstoff Durchtritt gestattet. Dazu sind gewisse Arbeiten nötig, die sich leicht angeben lassen. Gelangen nun immer gleichzeitig äquivalente Mengen von H_2 und O_2 in den Gleichgewichtskasten, so verbinden sie sich dort miteinander zu H_2O , wobei eine Wärmemenge gleich ihrer Wärmetönung bei konstantem Volumen entwickelt wird. Da die verbrannte Stoffmenge klein ist gegenüber dem Gefäßinhalt, so bewirkt ihre Reaktionswärme keine merkbare Temperatursteigerung. Sie wird im übrigen nach außen abgeleitet, in dem Maße, in dem neue Stoffmengen hineingelangen und verbrennen.

Der bei der Verbrennung neu entstandene Wasserdampf muß nun aus dem Gefäß herausgeschafft werden, da sonst das Gleichgewicht im Inneren gestört und auch der Druck verändert wird. Dies kann erfolgen durch eine dritte, nur für Wasserdampf, aber nicht für H_2 und O_2 durchlässige Membran. Man hat nur dafür zu sorgen, daß in dem Außenraum, in den der Wasserdampf übertreten soll, stets ein Druck gleich dem Partialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ erhalten bleibt. Die Gleichheit dieser Drücke muß, ebenso wie oben bei H_2 und O_2 , deswegen vorhanden sein, weil sonst der Durchtritt durch die halbdurchlässigen Wände kein umkehrbarer Vorgang ist.

So wie der Vorgang geleitet wurde, kann er auch wieder rückgängig gemacht werden. Der aus dem Gefäß abgezogene Verbrennungswasserdampf wird durch seine Membran wieder in kleinen Quantitäten

ins Innere gedrückt. Dort zerfällt er, da bereits Gleichgewicht im Innern herrscht, in Wasserstoff und Sauerstoff. Diese Zerfallsprodukte werden durch die beiden anderen halbdurchlässigen Wände abgesaugt. Der Wärmeaufwand für seine Dissoziation wird von dem äußeren Wärmebehälter bestritten, wodurch auch die Temperatur konstant bleibt. Läßt man auf diese Weise den gesamten früher gebildeten Wasserdampf wieder dissoziieren, so sind am Schluß wieder die anfänglichen Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff vorhanden. Die bei der Verbrennung abgeleiteten Wassermengen wurden bei der

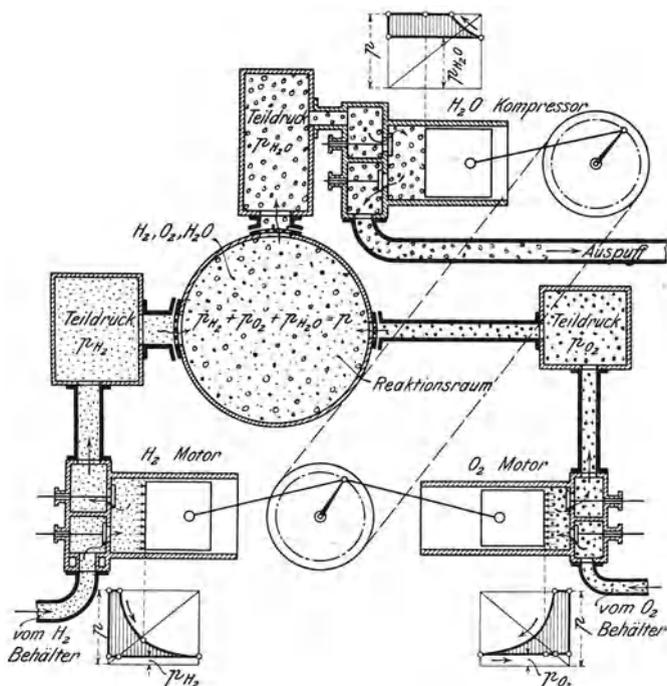


Fig. 53.

Dissoziation wieder zurückbefördert. Auf diese Weise ist somit der Verbrennungsvorgang völlig umkehrbar von statten gegangen. Nur insofern ist der Prozeß noch zu ergänzen, als man anzunehmen hat, die Ausgangsstoffe stehen mit einem Druck gleich p zur Verfügung und der Enddruck des Reaktionsprodukts sei ebenfalls p . Der Prozeß ist dann eine umkehrbare isotherm-isobare chemische Reaktion.

Es handelt sich nun um die Berechnung der Nutzarbeit dieses Prozesses, die zugleich die maximale Arbeit der chemischen Reaktion darstellt.

Wir stellen uns vor, daß die Ausgangsstoffe H_2 und O_2 in sehr großen Behältern enthalten seien, ebenso das Endprodukt H_2O , alles

mit der Temperatur T und dem Drucke p . Werden kleine Mengen aus diesen Behältern entnommen oder ihnen zugeführt, so ändert sich der Druck in ihnen nicht merkbar.

Der Wasserstoff und Sauerstoff müssen, bevor sie durch ihre halbdurchlässigen Wände treten, vom Druck p auf ihre (unbekannten) Partialdrucke p_{H_2} und p_{O_2} expandieren und zwar umkehrbar unter Arbeitsleistung. Dies bewirken wir nach Fig. 53 mittels zweier Kolbenmotoren, die mit Wasserstoff und Sauerstoff als Treibmitteln arbeiten (genau in der Art von Druckluftmotoren oder Dampfmaschinen), aber mit vollkommen isothermischem Verlauf der Expansion. Die Gegendrucke, bis zu welchen H_2 und O_2 expandieren müssen, sind p_{H_2} und p_{O_2} . Hinter den Motoren, zwischen diesen und dem Reaktionsgefäß, sind wieder so große Vorratsbehälter für H_2 und O_2 untergebracht, daß der Ausstoß der Motoren keine Druckänderungen in ihnen hervorbringt.

Die Motoren denken wir uns so groß bemessen, daß die von ihnen in gleichen Zeiten verbrauchten Gasvolumina (im Zustande p, T) sich wie die äquivalenten Gasmengen verhalten; im vorliegenden Falle also wie $2:1 = 2(\text{H}_2):(\text{O}_2)$.

Der aus dem Reaktionsgefäß austretende (bzw. abzusaugende) Wasserdampf vom Drucke $p_{\text{H}_2\text{O}}$ muß auf den Druck p verdichtet werden. Dazu verwenden wir einen Kolbenkompressor, der in der üblichen Weise arbeitet, jedoch vollkommen isothermisch. Den Antrieb dieses Kompressors denken wir uns durch die beiden Motoren oder, falls sie nicht ausreichen sollten, durch einen Zusatzmotor bewirkt.

Es ist nun leicht, die gesamte bei dem Prozeß gewonnene Arbeit, d. i. den Überschuß der Arbeiten des H_2 und O_2 -Motors über den Arbeitsbedarf des H_2O -Kompressors, zu berechnen.

Wir bestimmen sämtliche Arbeiten für den Umsatz von 2 Mol H_2 und 1 Mol O_2 . Das Volumen von 1 Mol im Zustande p, T bezeichnen wir mit \mathfrak{B} . Dann ist die Arbeit des Wasserstoffmotors

$$\mathfrak{L}_{\text{H}_2} = 2 p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{H}_2}} \quad (\text{Bd. I, Absch. 32 u. 31})$$

dargestellt durch den Inhalt des Motordiagramms, Fig. 53, links unten.

Die Arbeit des Sauerstoffmotors ist

$$\mathfrak{L}_{\text{O}_2} = p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{O}_2}} .$$

Da 2 Mol Wasserdampf entstehen, so ist die Betriebsarbeit des Wasserdampfkompessors

$$\mathfrak{L}_{\text{H}_2\text{O}} = 2 p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}} .$$

Die gesamte nutzbare Arbeitsleistung, die nach Abzug des Arbeitsbedarfs des Kompressors verfügbar ist, ist nun

$$\mathcal{Q} = \mathcal{Q}_{\text{H}_2} + \mathcal{Q}_{\text{O}_2} - \mathcal{Q}_{\text{H}_2\text{O}}$$

und beträgt

$$\mathcal{Q} = 2 p \mathfrak{R} \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{H}_2}} + p \mathfrak{R} \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{O}_2}} - 2 p \mathfrak{R} \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Setzt man

$$p \cdot \mathfrak{R} = \mathfrak{R} T \quad (\text{Bd. I, Abschn. 6}),$$

so wird

$$\mathcal{Q} = \mathfrak{R} T \cdot \left[2 \ln \frac{p}{p_{\text{H}_2}} + \ln \frac{p}{p_{\text{O}_2}} - 2 \ln \frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \quad \dots \quad (1)$$

Dies ist die maximale Arbeit der Wasserstoffverbrennung, gerechnet für 2 Mol Wasserstoff im Zustande p, T , mit gasförmigem Sauerstoff vom gleichen Zustand.

Multipliziert man beide Seiten mit dem Wärmeäquivalent $A = 1/427$, so erhält man links $A \mathcal{Q} = \mathcal{W}$. Rechts kann man für $A \mathfrak{R}$ setzen $\mathfrak{R}_{\text{cal}}$, die allgemeine Gaskonstante im Wärmemaß gleich $848/427 = 1,985$. Nach Zusammenfassung der logarithmischen Ausdrücke folgt dann

$$\mathcal{W} = \mathfrak{R}_{\text{cal}} T \cdot \ln \frac{\frac{p}{p_{\text{O}_2}} \cdot \left(\frac{p}{p_{\text{H}_2}} \right)^2}{\left(\frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^2} \quad \dots \quad (1a)$$

die maximale Arbeit im Wärmemaß. Der Wert dieses Ausdruckes kann jedoch zahlenmäßig nicht angegeben werden, solange man die Partialdrücke $p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, p_{\text{H}_2\text{O}}$ in dem bei der Temperatur T und dem Drucke p im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsgemisch nicht kennt.

Eine weitere Bedingung liefert nun der II. Hauptsatz, nach dem der Wert der maximalen Arbeit einer umkehrbar verlaufenden Reaktion bei gleichem Anfangs- und Endzustand gleich ist für jeden sonstigen Verlauf des Prozesses (Abschn. 27).

Wir können nämlich den oben beschriebenen Prozeß noch in etwas anderer Weise verlaufen lassen, und zwar so, daß der Druck p_1 im Reaktionsgefäß von dem Anfangs- und Enddruck p der Stoffe verschieden ist, also $p_1 \geq p$, während die Temperatur unverändert bleibt. Dann werden folgerichtig auch die Partialdrücke verändert, sie seien $p_{1\text{H}_2}, p_{1\text{O}_2}, p_{1\text{H}_2\text{O}}$. Man könnte vermuten, daß die verhältnismäßigen Partialdrücke, wie sie in Gl. 1a auftreten, unverändert blieben, und dies wäre auch der Fall, wenn es sich um ein Gasgemisch handelte, dessen Bestandteile nicht gegenseitig reagieren. Da dies im vorliegenden Falle nicht zutrifft, so stellen nicht nur die absoluten, sondern auch die relativen Partialdrücke zunächst mit dem Druck veränderliche, unbekannte Werte dar. Die Motoren und

der Kompressor können aber mit diesen Gegen- bzw. Saugdrücken ebenso arbeiten wie oben. Die Arbeitswerte werden einzeln

$$\mathcal{Q}_{1\text{H}_2} = 2 p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_{1\text{H}_2}}$$

$$\mathcal{Q}_{1\text{O}_2} = p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_{1\text{O}_2}}$$

$$\mathcal{Q}_{1\text{H}_2\text{O}} = 2 p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_{1\text{H}_2\text{O}}},$$

und man erhält schließlich

$$\mathcal{A}_1 = \mathfrak{R}_{cal} T \cdot \ln \frac{\frac{p}{p_{1\text{O}_2}} \cdot \left(\frac{p}{p_{1\text{H}_2}}\right)^2}{\left(\frac{p}{p_{1\text{H}_2\text{O}}}\right)^2}.$$

Die Bedingung $\mathcal{A} = \mathcal{A}_1$ ergibt nun die Gleichheit der hinter \ln stehenden Ausdrücke in dieser Gleichung und Gl. 1a. Man erhält

$$\frac{p}{p_{\text{O}_2}} \cdot \left(\frac{p}{p_{\text{H}_2}}\right)^2 = \frac{p}{p_{1\text{O}_2}} \cdot \left(\frac{p}{p_{1\text{H}_2}}\right)^2 \cdot \frac{\left(\frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2}{\left(\frac{p}{p_{1\text{H}_2\text{O}}}\right)^2}.$$

Auf beiden Seiten fällt p heraus und es wird

$$\frac{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{p_{1\text{O}_2} \cdot p_{1\text{H}_2}^2}{p_{1\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

Wenn also der Druck des Reaktionsgemisches bei gleichbleibender Temperatur geändert wird, so bleibt der Ausdruck

$$\frac{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K_p \quad (2)$$

unverändert. Dieser Wert kann also nicht vom Druck oder Volumen, sondern höchstens von der Temperatur abhängen. K_p , die sogenannte **Gleichgewichtskonstante**, ist eine Funktion der Temperatur allein.

Man findet die Gleichgewichtskonstante auch noch in anderer Form gegeben. In der physikalischen Chemie wird anstatt mit den Partialdrücken vielfach mit den sog. Konzentrationen gerechnet. Man versteht unter Konzentration eines Stoffes die in der Raumeinheit enthaltene Anzahl Molen dieses Stoffes. Ist also \mathfrak{B} das Volumen von 1 Mol des Stoffes (1 Mol = m -kg mit m als Molekulargewicht), so ist seine Konzentration

$$c = \frac{1}{\mathfrak{B}}.$$

Die Zustandsgleichung der Gase

$$p \mathfrak{B} = \mathfrak{R} T$$

geht hiermit über in

$$p = c \mathfrak{R} T,$$

worin c nicht etwa eine Konstante ist, sondern sich mit p und T gemäß der Gleichung ändert. Bei gleicher Temperatur ist also die Konzentration proportional dem Gasdruck. Bei gleicher Konzentration haben alle Gase den gleichen Druck, wenn die Temperatur gleich ist.

Für die Teildrücke der Gase in unserem Reaktionsgemisch gilt nun

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2} &= \mathfrak{R} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot T \\ p_{\text{O}_2} &= \mathfrak{R} \cdot c_{\text{O}_2} \cdot T \\ p_{\text{H}_2\text{O}} &= \mathfrak{R} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot T. \end{aligned}$$

Führt man diese Werte in Gl. 2 ein, so folgt

$$K_p = \mathfrak{R} T \cdot \frac{c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^2}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

oder

$$\frac{c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^2}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{K_p}{\mathfrak{R} T} \dots \dots \dots (3)$$

Ändern sich nun die Konzentrationen der Bestandteile des Reaktionsgemisches bei isothermischen Druckänderungen der Masse, so bleibt doch der Ausdruck links der gleiche. Setzt man

$$\frac{K_p}{\mathfrak{R} T} = K_c \dots \dots \dots (3a)$$

so wird

$$K_c = \frac{c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^2}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2} \dots \dots \dots (3b)$$

Dieser Zusammenhang von K_c und K_p gilt nur bei der vorliegenden Reaktion. Im allgemeinen Falle vgl. Abschn. 33. Wir werden in der Folge ausschließlich mit K_p rechnen.

Wird nun K_p als bekannt betrachtet, etwa aus Versuchen über die Zusammensetzung des im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsgemisches bei der Temperatur T und irgend einem Druck p , so ist die maximale Arbeit der Reaktion berechenbar. Gl. 1a kann geschrieben werden

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{cal} \cdot T \cdot \ln \left[p \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^2} \right],$$

also auch mit Gl. 2

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{cal} \cdot T \cdot \ln \frac{p}{K_p} \dots \dots \dots (4)$$

oder mit Gl. 3a und $\mathfrak{R} T = p \mathfrak{B}$

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{cal} \cdot T \cdot \ln (\mathfrak{B} \cdot K_c) \dots \dots \dots (5)$$

Auch diese Gleichungen gelten nur für die vorliegende Reaktion (und solche mit gleicher Änderung der Molekülzahl).

Im Folgenden wird das Beispiel der Wasserstoffverbrennung bzw. Wasserdampfdissoziation vollends durchgeführt. Die Verallgemeinerung der obigen Herleitungen für beliebige Gasreaktionen folgt im übernächsten Abschnitt.

32. Dissoziation des Wasserdampfs.

Setzt man die Gleichgewichtskonstante K_p als bekannt voraus, so kann man die Gleichgewichtszusammensetzung bzw. den Dissoziationsgrad berechnen. An Stelle der Teildrücke führen wir zu diesem Zweck die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Raumteilen ein. Sie sei

$$v(\text{H}_2) + v(\text{O}_2) + v(\text{H}_2\text{O}) = 1 \quad \dots \quad (6)$$

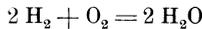
Dann gilt nach Abschn. 7, Bd. I

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p} = v(\text{H}_2), \quad \frac{p_{\text{O}_2}}{p} = v(\text{O}_2), \quad \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p} = v(\text{H}_2\text{O}).$$

Damit erhält man

$$K_p = p \cdot \frac{v(\text{O}_2) \cdot v(\text{H}_2)^2}{v(\text{H}_2\text{O})^2} \quad \dots \quad (7)$$

Eine weitere Beziehung erhält man aus der Erwägung, daß im dissoziierenden Gemisch freier Wasserstoff und Sauerstoff nur in den verhältnismäßigen Mengen vorkommen können, in welchen sie im Wasserdampf H_2O enthalten sind, also gemäß



im Verhältnis 2:1. Daher ist

$$\frac{v(\text{H}_2)}{v(\text{O}_2)} = 2 \quad \dots \quad (8)$$

Wir fassen nun die dissoziierten Mengen zusammen und setzen

$$v(\text{H}_2) + v(\text{O}_2) = v(x) \quad \dots \quad (9)$$

$v(x)$ ist also das in 1 cbm dissoziierendem Wasserdampf enthaltene Knallgasvolumen. Man hat nun mit Gl. 8, 9 und 6

$$\left. \begin{aligned} v(\text{H}_2) &= \frac{2}{3} v(x) \\ v(\text{O}_2) &= \frac{1}{3} v(x) \\ v(\text{H}_2\text{O}) &= 1 - v(x) \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (10)$$

und damit aus Gl. 7

$$K_p = p \cdot \frac{4}{27} \cdot \frac{v^3(x)}{[1 - v(x)]^2} \quad \dots \quad (11)$$

Hierin ist, wenn K_p bekannt, $v(x)$ die einzige Unbekannte, die also aus Gl. 11 berechnet werden kann.

Daraus geht schon deutlicher hervor, daß sich bei Änderungen des Druckes p auch die räumliche Zusammensetzung des Gemisches ändert, im Gegensatz zu dem Verhalten nicht reagierender Gemische.

Es ist nun üblich, die dissoziierte Menge in Gewichtsteilen $g(x)$ des dissoziierenden Gemisches, nicht in Raumteilen desselben auszudrücken. Wir haben also $v(x)$ in $g(x)$ umzurechnen (Bd. I, Abschn. 5).

Das mittlere Molekulargewicht der Mischung ist

$$m = 32 \cdot v(\text{O}_2) + 2 \cdot v(\text{H}_2) + 18 \cdot v(\text{H}_2\text{O}),$$

also mit Gl. 10

$$m = 18 - 6 \cdot v(x) \quad \dots \quad (12)$$

Daraus geht schon hervor, daß das Molekulargewicht und damit auch die Dichte oder das spez. Gewicht bei teilweiser Dissoziation kleiner ist, als ohne solche ($m = 18$ für H_2O).

Mit Gl. 12 folgt nun

$$g(x) = \frac{32 \cdot v(O_2) + 2 \cdot v(H_2)}{18 - 6 \cdot v(x)},$$

also mit Gl. 10

$$g(x) = \frac{12 \cdot v(x)}{18 - 6 \cdot v(x)} = \frac{2 \cdot v(x)}{3 - v(x)} \dots \dots \dots (13)$$

oder umgekehrt

$$v(x) = \frac{3 \cdot g(x)}{2 + g(x)} \dots \dots \dots (13a)$$

Hiermit lassen sich Gewichts- und Raunteile gegenseitig umrechnen.

Für K_p erhält man aus Gl. 11 mit Gl. 13a

$$K_p = p \cdot \frac{g(x)^3}{[1 - g(x)]^2 \cdot [2 + g(x)]} \dots \dots \dots (14)$$

Die dissoziierte Menge ausgedrückt in Gewichtsteilen der ganzen Menge bezeichnet man als Dissoziationsgrad. Für $g(x)$ setzen wir den üblichen Buchstaben α und erhalten

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 \cdot (2 + \alpha)} \dots \dots \dots (14a)$$

Ist nun für eine bestimmte Temperatur α bei irgend einem Druck gemessen worden¹⁾, so ist K_p berechenbar, und es kann nach Gl. 14a der Dissoziationsgrad für jeden anderen Druck (bei gleicher Temperatur) berechnet werden.

Ferner ist dann auch der Wert der maximalen Arbeit des Verbrennungsvorgangs aus Gl. 4 berechenbar.

Nach Versuchen von Nernst und v. Wartenberg ist Wasserdampf bei 2257° abs. zu 1,79 Hundertteilen dissoziiert, wenn sein Druck 1,033 kg/qcm beträgt. Wie groß ist nun der Dissoziationsgrad bei gleicher Temperatur, aber Drücken von 10, 5, 0,5, 0,1 und 0,01 kg/qcm?

Nach Gl. 14a wird, wenn mit p in kg/qcm gerechnet wird,

$$K_p = 1,033 \cdot \frac{1,79^3}{100^3 \cdot (1 - 0,0179)^2 \cdot (2 + 0,0179)} = \frac{3,042}{100^3}$$

Mit p in kg/qcm würde

$$K_p = \frac{3,042}{100}$$

Aus der Gleichung

$$\frac{3,042}{100^3} = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 \cdot (2 + \alpha)}$$

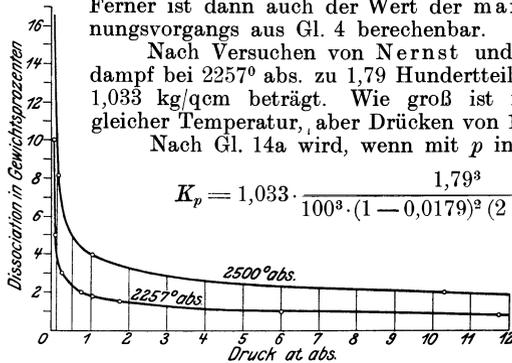


Fig. 54.

könnten nun die Werte von α für beliebige Drücke berechnet werden, jedoch nicht auf bequeme Weise. Dagegen können umgekehrt die zu gegebenen Dissoziationsgraden gehörigen Drücke sehr einfach gerechnet werden. Mit

$$p = 3,042 \cdot \frac{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}{(100 \alpha)^3}$$

ergibt sich für

100 α =	0,5	0,75	0,8	1	1,5	2	3	5	10	v. H.
p =	48,3	14,2	11,8	6,0	1,76	0,738	0,215	0,045	0,005	at.

Nach Fig. 54, in der die Werte von 100 α als Ordinaten zu den Drücken als Abszissen aufgetragen sind, wird nun für

p =	10	5	0,5	0,1	0,01	at
100 α =	0,87	1,07	2,30	3,64	ca. 7,5	v. H.

¹⁾ Über die Messungsmethoden vgl. z. B. Nernst, Theoretische Chemie, Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen.

Die Dissoziation geht also von 1 at an mit steigendem Druck langsam zurück; sie wächst dagegen mit fallendem Druck, und zwar von 1 at abwärts sehr erheblich.

In den Verbrennungskraftmaschinen kann der Verbrennungswasserdampf Teildrücke von Bruchteilen einer Atmosphäre bis zu einigen Atmosphären, je nach dem Brennstoff, besitzen. Solange also seine Temperatur mehr als 2000° C beträgt, kann er immerhin zu rd. 1 bis 3 Gewichtsprozenten dissoziiert sein. Überschüssiger Sauerstoff vermindert den Dissoziationsgrad. Die gleichzeitige Kohlensäuredissoziation ändert die Verhältnisse ebenfalls. Soweit überhaupt Gleichgewichtsverhältnisse in Betracht kommen, ist der gesamte Dissoziationsgrad nach dem sog. Wassergasgleichgewicht (Abschn. 43) zu beurteilen.

Bei Temperaturen, wie sie in Überhitzern vorkommen (bis ca. 500°), sind die Dissoziationsgrade sowohl wegen der tieferen Temperatur als auch wegen der hohen Drücke sehr minimal. Schon bei 727° C (1000° abs.) wird nach Nernst $100\alpha = 1,39 \cdot 10^{-5}$ bei 10 at und $3 \cdot 10^{-5}$ bei 1 at, also unmeßbar klein.

Isothermische Druck-Volumen-Kurve von dissoziierendem Wasserdampf. Wie sich Druck und Volumen einer gegebenen Wasserdampfmenge ändern, wenn die Temperatur unverändert gehalten wird und so hoch ist, daß der Wasserdampf merkbar dissoziiert, z. B. 2000 bis 3000° C, ergibt sich wie folgt.

Das Molvolumen des dissoziierenden Dampfs, den wir als gasförmig ansehen können, ist wie für jede andere Gasmischung aus der Gasgleichung bestimmt

$$p \cdot \mathfrak{V} = \mathfrak{R} \cdot T$$

mit $\mathfrak{R} = 848$.

Da sich jedoch bei der isothermischen Ausdehnung und Verdichtung nicht nur Druck und Volumen, sondern auch die chemische Zusammensetzung und somit das Molekulargewicht ändern, so ist das Molvolumen kein richtiges Vergleichsmaß mehr für das wahre spez. Volumen v von 1 kg. Dieses ist nämlich

$$v = \frac{\mathfrak{V}}{m},$$

so daß v/\mathfrak{V} nur unveränderlich ist, wenn m konstant bleibt. In unserem Falle ist nun nach Gl. 12

$$m = 18 - 6 \cdot v(x)$$

oder mit Gl. 13 a

$$m = \frac{36}{2 + g(x)}$$

oder

$$m = \frac{36}{2 + \alpha}$$

Daher ist

$$\mathfrak{V} = \frac{36 \cdot v}{2 + \alpha},$$

somit

$$p \cdot \frac{36 \cdot v}{2 + \alpha} = \mathfrak{R} T$$

oder

$$p \cdot v = \frac{\mathfrak{R}}{18} \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \cdot T$$

oder

$$p \cdot v = 47,1 \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) T \dots \dots \dots (15)$$

Hierin ist α selbst eine Funktion von p , gemäß Gl. 14 a.

Für den nicht dissoziierten, gasförmigen Wasserdampf gilt

$$p \cdot v = 47,1 T.$$

und die Isotherme ist also eine gleichseitige Hyperbel. Nach Gl. 15 wird v bei gleichem p größer als nach der Gasgleichung, da $\alpha > 0$ ist. Die Isotherme des Wasserdampfs fällt also bei sehr hohen Temperaturen (über 2000 bis 3000°) langsamer als die Hyperbel, Fig. 44.

Die maximale Arbeit kann entweder aus Gl. 4 mit dem vorher bestimmten Wert von K_p berechnet werden,

$$\mathfrak{A} = 1,985 \cdot T \cdot \ln \frac{p}{K_p}$$

oder, da nach Gl. 14a

$$\frac{p}{K_p} = \frac{(1-\alpha)^2 \cdot (2+\alpha)}{\alpha^3}$$

ist, nach

$$\mathfrak{A} = 1,985 \cdot T \cdot \ln \frac{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}{\alpha^3}.$$

Bei kleinen Dissoziationsgraden kann

$$\ln \frac{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}{\alpha^3} \approx \ln \frac{2}{\alpha^3}$$

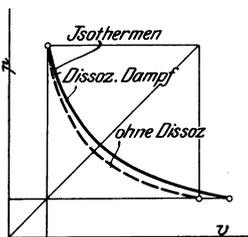


Fig. 55.

gesetzt werden.

Für $T = 2257^\circ$ abs., $p = 1,033$ kg/qcm und $\alpha = 0,0179$ folgt hieraus

$$\mathfrak{A} = 57053 \text{ Cal.}$$

Dies bezieht sich auf die Verbrennung von 2 Mol Wasserstoff, bzw. die Dissoziation von 2 Mol Wasserdampf. Für 1 Mol H_2 bzw. H_2O wird

$$\mathfrak{A}_{1 \text{ Mol}} = 28526 \text{ Cal.}$$

Die Wärmetönung von 1 Mol H_2 beträgt demgegenüber

$$W_p = 57600 \text{ Cal.}$$

bei Verbrennung zu Wasserdampf von gewöhnlicher Temperatur.

Für $p = 10$ at wird bei gleicher Temperatur

$$\mathfrak{A}_{1 \text{ Mol}} = 33685 \text{ Cal.},$$

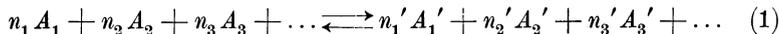
für $p = 50$ at

$$\mathfrak{A}_{1 \text{ Mol}} = 37400 \text{ Cal.}$$

Weiteres über die Dissoziation des Wasserdampfs und den Einfluß der Temperatur auf dieselbe, insbesondere auch über die maximale Arbeit bei tieferen Temperaturen, vgl. Abschn. 42.

33. Das isothermische Gleichgewicht bei beliebigen Gasreaktionen.

Das im vorigen Abschnitt bei der Dissoziation des Wasserdampfs eingeschlagene Verfahren kann ohne weiteres auf beliebige Gasreaktionen mit beliebig vielen Reaktionsteilnehmern übertragen werden. Zwischen den Gasen $A_1, A_2, A_3 \dots A_1', A_2', A_3' \dots$ finde eine Reaktion statt nach dem Schema

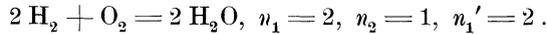


A_1, A_2, A_3 sind hiernach als die ursprünglichen Stoffe anzusehen, A_1', A_2', A_3' als die Endprodukte, wenn die Reaktion von links

nach rechts verläuft; umgekehrt, wenn die Reaktion von rechts nach links verläuft. Im Gleichgewicht sind von sämtlichen Stoffen gewisse Mengen im Reaktionsgemisch enthalten, die sich berechnen lassen, wenn man ihre Partialdrücke kennt; diese seien $p_1, p_2, p_3 \dots p_1', p_2', p_3' \dots$ und somit der ganze Gasdruck

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_1' + p_2' + p_3' + \dots$$

$n_1, n_2 \dots n_1', n_2'$ sind die Molekülzahlen, mit denen die betreffenden Gase teilnehmen; z. B. bei der Reaktion



Nach dem Schema von Fig. 53 denke man sich in das Reaktionsgefäß I so viele nur für je einen Mischungsbestandteil durchlässige Fenster eingesetzt, als Mischungsbestandteile vorhanden sind. An diese schließen sich hinreichend große Behälter, in denen die entsprechenden Gase mit den Drücken $p_1, p_2 \dots p_1', p_2'$ und der Temperatur T enthalten sind. Verläuft die Reaktion von links nach rechts, so wird den Behältern mit den Gasen 1, 2, 3 ... fortwährend Gas entnommen, denjenigen mit den Gasen 1', 2', 3' fortwährend Gas aus dem Reaktionsgefäß zugeführt.

Die Gaslieferung wird von Kolbenmotoren besorgt, die ständig aus großen Vorratsräumen, in denen die Gase 1, 2, 3 mit dem Drucke p und der Temperatur T enthalten sind, Gas entnehmen, es bis auf die Partialdrücke isothermisch expandieren lassen und in die Zwischenbehälter ausstoßen.

Die Gasabsaugung wird von Kompressoren besorgt in gleicher Weise wie in Abschn. 31 geschildert, wobei die Reaktionsprodukte sämtlich einzeln auf den Druck p gebracht werden.

Die motorische Nutzarbeit für 1 Mol Gas vom Volumen \mathfrak{B} ist wie in Abschn. 31 bei Expansion von p auf p_1

$$p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_1},$$

daher für n_1 Mole des Gases 1

$$n_1 p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_1},$$

für n_2 Mole des Gases 2

$$n_2 p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_2} \text{ usw.}$$

Die Kompressorarbeit ist ebenso für n_1' Mole des Gases 1'

$$n_1' p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_1'},$$

für n_2' Mole des Gases 2'

$$n_2' p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_2'}, \text{ usw.}$$

\mathfrak{B} hat überall den gleichen Wert, weil die Molvolumina aller Gase bei gleichem Druck p und gleicher Temperatur T gleich groß sind.

Die nutzbare Arbeit, die beim gleichzeitigen Arbeiten aller Motoren und Kompressoren über den Arbeitsbedarf des Prozesses überschüssig und anderweit verwendbar ist, beträgt demnach

$$\begin{aligned} \mathfrak{Q} &= n_1 p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_1} + n_2 p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_2} + \dots \\ &\quad - n_1' p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_1'} - n_2' p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{p_2'} - \dots \end{aligned}$$

Ändert man unter Beibehaltung aller übrigen Größen den Druck im Reaktionsgefäß und bezeichnet die neuen Drücke ebenso wie die alten, aber eingeklammert mit (p) , (p_1) , (p_1') ..., so wird jetzt der totale Arbeitsgewinn

$$\begin{aligned} (\mathfrak{Q}) &= n_1 p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{(p_1)} + n_2 p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{(p_2)} + \dots \\ &\quad - n_1' p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{(p_1')} - n_2' p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{p}{(p_2')} - \dots \end{aligned}$$

Nach dem II. Hauptsatz muß $\mathfrak{Q} = (\mathfrak{Q})$ sein. Beim Gleichsetzen der Ausdrücke fallen sämtliche Glieder mit $\ln p$, sowie der Faktor $p \mathfrak{B}$ heraus und man erhält zunächst

$$\begin{aligned} &- n_1 \cdot \ln p_1 - n_2 \cdot \ln p_2 - \dots + n_1' \cdot \ln p_1' + n_2' \cdot \ln p_2' + \dots \\ &= - n_1 \cdot \ln (p_1) - n_2 \cdot \ln p_2 - \dots + n_1' \cdot \ln (p_1)' + n_2' \cdot \ln (p_2)' + \dots \end{aligned}$$

oder unter Zusammenfassung der Logarithmen und Weglassung von \ln

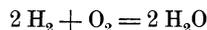
$$\frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdot \dots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \cdot \dots} = \frac{(p_1)^{n_1} \cdot (p_2)^{n_2} \cdot \dots}{(p_1')^{n_1'} \cdot (p_2')^{n_2'} \cdot \dots}$$

Wenn somit der Druck des Reaktionsgemisches isothermisch geändert wird, so bleibt diese Funktion der Partialdrücke konstant.

$$\frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdot p_3^{n_3} \cdot \dots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \cdot p_3'^{n_3'} \cdot \dots} = K_p \quad \dots \quad (2)$$

Dies ist der Wert der Gleichgewichtskonstanten K_p im allgemeinen Falle einer Gasreaktion.

Für den im vorigen Abschnitt behandelten Sonderfall



folgt hieraus mit

$$n_1 = 2, \quad n_2 = 1, \quad n_1' = 2,$$

$$p_1 = p_{\text{H}_2}, \quad p_2 = p_{\text{O}_2}, \quad p_1' = p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2},$$

wie dort.

Die Beziehung Gl. 2 wurde lange vor ihrer thermodynamischen Herleitung von den norwegischen Forschern Guldberg und Waage gefunden.

Sie ist in der Chemie als Massenwirkungsgesetz bekannt und wird dort meistens mit den Konzentrationen (vgl. Absch. 31) an Stelle der Partialdrücke geschrieben.

Mit

$$p_1 = c_1 \Re T$$

$$p_2 = c_2 \Re T$$

$$\dots$$

$$p_1' = c_1' \Re T \text{ usw.}$$

wird aus Gl. 2

$$K_p = \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \cdot \dots}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \cdot c_3'^{n_3'} \cdot \dots} \cdot (\Re T)^{n_1 + n_2 + \dots - n_1' - n_2' - \dots}$$

Bei gleicher Temperatur bleibt also der Quotient in diesem Ausdruck unverändert

$$K_c = \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \cdot \dots}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \cdot c_3'^{n_3'} \cdot \dots} \dots \dots \dots (3)$$

Aus der vorangehenden Gleichung folgt die Beziehung zwischen K_c und K_p

$$K_p = K_c \cdot (\Re T)^\nu, \dots \dots \dots (4)$$

wenn gesetzt wird

$$\nu = n_1 + n_2 + \dots - n_1' - n_2' - \dots \dots \dots (5)$$

Die Beziehung Gl. 2 oder die gleichwertige Gl. 3 wird von Nernst als Reaktions-Isotherme bezeichnet.

Der Wert der **maximalen Arbeit** wird nach dem oben entwickelten Ausdruck

$$\mathfrak{A} = p \mathfrak{B} \cdot \ln \frac{\left(\frac{p}{p_1}\right)^{n_1} \cdot \left(\frac{p}{p_2}\right)^{n_2} \cdot \dots}{\left(\frac{p}{p_1'}\right)^{n_1'} \cdot \left(\frac{p}{p_2'}\right)^{n_2'} \cdot \dots}$$

Faßt man alle Faktoren mit p zusammen, so bleibt noch ein mit $1/K_p$ nach Gl. 2 identischer Ausdruck übrig und man erhält mit

$$p \mathfrak{B} = \Re T, \Re_{cal} = \frac{1}{427} \Re \text{ die Nutzarbeit im Wärmemaß}$$

$$\mathfrak{A} = \Re_{cal} T \cdot \ln \frac{p^\nu}{K_p}, \dots \dots \dots (6)$$

oder mit Gl. 4

$$\mathfrak{A} = - \Re_{cal} T \cdot \ln (\mathfrak{B}^\nu \cdot K_c) \dots \dots \dots (6a)$$

Für unser obiges Beispiel ist $\nu = 1$, womit sich der Ausdruck Gl. 4 in 31. Abschnitt als Sonderfall ergibt.

Maximale Arbeit bei verschieden großen Anfangs- und Enddrücken der Gase.

Bei den obigen Entwicklungen wurde vorausgesetzt, daß alle reagierenden Gase einzeln vor und nach der Reaktion den gleichen Druck p besitzen, also gemäß

$$p = c \Re T$$

auch die gleiche Konzentration c .

Ungleiche Drücke und Konzentrationen sowohl vor als nach der Reaktion sind z. B. gegeben, wenn Wasserstoff nicht mit reinem Sauerstoff, sondern mit Luft verbrannt wird; der Sauerstoff besitzt dann vor der Reaktion nur seinen Partialdruck in der Luft 0,21 p und der Verbrennungswasserdampf seinen Partialdruck in dem aus Stickstoff und Wasserdampf bestehenden Endprodukt.

Es ist klar, daß die Gleichgewichtsbedingung Gl. 2 durch die neutralen Beimengungen keine Änderung erfährt; in den Ausdruck für K_p sind wie früher die Teildrücke der Einzelstoffe im Reaktionsgemisch einzuführen, deren Summe jetzt kleiner als p ist.

Dagegen erfährt die Arbeitsfähigkeit der Reaktion eine Änderung gegen früher, weil der gemeinsame Druck p der Ausgangs- und Endstoffe nun erst hergestellt werden muß. Diese Verdichtung und Ausdehnung wird wie früher durch die Kompressoren und Motoren isothermisch umkehrbar bewirkt. Sind $p_1, p_2, \dots, p_1', p_2' \dots$ die ungleichen Anfangs- und Enddrücke, so wird bei der Ausdehnung von p_1 auf p eine Arbeit gewonnen $n_1 \mathcal{R} T \ln(p_1/p)$; ist $p_1 < p$, so wird der Wert negativ. Durch die Verdichtung von p auf p_1' wird ein Mehraufwand bedingt von $n_1' \mathcal{R} T \ln(p_1'/p)$. Zu dem früheren Arbeitswert nach Gl. 6 kommt also der Betrag hinzu

$$n_1 \mathcal{R} T \ln \frac{p_1}{p} + n_2 \mathcal{R} T \ln \frac{p_2}{p} + \dots - n_1' \mathcal{R} T \ln \frac{p_1'}{p} - n_2' \mathcal{R} T \ln \frac{p_2'}{p} -$$

für den wir schreiben können

$$\mathcal{R} T \cdot \ln \left[\frac{1}{p^v} \cdot \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2}}{p_1^{m_1'} \cdot p_2^{m_2'}} \right].$$

Der gesamte Arbeitswert wird dann

$$\mathcal{A} = \mathcal{R} T \cdot \ln \frac{p^v}{K_p} + \mathcal{R} T \cdot \ln \frac{1}{p^v} \cdot \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2}}{p_1^{m_1'} \cdot p_2^{m_2'} \dots} \dots \dots \dots (7)$$

oder

$$\mathcal{A} = - \mathcal{R} T \cdot \ln K_p + \mathcal{R} T \cdot \ln \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \dots}{p_1^{m_1'} \cdot p_2^{m_2'} \dots}$$

oder

$$\mathcal{A} = - \mathcal{R} T \cdot \ln K_p + \mathcal{R} T \cdot \sum n \ln p,$$

wobei die Summe algebraisch zu nehmen ist und die Endprodukte mit negativen Molekülzahlen einzuführen sind.

Streng genommen kommt hierzu, wenn neutrale Stoffe beigemischt sind, noch die Ausdehnungs- oder Verdichtungsarbeit dieser Stoffe von ihrem anfänglichen auf ihren endgültigen Partialdruck. Es empfiehlt sich aber nicht, diesen Betrag in die obige Formel mit einzuführen.

Von Gl. 7 wird in Abschn. 44 Gebrauch gemacht.

34. Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Temperatur. Van't Hoff'sche Gleichung.

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, welchen Einfluß Änderungen des Druckes oder Volumens bei gleicher Temperatur T auf die chemische Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsgemische ausüben und in welcher Weise die maximale Arbeit einer Gasreaktion bei dieser Temperatur berechnet werden kann, wenn die Gleichgewichtskonstante bzw. die Zusammensetzung des Gemisches im Zustand p, T aus Versuchen bekannt ist. Jetzt handelt es sich darum, von dem bekannten Gleichgewicht bei einer Temperatur auf dasjenige bei einer beliebigen anderen Temperatur zu schließen. Es fragt sich z. B., wenn der Dissoziationsgrad der Kohlensäure bei 2000° be-

kannt ist, wie groß er dann z. B. bei 1000° oder bei 2500° ist (bei gleichem oder anderem Druck bzw. Volumen). Die Frage der Abhängigkeit des Gleichgewichts, d. h. der Gleichgewichtskonstanten K_p oder K_c von der Temperatur ist überhaupt von grundlegender Bedeutung für die Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen.

Eine allgemeine Gleichung, durch welche die Abhängigkeit der maximalen Arbeit von der Temperatur ausgedrückt wird, ergab sich in Abschn. 29 Gl. 4 aus der Vereinigung des I. und II. Hauptsatzes.

$$\mathfrak{A} - W_v = T \cdot \left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT} \right)_v \dots \dots \dots (1)$$

Nach Gl. 6a des vor. Abschnitts ist aber für isothermische Reaktionen

$$\mathfrak{A} = - \mathfrak{R}_{cal} T \cdot \ln (\mathfrak{B}^\nu \cdot K_c) \dots \dots \dots (2)$$

Durch Ableitung nach T bei konstantem Volumen \mathfrak{B} wird hieraus

$$\left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT} \right)_v = - \mathfrak{R}_{cal} \cdot \ln (\mathfrak{B}^\nu \cdot K_c) - \mathfrak{R}_{cal} T \cdot \frac{d \ln K_c}{dT}.$$

Setzt man dies und \mathfrak{A} nach Gl. 2 in Gl. 1 ein, so wird

$$- \mathfrak{R}_{cal} T \cdot \ln (\mathfrak{B}^\nu \cdot K_c) - W_v = - \mathfrak{R}_{cal} T \cdot \ln (\mathfrak{B}^\nu \cdot K_c) - \mathfrak{R}_{cal} T^2 \cdot \frac{d \ln K_c}{dT}$$

oder

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{W_v}{\mathfrak{R}_{cal} T^2} \dots \dots \dots (3)$$

Dies ist die van't Hoff'sche Gleichung, aus der die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_c von der Temperatur (und der Wärmetönung) hervorgeht. Von Nernst wird Gl. 3 als Gleichung der Reaktions-Isochore bezeichnet. Im Folgenden werden wir aber stets mit K_p rechnen. Da nach Abschn. 34 Gl. 4

$$K_p = K_c \cdot (\mathfrak{R}_{cal} T)^\nu$$

ist, so wird

$$\ln K_c = \ln K_p - \nu \cdot \ln \mathfrak{R}_{cal} - \nu \cdot \ln T,$$

also

$$\begin{aligned} d \ln K_c &= d \ln K_p - \nu \cdot \frac{dT}{T} \\ \frac{d \ln K_c}{dT} &= \frac{d \ln K_p}{dT} - \frac{\nu}{T}. \end{aligned}$$

Damit wird aus Gl. 3

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K_p}{dT} &= \frac{W_v}{\mathfrak{R}_{cal} T^2} + \frac{\nu}{T} \\ &= \frac{W_v + \nu \mathfrak{R}_{cal} T}{\mathfrak{R}_{cal} T^2}. \end{aligned}$$

Nun ist nach Abschn. 20 Ende

$$W_v + \nu \mathfrak{R}_{cal} T = W$$

d. h. gleich der Wärmetönung bei konstantem Druck. Daher wird aus der vorletzten Gleichung

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{W_p}{\mathfrak{R}_{cal} T^2} \dots \dots \dots (4)$$

Diese Gleichung ist vollkommen analog der Gl. 3 und drückt dasselbe aus wie diese, nur für die Gleichgewichtskonstante K_p , statt K_c , und die Wärmetönung W_p , statt W_v .

Änderung der maximalen Arbeit mit der Temperatur bei konstantem Druck.

Nach Abschn. 33, Gl. 6 ist

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{cal} T \cdot \ln p^v - \mathfrak{R}_{cal} T \cdot \ln K_p.$$

Daraus folgt durch Ableitung nach T bei konstantem p

$$\left(\frac{d \mathfrak{A}}{dT}\right)_p = \mathfrak{R}_{cal} \cdot \ln p^v - \mathfrak{R}_{cal} \cdot \ln K_p - \mathfrak{R}_{cal} T \cdot \frac{d \ln K_p}{dT} = \mathfrak{R}_{cal} \cdot \ln \frac{p^v}{K_p} - \mathfrak{R}_{cal} T \cdot \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Mit Gl. 4 oben und Gl. 6, Abschn. 33, wird hieraus

$$\left(\frac{d \mathfrak{A}}{dT}\right)_p = \frac{\mathfrak{A}}{T} - \frac{W_p}{T}$$

oder

$$\mathfrak{A} - W_p = T \cdot \left(\frac{d \mathfrak{A}}{dT}\right)_p \dots \dots \dots (5)$$

Diese Gleichung entspricht genau der Gl. 1 oben, aber für isothermische Reaktionen bei konstantem Druck statt bei konstantem Volumen.¹⁾ In den Abschnitten 36 bis 46 wird fast ausschließlich von dieser Gleichung, nicht von Gl. 1, Gebrauch gemacht.

Allgemeine Folgerungen. Aus Gl. 4 kann man Schlüsse ziehen auf den allgemeinen Verlauf chemischer Reaktionen, wenn ihre Wärmetönung W_p bekannt ist.

W_p kann positiv oder negativ sein, je nachdem die Reaktion mit Wärmeentwicklung verbunden ist (wie z. B. die Verbrennung von H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 usw. mit Sauerstoff), oder mit Wärmeverbrauch, wie z. B. die Stickoxydbildung infolge Verbrennung des Luftstickstoffs mit dem Luftsauerstoff („Luftverbrennung“).

Der Wert von $d \ln K_p / dT$ und ebenso $d \ln K_c / dT$ ist also nach Gl. 3 und 3 positiv bei Reaktionen mit positiver Wärmetönung.

Was bedeutet dies nun für den Verlauf der Reaktion? Wir hatten

$$K_p = \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \dots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \dots}$$

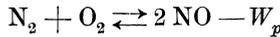
und

$$K_c = \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \dots}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \dots}$$

¹⁾ In einem Vorwort zu dem Buche von F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, hat W. Nernst den Zusammenhang der beiden Gleichungen hervorgehoben und Gl. 5 in anderer Weise begründet.

Der positive Wert der Differentialquotienten besagt zunächst, daß $\ln K_p$ bzw. $\ln K_c$, also auch K_p bzw. K_c mit zunehmender Temperatur zunehmen. K_c kann aber nur größer werden, wenn die Konzentrationen, K_p , wenn die Partialdrücke der Ausgangsstoffe, die im Zähler stehen, größer, und somit diejenigen der Endprodukte, die im Nenner stehen, kleiner werden. Der wachsenden Temperatur entspricht also bei Reaktionen mit positiver Wärmetönung ein zunehmender Zerfall der Endprodukte der Reaktion. Mit wachsender Temperatur wird z. B. die Dissoziation des Wasserdampfes und der Kohlensäure vermehrt, weil sowohl die Wasserdampf- als die Kohlensäurebildung unter Wärmentwicklung verlaufen.

Ist dagegen $d \ln K_c / dT$ negativ, so wird K_c und K_p mit zunehmender Temperatur kleiner. Dies bedingt, daß die Konzentrationen der Anfangsstoffe, also z. B. in der Reaktion



diejenigen des Stickstoffs und Sauerstoffs, mit wachsender Temperatur abnehmen, daß also im Gleichgewicht das Reaktionsgemisch um so mehr Stickoxyd enthält, je höher die Temperatur ist.

Die Kenntnis des Vorzeichens der Wärmetönung genügt somit schon, um den allgemeinen Einfluß der Temperatur auf eine Reaktion beurteilen zu können.

35. Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten bei beliebigen Temperaturen aus ihrem Wert bei einer Temperatur.

Ist die Gleichgewichtskonstante für irgend eine Temperatur T_0 aus Versuchen bekannt, so kann man ihren Wert für eine andere Temperatur und gleichen Druck mittels Gl. 4 Abschn. 34 berechnen. Schreibt man diese Gleichung

$$d \ln K_p = \frac{W}{\mathfrak{R}_{cal} T^2} dT,$$

so folgt durch Integration

$$\ln (K_p)_T = \ln (K_p)_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{W_p}{\mathfrak{R}_{cal} T^2} dT.$$

Das Integral kann nur ausgewertet werden, wenn W_p nach Größe und Abhängigkeit von T bekannt ist (Abschn. 23). In Abschn. 40 u. f. wird dies vollständiger durchgeführt. In nicht zu weiten Grenzen ändert sich die Wärmetönung nur wenig mit der Temperatur. Wir können daher in guter Annäherung für ein beschränktes Temperaturgebiet $W_p = \text{konst.}$ setzen. Damit wird dann

$$\int_{T_0}^T \frac{W_p}{\mathfrak{R}_{cal} T^2} dT = \frac{W_p}{\mathfrak{R}_{cal}} \cdot \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} = \frac{W_p}{\mathfrak{R}_{cal}} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right),$$

also

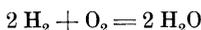
$$\ln (K_p)_T = \ln (K_p)_{T_0} + \frac{W_p}{\mathfrak{R}_{cal}} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

oder mit gewöhnlichen Logarithmen und $\mathfrak{R}_{cal} = 1,985$

$$\log (K_p)_T = \log (K_p)_{T_0} + \frac{W_p}{4,57} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \dots (1)$$

Beispiel. Wenn Wasserdampf von 1,033 kg/qcm Druck bei 2257° abs. zu 1,79 Gewichtsteilen dissoziiert ist, wie groß ist dann der Dissoziationsgrad bei 1700° abs. und gleichem Druck?

Die Wärmetönung der Reaktion



beträgt

$$+ 2 \cdot 57\,580 \text{ Cal.}^1)$$

allerdings bei etwa 15°, während hier Reaktionstemperaturen von ca. 2000° vorliegen. Bei solchen Temperaturen steigt die Wärmetönung auf ca. 60 000 Cal./Mol an (Abschn. 42), also um verhältnismäßig wenig. Wählen wir diesen Wert, so wird

$$W_p = 2 \cdot 60\,000,$$

somit

$$\log (K_p)_{1700} = \log (K_p)_{2257} + \frac{2 \cdot 60\,000}{4,57} \cdot \left(\frac{1}{2257} - \frac{1}{1700} \right)$$

$$\log (K_p)_{1700} = \log (K_p)_{2257} - 3,82$$

$$\log \frac{(K_p)_{1700}}{(K_p)_{2257}} = - 3,82,$$

also

$$\frac{(K_p)_{1700}}{(K_p)_{2257}} = \frac{1}{6610}$$

Die Gleichgewichtskonstante ist also bei 1700° abs. 6610 mal kleiner als bei 2257° abs.

Daraus folgt, daß die Dissoziation bei 1700° abs. oder 1427° C nur noch höchst unbedeutend sein kann.

Nach Gl. 14a ist die Gleichgewichtskonstante im Dissoziationsgrad α ausgedrückt,

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}.$$

Für kleine Werte von α , wie hier, ist

$$K_p \simeq p \frac{\alpha^3}{2}.$$

Da nun nach Abschn. 32 für $p = 1,0333 \text{ kg/qcm}$ und 2257° abs. $(K_p)_{2257} = 3,042/100^3$ ist, so ist

$$(K_p)_{1700} = \frac{1}{6610} \cdot \frac{3,042}{100^3},$$

somit

$$\alpha^3 = \frac{2 \cdot 3,042}{6610 \cdot 100^3 \cdot 1,033},$$

¹⁾ Für flüssiges Wasser als Endprodukt ist $W_p = 2 \cdot 68\,200$; hier handelt es sich nur um die Gasreaktion, also um dampfförmiges Wasser, wofür die Wärmetönung um rd. 600 Cal./kg, also 600 · 18,016 Cal./Mol kleiner ist.

oder in Hundertteilen des Gewichts

$$(100\alpha)^3 = \frac{2 \cdot 3,042}{6610 \cdot 1,033}$$

$$100\alpha = 0,096 \text{ v. H.}; \alpha \cong 1/1000.$$

Bei 1427° C wäre also Wasserdampf erst zu 1 Tausendstel seines Gewichtes (in 1 kg also 1 g) dissoziiert.

Aus unmittelbaren Versuchen bei dieser Temperatur fand Nernst $\alpha = 0,102$, während nach Nernst die genauere Berechnung mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit von W_p mit der Temperatur 0,108 ergibt.¹⁾ Die einfache Näherungsrechnung mit konstantem W_p ist also in diesem Falle ziemlich genau und gibt das Wesen der Sache, nämlich die sehr bedeutende Verringerung der Dissoziation, wenn die Temperatur von 2257 auf 1700° abs. zurückgeht, richtig wieder. Bei 2257° sind noch 17,9 g in 1 kg dissoziiert, bei 1700° abs. etwa 18mal weniger!

36. Zusammenhang zwischen maximaler Arbeit und Wärmetönung; die thermodynamisch unbestimmte Konstante der maximalen Arbeit.

Schon im 29. Abschnitt ergab sich ein ganz allgemeiner Zusammenhang zwischen der maximalen Arbeit \mathfrak{A} und der Wärmetönung W_v bei konstantem Volumen, die Gleichung

$$\mathfrak{A} - W_v = T \cdot \left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT} \right)_v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Im 34. Abschnitt folgte die analoge Beziehung

$$\mathfrak{A} - W_p = T \cdot \left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT} \right)_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Beide Gleichungen gelten nicht allein für Gasreaktionen, sondern für Reaktionen zwischen beliebigen festen, flüssigen und gasförmigen Körpern, da sie lediglich auf den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik fußen.

Im folgenden wird überall mit Gl. 2 gerechnet werden, da bei Reaktionen zwischen festen oder flüssigen Stoffen die Unveränderlichkeit des Volumens viel schwierigere Verhältnisse bedingt, als die Unveränderlichkeit des äußeren Druckes,²⁾ die sich auch in praktischen Fällen von selbst darbietet. Wohl handelt es sich hier vorzugsweise um Gasreaktionen. Aber auch die vollständige thermodynamische Lösung des Problems der Gasreaktionen hat das Nernstsche Wärmetheorem, das für feste und starrflüssige Körper gilt, zur Voraussetzung.

Gl. 2 kann auf einfachere Form gebracht werden. Läßt man rechts den Index weg, indem ein für allemal festgesetzt wird, daß die weiteren Entwicklungen für konstanten Druck gelten, so wird

$$\mathfrak{A}dT - Td\mathfrak{A} = W_p dT.$$

¹⁾ Vgl. auch Abschn. 42.

²⁾ Nernst, Vorwort zu Pollitzer, Chemische Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem.

Der Ausdruck links wird ein vollständiges Differential durch Division mit T^2 . Mit

$$\frac{\mathfrak{A}dT - Td\mathfrak{A}}{T^2} = \frac{W_p}{T^2} dT$$

folgt

$$-d\left(\frac{\mathfrak{A}}{T}\right) = \frac{W_p}{T^2} dT.$$

Die Integration ergibt

$$\frac{\mathfrak{A}}{T} = -\int \frac{W_p}{T^2} dT + C \dots \dots \dots (3)$$

Um nun, wenn W_p und seine Abhängigkeit von T als bekannt vorausgesetzt wird, \mathfrak{A} aus Gl. 3 tatsächlich berechnen zu können, müßte erst die Integrationskonstante C ermittelt werden. Diese ist nämlich nicht beliebig wählbar, sondern muß einen ganz bestimmten Wert besitzen, weil sonst die maximale Arbeit überhaupt keine eindeutig bestimmte Größe wäre.

Der gewöhnliche Weg, diese Konstante aus einem bekannten Paar zusammengehöriger Werte \mathfrak{A}_0 und T_0 zu ermitteln, führt nicht zum Ziel, weil \mathfrak{A}_0 für keine einzige Temperatur bekannt ist. Dagegen ist ja in Abschn. 33 ein anderer Ausdruck für \mathfrak{A} gewonnen worden

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{cal} T \cdot \ln \frac{p^v}{K_p} \dots \dots \dots (4)$$

Dies ergibt, mit Gl. 3 vereinigt

$$-\int \frac{W_p}{T^2} dT + C = \mathfrak{R}_{cal} \cdot \ln \frac{p^v}{K_p},$$

also

$$C = \mathfrak{R}_{cal} \cdot \ln \frac{p^v}{K_p} + \int \frac{W_p}{T^2} dT.$$

Damit also die Integrationskonstante C ermittelt werden kann, muß außer der Wärmetönung und ihrer Temperaturabhängigkeit noch die Gleichgewichtskonstante K_p bei der Temperatur T (und dem vorausgesetzten Drucke p) bekannt sein. Der Wert dieser Konstanten kann nur aus chemischen Messungen gewonnen werden. Es erhellt hieraus, daß die maximale Arbeit chemischer Reaktionen nicht aus thermischen Größen allein berechnet werden kann, soweit die bisherigen Hilfsmittel der Thermodynamik reichen. Würde aber, etwa mit Hilfe eines neuen Gesetzes oder Grundsatzes, ähnlich den beiden bekannten Hauptsätzen der Thermodynamik, der Wert von \mathfrak{A} aus thermischen Größen allein ermittelt werden können, so würde sich mit Hilfe des obigen Zusammenhangs auch die Gleichgewichtskonstante K_p ergeben und diese chemische Größe könnte also aus rein thermischen Messungen berechnet werden. Dadurch

würde ein außerordentlicher Fortschritt in der Anwendung der Thermodynamik auf chemische Reaktionen erreicht.

Dies wird von dem Nernstschen Wärmetheorem¹⁾ geleistet. (Abschn. 38.)

Für die folgenden Ermittlungen ist es zweckmäßig, Gl. 3 in etwas veränderter Form zu verwenden. Der Ausdruck

$$\int \frac{W_p}{T^2} dT$$

läßt sich nach dem Verfahren der teilweisen Integration umformen in

$$\int \frac{W_p}{T^2} dT = -\frac{\bar{W}_p}{T} + \int \frac{1}{T} dW_p.$$

Damit wird aus Gl. 3

$$\mathfrak{A} = W_p - T \cdot \int \frac{dW_p}{T} + CT. \quad (3a)$$

Daraus folgt auch mit Gl. 2

$$\left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_p = -\int \frac{dW_p}{T} + C \quad (4)$$

37. Allgemeiner Verlauf der Wärmetönung und der maximalen Arbeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Reaktionen zwischen festen Stoffen. Verhalten im absoluten Nullpunkt.

Wäre die Wärmetönung unabhängig von der Temperatur, also $W_p = \text{konst.}$, $dW_p = 0$, so ergäbe sich eine sehr einfache Abhängigkeit der Größen \mathfrak{A} und W_p voneinander. Nach Gl. 3a Abschn. 36 würde

$$\mathfrak{A} = W_p + CT.$$

Trägt man W_p und \mathfrak{A} als Ordinaten zu T als Abszissen auf, so würde W_p durch eine wagrechte Gerade, \mathfrak{A} durch eine geneigte Gerade dargestellt, die je nachdem C positiv oder negativ wäre, ansteigend oder abfallend verlaufen würde, Fig. 56. Im absoluten Nullpunkt der Temperatur würden \mathfrak{A} und W_p gleiche Werte besitzen, $\mathfrak{A}_0 = W_{p0}$. Das Letztere ist auch dann noch der Fall, wenn W_p nicht konstant ist, weil nach der Gleichung

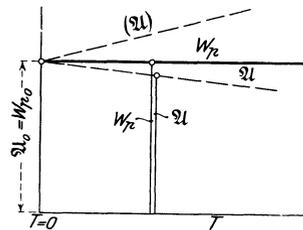


Fig. 56.

$$\mathfrak{A} = W_p + T \cdot \frac{d\mathfrak{A}}{dT} \quad (1)$$

mit $T=0$ auch $\mathfrak{A} = W_p$ wird.

¹⁾ Nachrichten von der Königl. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen. Mathem.-phys. Klasse 1906, Heft 1. W. Nernst, Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen.

In Wirklichkeit ist nun W_p kaum in irgendeinem Falle wirklich konstant. Im allgemeinen gilt nach Abschn. 23

$$\frac{dW_p}{dT} = \sum n(m c_p), \dots \dots \dots (2)$$

d. h. W_p ändert sich mit der Temperatur nach Maßgabe der jeweiligen algebraischen Summe der Wärmekapazitäten der ursprünglichen Stoffe und der Reaktionsprodukte ($n =$ Molekülzahl, $m c_p =$ Molekularwärme). Diese Summe kann positiv oder negativ sein. W_p kann also mit der Temperatur ebensowohl abnehmen als zunehmen; bei einer und derselben Reaktion kann W_p bis zu einer gewissen Temperatur zunehmen, darüber hinaus abnehmen. Ist W_p , wie bei den Brennstoffreaktionen, eine große Zahl, so bleiben die Veränderungen von W_p mit der Temperatur immer verhältnismäßig sehr klein,

so daß die obige erste Annahme einen gewissen Sinn erhält. In anderen Fällen, wo W_p kleiner ist (wie z. B. bei den Umwandlungen eines Stoffes in andere Modifikationen), kann sich W_p mit der Temperatur bedeutend ändern. Im allgemeinen nimmt also W_p einen krummlinigen Verlauf, Fig. 57 u. 58.

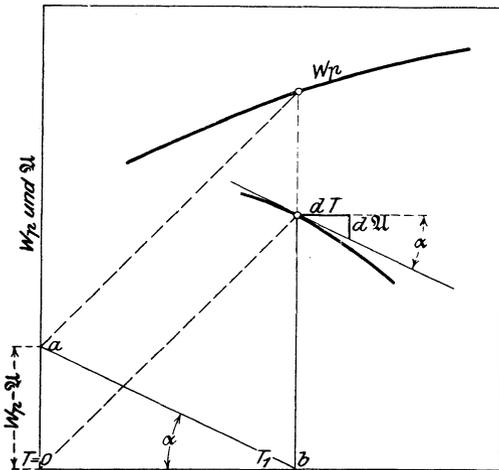


Fig. 57.

Wäre nun für irgendeine Temperatur T_1 der Wert von A gegeben (A_1), so könnte man nach Gl. 1 die Richtung der A -Kurve an dieser Stelle bestimmen¹⁾, Fig. 57. Es wäre nach Gl. 1

$$-\frac{dA}{dT} = \frac{W_p - A}{T}$$

Man hat nur $W_p - A$ vom Ursprung nach oben abzutragen. Die Verbindungslinie ab gibt dann die Tangentenrichtung der A -Kurve für A_1 . Durch schrittweises Wiederholen könnte man so die A -Kurve aus der W_p -Kurve entwickeln.

Der Verlauf von W_p hängt im übrigen von dem der spezifischen Wärmen ab. Bis vor kurzem nahm man an, daß auch bei festen Körpern

$$c = a + bT$$

gesetzt werden könne, jedenfalls über ein beschränktes Gebiet und besonders auch bei tiefen Temperaturen. Ferner weiß man, daß die Molekularwärme einer Verbindung im allgemeinen nicht genau gleich der Summe der Atomwärmen der Einzelbestandteile ist.

¹⁾ Nernst, a. a. O.

Anderen Falles¹⁾ wäre
 daher auch
 und
 Mit
 wird also
 daher

$$\Sigma n (m c_p) = 0,$$

$$\frac{dW_p}{dT} = 0$$

$$W_p = \text{konst.}$$

$$c = a + bT$$

$$\Sigma n (m c_p) = \alpha + \beta T,$$

$$dW_p = (\alpha + \beta T) dT$$

Nach Gl. 4 Abschn. 36 wäre somit

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{A}}{dT} &= - \int \frac{\alpha + \beta T}{T} dT + C \\ &= -\alpha \cdot \ln T - \beta T + C. \end{aligned}$$

Im absoluten Nullpunkt der Temperatur wäre somit

$$\left(\frac{d\mathcal{A}}{dT}\right)_{T=0} = -\alpha \cdot \ln 0 + C = \pm \infty,$$

je nachdem α selbst negativ oder positiv wäre.

Die \mathcal{A} -Kurve würde hiernach bei $T=0$ tangential zur Ordinatenachse verlaufen Fig. 58, wie noch van't Hoff ausgeführt hat²⁾; dies wäre, wie leicht einzusehen, auch dann noch der Fall, wenn dW_p/dT irgend eine andere, nicht lineare Funktion von T wäre, solange nur dW_p/dT für $T=0$ einen endlichen Wert hat, d. h. die Kurventangente an W_p von der Wägetangente abweicht.

Heute ist allerdings auf Grund der Nernstschen Untersuchungen über die spezifische Wärme fester Körper bekannt, daß bei tiefsten Temperaturen das Verhalten der spez. Wärmen ein ganz anderes ist, als man früher annahm; Fig. 58 erleidet auf dieser neuen Grundlage eine grundsätzliche Änderung, wovon der nächste Abschnitt handelt.

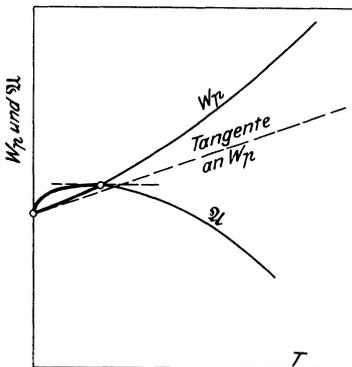


Fig. 58.

38. Das Nernstsche Wärmethorem oder der III. Wärmesatz.

Man kann versuchen, den Verlauf der Kurven der Wärmetönung W_p und der maximalen Arbeit \mathcal{A} einer chemischen Reaktion

¹⁾ Kopp-Neumannsches Gesetz.
²⁾ Boltzmann-Festschrift, 1904, S. 233.

auf Grund von Annahmen über die spezifischen Wärmen bis zu den tiefsten Temperaturen vorauszuberechnen, wie im vorigen Abschnitt gezeigt ist. Solche Annahmen konnten aber zu einer Zeit, als noch keine Versuche über die spezifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen vorlagen, zu keinem sicheren, unter Umständen sogar zu grundsätzlich unrichtigen Ergebnissen führen. Am unsichersten werden die Verhältnisse in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunkts. Außerdem würde dadurch die rein thermodynamische Berechnung von \mathcal{A} doch nicht ermöglicht, da bei einer Temperatur \mathcal{A} bekannt sein muß.

Ein hiervon gänzlich verschiedener Weg wurde von W. Nernst eingeschlagen. Nernst machte die Annahme, daß die maximale Arbeit für Reaktionen zwischen **festen** (oder flüssigen) Körpern nicht erst im absoluten Nullpunkt mit der Wärmetönung identisch werde, sondern sich schon bei **endlichen**, wenn auch u. U. sehr tiefen Temperaturen, nur äußerst wenig von der Wärmetönung unterscheide. Dies ist das Nernstsche Wärmetheorem in seiner ursprünglichen Fassung.

Diese Hypothese war gestützt durch das Verhalten der umkehrbar arbeitenden galvanischen Elemente, die schon bei gewöhnlichen Temperaturen einen elektrischen Arbeitsgewinn liefern können, der fast identisch ist mit der Wärmetönung der in dem Element sich abspielenden chemischen Reaktion. Weiter wurde das Theorem bestätigt durch die von Nernst aus ihm gezogenen Folgerungen, insofern eine ganze Reihe bekannter chemischer Gleichgewichte mit seiner Hilfe zum erstenmal rein thermodynamisch vorausberechnet werden konnten.¹⁾ Die in der Folge von Nernst ausgeführten oder veranlaßten Versuche über die bis dahin unbekannte spezifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen, die zu den überraschendsten Ergebnissen führten (Abschn. 7), erbrachten eine endgültige Begründung des Theorems.²⁾

Vergleicht man den in Abschn. 37, Fig. 58 auf Grund der früheren Annahmen über die spezifischen Wärmen ermittelten Verlauf von \mathcal{A} und W_p im absoluten Nullpunkt mit der Nernstschen Annahme, so findet man einen vollkommenen Gegensatz. Nach Nernst soll die \mathcal{A} -Kurve die W_p -Kurve berühren; nach Fig. 38 berührte sie die Ordinatennachse. Die Nernstsche Annahme zieht aber noch eine weitere Folgerung nach sich. Solange nämlich die W_p -Kurve im absoluten Nullpunkt eine geneigte Richtung hat, muß die \mathcal{A} -Kurve dort eine senkrechte Tangente haben, wenn die Grundgleichung

$$\mathcal{A} - W_p = T \cdot \frac{d\mathcal{A}}{dT} \cdot \dots \dots \dots (1)$$

¹⁾ Nernst, a. a. O. — Ferner insbesondere F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem.

²⁾ Einen Beitrag dazu bilden auch die vom Verf. in Abschn. 40—46 graphisch ausgeführten Gleichgewichtsberechnungen technischer Gasreaktionen.

erfüllt sein soll (Abschn. 37). Das Nernstsche Wärmeththeorem kann also nur dann in Übereinstimmung mit dieser Grundgleichung sein, wenn die W_p -Kurve bei $T=0$ keine geneigte, also eine wagrechte Tangente hat. Dann muß aber, nach dem Nernstschen Theorem, auch die \mathfrak{A} -Kurve eine wagrechte Tangente haben, im vollsten Gegensatz zu der senkrechten Tangente der Fig. 58. Das neue Wärmeththeorem fordert also einen Verlauf von \mathfrak{A} und W_p bei sehr tiefen Temperaturen, wie ihn Fig. 59 zeigt.

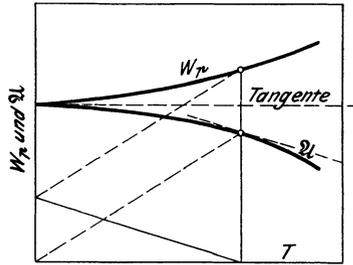


Fig. 59.

Der mathematische Beweis, daß dies notwendig aus der Nernstschen Annahme

$$\left(\frac{dW_p}{dT}\right)_{T=0} = \left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_{T=0} \dots \dots \dots (2)$$

folgt, läßt sich auch wie folgt führen. Aus der allgemein gültigen Gleichung 1 folgt

$$\frac{d\mathfrak{A}}{dT} = \frac{\mathfrak{A} - W_p}{T} \dots \dots \dots (3)$$

und für $T=0$

$$\left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_{T=0} = \frac{\mathfrak{A}_0 - W_{p0}}{0}.$$

Dieser Wert kann von endlicher Größe oder 0 sein, wie es die Nernstsche Annahme verlangt, wenn $\mathfrak{A}_0 = W_{p0}$ ist. Dann wird nämlich

$$\left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_{T=0} = \frac{0}{0}.$$

Den Wert dieses unbestimmten Quotienten erhält man durch Ableitung des Zählers und Nenners von Gl. 3 nach T .

$$\left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_{T=0} = \frac{\frac{d\mathfrak{A}}{dT} - \frac{dW_p}{dT}}{1}.$$

Daraus folgt mit Gl. 2

$$\left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_{T=0} = 0, \dots \dots \dots (4)$$

also auch

$$\left(\frac{dW_p}{dT}\right)_{T=0} = 0. \dots \dots \dots (5)$$

Die thermodynamisch unbestimmte Konstante C in dem Ausdruck der maximalen Arbeit, Abschn. 36, Gl. 3a

$$\mathfrak{A} = W_p - T \cdot \int \frac{dW_p}{T} + CT$$

kann nun aus dem bekannten Verhalten im absoluten Nullpunkt für Reaktionen zwischen kondensierten (festen oder flüssigen) Körpern

bestimmt werden, und damit kann auch \mathfrak{A} für beliebige Temperaturen aus rein thermischen Größen, nämlich aus der Wärmetönung und den spezifischen Wärmen (falls letztere bekannt sind), berechnet werden.

Nach Gl. 4, Abschn. 36 ist

$$\frac{d\mathfrak{A}}{dT} = - \int \frac{dW_p}{T} + C,$$

daher für $T=0$

$$C = \left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT} \right)_{T=0} + \left(\int \frac{dW_p}{T} \right)_{T=0}.$$

Nach Gl. 4 oben ist das erste Glied Null, also

$$C = \left(\int \frac{dW_p}{T} \right)_{T=0}.$$

Nun muß nach dem oben und in Abschn. 37 Ausgeführten die Kurve der Wärmetönung eine wagrechte Tangente haben, d. h. Gl. 5 muß erfüllt sein. Welche Funktion von T also auch W_p sein mag, d. h. wie auch die spez. Wärmen sich verhalten mögen, jedenfalls muß $dW_p/dT=0$ sein, wenn $T=0$ ist.

Wir können z. B. setzen

$$\frac{dW_p}{dT} = \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots$$

Dann wird

$$\begin{aligned} \int \frac{dW_p}{T} &= \int \beta dT + \int \gamma T dT + \int \delta T^2 dT \\ &= \beta T + \frac{1}{2} \gamma T^2 + \dots \end{aligned}$$

Für $T=0$ wird also auch

$$\int \frac{dW_p}{T} = 0.$$

daher wird nach Gl. 5

$$C = \left(\int \frac{dW_p}{T} \right)_{T=0} = 0. \dots \dots \dots (6)$$

Die thermodynamisch unbestimmte Konstante fester Reaktionen ist also gleich Null. Damit wird der Wert der maximalen Arbeit solcher Reaktionen

$$\mathfrak{A} = W_p - T \cdot \int \frac{dW_p}{T}.$$

An Stelle des unbestimmten Integrals läßt sich ein bestimmtes einführen. Schreibt man nämlich

$$\frac{\mathfrak{A} - W_p}{T} = - \int \frac{dW_p}{T}$$

und addiert rechts und links den Ausdruck

$$\left(\int \frac{dW_p}{T} \right)_{T=0} = \int_0^0 \frac{dW_p}{T},$$

den man, da er selbst Null ist, links auch weglassen kann, so wird

$$\frac{\mathfrak{A} - W_p}{T} = - \int \frac{dW_p}{T} + \int_0^0 \frac{dW_p}{T} = - \int_0^T \frac{dW_p}{T},$$

oder

$$\mathfrak{A} = W_p - T \cdot \int_0^T \frac{dW_p}{T} \dots \dots \dots (7)$$

oder

$$\mathfrak{A} = - T \int_0^T \frac{W_p}{T^2} dT \dots \dots \dots (7a)$$

Die untere Integralgrenze 0 kann wegen Gl. 6 auch weggelassen werden. Da nun W_p und dW_p vollständig bestimmt sind, sobald W_p für irgend eine Temperatur und außerdem die spezifischen Wärmen zwischen 0 und T gegeben sind, so ist nach Gl. 7 auch \mathfrak{A} ohne Kenntnis chemischer Größen berechenbar.

Auf dieser Grundlage lassen sich z. B. die Umwandlungs-Erscheinungen thermodynamisch behandeln. So hat Nernst die Umwandlungstemperatur des monoklinen in rhombischen Schwefel aus der Wärmetönung und den gemessenen spez. Wärmen beider Modifikationen berechnet und in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem Versuch gefunden. Betreffend die Umwandlung von Graphit in Diamant vgl. Pollitzer, S. 136.

Für uns sind diese Beziehungen hauptsächlich wichtig wegen ihrer Anwendung bei Gasreaktionen, die in den nächsten Abschnitten behandelt sind.

An dieser Stelle sei die Anwendung von Gl. 7 auf den Schmelz- oder Erstarrungsvorgang gezeigt, der eine Zustandsänderung (oder Reaktion) darstellt, bei welcher die Grundbedingung von Gl. 7 erfüllt ist, daß nämlich nur feste und flüssige Körper auftreten.

Die Wärmetönung W_p dieser Reaktion ist identisch mit der Schmelzwärme s ,

$$W_p = s,$$

deren Wert positiv ist, wenn an den Erstarrungsvorgang gedacht wird.

Gl. 7a lautet daher

$$\mathfrak{A} = -T \int \frac{s}{T^2} dT.$$

Die Schmelzwärme ist ihrerseits gleich dem Unterschied der Sublimations- und der Verdampfungswärme

$$s = r' - r, \text{ daher ist}$$

$$\mathfrak{A} = -T \int \frac{r' - r}{T^2} dT. \dots \dots \dots (8)$$

Nun kann \mathfrak{A} in diesem Falle auch direkt berechnet werden, wenn man den Erstarrungsvorgang in umkehrbarer Weise ausführt. Im

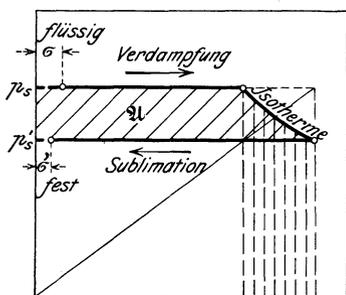


Fig. 60.

Druck-Volumen-Diagramm Fig. 60 gehören zum Zustand der Flüssigkeit und des erstarrten Körpers die verschiedenen Dampfdrücke p_s und p'_s (Abschn. 18). Vom flüssigen zum festen Zustand kann man in folgender Weise umkehrbar gelangen. Man verdampft zunächst die Flüssigkeit bei dem konstanten Druck p_s , wobei ihr Volumen auf das Sättigungsvolumen v_s anwächst. Den gasartigen gesättigten Dampf läßt man sich isothermisch bis auf p'_s ausdehnen. Dann entzieht man dem (leicht

überhitzten) Dampf bei dem konstanten Druck p'_s die Sublimationswärme r' , bis er fest geworden ist. Die schraffierte Fläche ist die geleistete Arbeit. Wenn das Volumen des festen und flüssigen Körpers gegenüber dem Dampfvolmen vernachlässigt und für die Dampfisotherme das Gasgesetz angenommen wird, ist diese Fläche

$$\mathfrak{A} = A p_s v_s \ln \frac{p'_s}{p_s}, \dots \dots \dots (9)$$

Nun ist aber nach der Clapeyron-Clausius'schen Gleichung (Abschn. 18)

$$\ln p_s = \frac{1}{AR_s} \int \frac{r dT}{T^2} + i$$

$$\ln p'_s = \frac{1}{AR'_s} \int \frac{r' dT}{T^2} + i',$$

daher wird auch

$$\mathfrak{A} = \frac{p_s v_s}{R} \int \frac{r - r'}{T^2} dT + \frac{p_s v_s}{R} (i - i')$$

oder wegen

$$p_s v_s = RT$$

$$\mathfrak{A} = T \int \frac{r - r'}{T^2} dT + T (i - i').$$

Wird dieser Wert mit dem oben aus Gl. 7 a gewonnenen Ausdruck Gl. 8 gleichgesetzt, so folgt

$$T(i - i') = 0,$$

also

$$i = i' \dots \dots \dots (10)$$

Die Dampfdruckkonstante hat also den gleichen Wert, ob der Dampf mit dem flüssigen oder mit dem festen Körper im Gleichgewicht steht.

Die Schmelztemperatur. Mit dem Drucke ändert sich, wie bekannt, die Schmelztemperatur, wenn auch nur sehr wenig. So betrachtet, ist die Schmelztemperatur kein eindeutig bestimmter Wert. Als Schmelztemperatur schlechthin könnte man diejenige Schmelztemperatur bezeichnen, bei welcher der feste, flüssige und dampfförmige Körper im Gleichgewicht stehen. In diesem Zustand ist dann auch der Dampfdruck über dem festen gleich dem über dem flüssigen Körper

$$p_s = p_s'$$

und daher die Arbeitsleistung \mathfrak{A} nach Gl. 9 beim Erstarren gleich null, weil $\ln p_s/p_s' = \ln 1 = 0$ ist oder die schraffierte Fläche Fig. 60 zu einer Linie zusammenschrumpft. Für diesen Zustand ergibt also Gl. 7

$$\begin{aligned} 0 &= W_p - T_0 \int_0^{T_0} \frac{dW}{T} \\ &= s - T_0 \int_0^{T_0} \frac{ds}{T} \\ s &= T_0 \cdot \int_0^{T_0} \frac{ds}{T} . \end{aligned}$$

Aus dieser Gleichung kann die Unbekannte T_0 , also die Schmelztemperatur errechnet werden, sobald die Schmelzwärme s und ihre Temperaturabhängigkeit bekannt sind. Nun gilt für die Schmelzwärme ein genau entsprechendes Gesetz der Abhängigkeit von der Temperatur, wie für die Verdampfungswärme in Abschn. 17 Gl. 3, also

$$\frac{ds}{dT} = c_{pfl} - c_{pfest} .$$

Man erhält daher

$$s = T_0 \int_0^{T_0} \frac{c_{pfl} - c_{pfest}}{T} dT$$

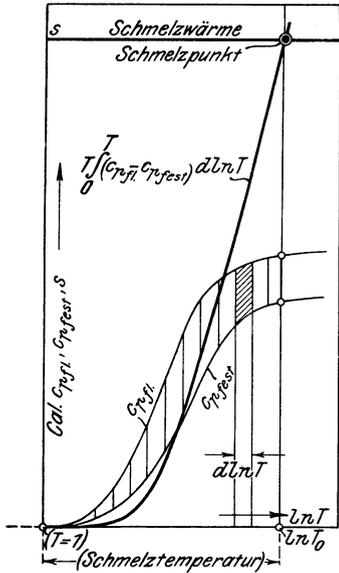


Fig. 61.

oder

$$s = T_0 \int_0^{T_0} (c_{p,fl} - c_{p,fest}) d \ln T .$$

Trägt man nun die spezifischen Wärmen des flüssigen und festen Körpers als Ordinaten zu $\ln T$ als Abszissen auf, Fig. 61, so stellt die Fläche zwischen beiden Kurven den Wert des Integrals dar. Stellt man das Produkt aus dieser Fläche und der jeweiligen oberen Temperatur wieder als Kurve dar (Fig. 61), so liegt der Schmelzpunkt da, wo die Ordinate dieser Kurve gleich der Schmelzwärme ist. Der praktischen Anwendung steht zurzeit die Unkenntnis der spez. Wärme der festen und besonders der unterkühlten flüssigen Körper bis in die Nähe des absoluten Nullpunkts im Wege.

39. Das Nernstsche Wärmetheorem bei Gasreaktionen. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten und des Absolutwerts der maximalen Arbeit aus thermischen Größen.

Das Nernstsche Wärmetheorem gilt nur für feste oder unterkühlte flüssige Körper (sog. „kondensierte Systeme“). Nichtsdestoweniger läßt sich auf seiner Grundlage auch die maximale Arbeit und die Gleichgewichtskonstante von Gasreaktionen berechnen, wie Nernst gezeigt hat.

Man kann sich eine Reaktion zwischen festen oder flüssigen Körpern auf zweierlei Wegen ausgeführt denken; entweder direkt oder so, daß die Körper zunächst durch Verdampfung in den Gaszustand gebracht werden, darauf die beabsichtigte Reaktion zwischen diesen Gasen stattfindet und endlich die Reaktionsprodukte durch Kondensation in den festen oder flüssigen Zustand übergeführt werden. Auf beiden Wegen muß, wenn sie in allen ihren Teilen umkehrbar sind, die gleiche (maximale) Arbeit gewonnen werden, weil das Endprodukt das gleiche ist. (Abschn. 27.)

Die auf dem ersten, direkten Wege gewonnene Arbeit ist nach Abschn. 38, Gl. 7

$$\mathcal{A} = W_{kond} - T \cdot \int_0^T \frac{dW_{kond}}{T} , (1)$$

worin W_{kond} die Wärmetönung der Reaktion zwischen den festen Stoffen bedeutet.

Bei dem zweiten Wege benützen wir das in Abschn. 31, Fig. 53 geschilderte Verfahren der umkehrbaren Gasreaktion; zum Unterschied von jenem Fall, wo die Gase in großen Vorratsbehältern gedacht waren, denken wir uns jetzt die festen oder flüssigen Stoffe, sowohl die Ausgangsstoffe als die Endprodukte, in ebensolchen Behältern vorhanden. Die Behälter der Ausgangsstoffe werden von außen geheizt, so daß die Stoffe verdampfen, die anderen gekühlt, so daß die Endprodukte kondensieren.

Die Verdampfung und Kondensation aller Stoffe muß bei der gemeinsamen konstanten Temperatur T erfolgen; sämtliche Stoffe stehen dann unter verschiedenen Drücken, jeder unter seinem zur Temperatur T gehörigen Siededruck (bei flüssigen Stoffen) bzw. Sublimationsdruck (bei festen Stoffen). Diese Drücke seien nacheinander $p_1, p_2, p_3 \dots$ für die Ausgangsstoffe, $p_1', p_2', p_3' \dots$ für die Endstoffe.

Aus diesen Verdampfern entnehmen nun die Motoren Fig. 53 die Ausgangsstoffe als Betriebsgase, während die Kompressoren die Endstoffe in die Kühlbehälter drücken. Die äußeren Verdampfungsarbeiten sind identisch mit den Volldruckarbeiten der Motoren, die äußeren Kondensationsarbeiten mit den Volldruckarbeiten der Kompressoren. Indem wir nun die Summe aller Motoren- und Kompressoren-Leistungen (die letzteren negativ) ansetzen, sind die Verdampfungs- und Kondensationsarbeiten bereits berücksichtigt. Der gesamte, verfügbare Arbeitsgewinn kann also genau so ausgerechnet

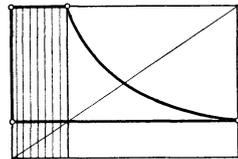


Fig. 62.

werden, wie die maximale Arbeit einer Gasreaktion, die mit den verschieden großen Drücken $p_1, p_2, p_3 \dots$ der Einzelgase beginnt und mit den verschieden großen Drücken p_1', p_2', p_3' der Reaktionsprodukte endet. Nach Abschn. 33 Gl. 7 ist in diesem Falle

$$\mathfrak{A} = - \Re T \cdot \ln K_p + \Re T \cdot \ln \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \dots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \dots} \quad (2)$$

Durch Gleichsetzen von \mathfrak{A} nach Gl. 1 und 2 folgt

$$W_{kond} - T \cdot \int_0^T \frac{dW_{kond}}{T} = - \Re T \cdot \ln K_p + \Re T \cdot \ln \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \dots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \dots}$$

oder

$$\Re T \cdot \ln K_p = - W_{kond} + T \cdot \int_0^T \frac{dW_{kond}}{T} + \Re T \cdot \Sigma (n \ln p) \quad (3)$$

Diese Gleichung enthält rechts nur thermische Größen: Die Wärmetönung der festen oder flüssigen Reaktion und ihre von den spezifischen Wärmen dieser Stoffe abhängige Änderung mit der Tem-

peratur; außerdem die Verdampfungs- bzw. Sublimationsdrücke der Stoffe bei der Temperatur T .

Hiernach ist also die linksstehende Gleichgewichtskonstante der Gasreaktion zwischen den gleichen Stoffen lediglich aus thermischen Größen berechenbar. Vor Aufstellung des Nernstschen Wärmetheorems war dies nicht möglich.

Gleichung 3 kann noch erheblich vereinfacht werden, wenn man für die Dampfdrücke p die Verdampfungswärme r (für 1 Mol) einführt. Aus der Clapeyron-Clausiussschen Gleichung folgt nach Abschn. 18

$$\ln p = \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \cdot \int \frac{r dT}{T^2} + i ,$$

mit i als einer Konstanten; wegen

$$\int \frac{r dT}{T^2} = -\frac{r}{T} + \int \frac{dr}{T}$$

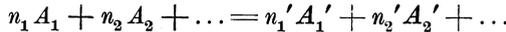
wird auch

$$\ln p = -\frac{r}{\mathfrak{R}_{cal} T} + \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \int \frac{dr}{T} + i .$$

Damit wird der in Gl. 3 rechts stehende Ausdruck, in dem die Dampfdrücke p auftreten

$$\mathfrak{R} T \sum n \ln p = -\sum n r + T \cdot \sum \int \frac{n dr}{T} + \mathfrak{R}_{cal} T \cdot \sum (n i) , \quad \dots \quad (4)$$

sämtliche Summen algebraisch so gedacht, daß die Molekülzahlen $n_1', n_2' \dots$ der Ausgangsstoffe der Reaktion positiv, die der Endstoffe $n_1, n_2' \dots$ negativ gesetzt werden, wenn das Schema der Gasreaktion lautet



Hiermit wird nun aus Gl. 3

$$\mathfrak{R} T \cdot \ln K_p = -W_{kond} + T \cdot \int_0^T \frac{dW_{kond}}{T} - \sum n r + T \cdot \sum \int \frac{n dr}{T} + \mathfrak{R}_{cal} T \sum (n i) .$$

Wir fassen die Glieder rechts wie folgt zusammen:

$$\mathfrak{R} T \cdot \ln K_p = - [W_{kond} + \sum n r] + T \left[\int_0^T \frac{dW_{kond}}{T} + \sum \int \frac{n dr}{T} \right] + \mathfrak{R}_{cal} T \sum n i \quad \dots \quad (5)$$

Die erste Klammer rechts ist nach Abschn. 22, Gl. 2 die Wärmeerzeugung $W_{p_{gas}}$ der Gasreaktion

$$W_{p_{gas}} = W_{kond} + \sum n r .$$

Durch Ableitung wird

$$dW_{p_{gas}} = dW_{kon\ddot{a}} + \Sigma ndr ,$$

also

$$\frac{dW_{p_{gas}}}{T} = \frac{dW_{kon\ddot{a}}}{T} + \frac{\Sigma ndr}{T}$$

und durch Integration

$$\int \frac{dW_{p_{gas}}}{T} = \int \frac{dW_{kon\ddot{a}}}{T} + \Sigma \int \frac{ndr}{T} .$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit der zweiten Klammer von Gl. 5. Diese Gleichung geht daher über in

$$\Re_{cal} T \cdot \ln K_p = -W_{p_{gas}} + T \cdot \int \frac{dW_{p_{gas}}}{T} + \Re T \cdot \Sigma ni$$

oder unter Weglassung des Index *gas*

$$\ln K_p = -\frac{W_p}{\Re_{cal} T} + \frac{1}{\Re_{cal}} \int \frac{dW_p}{T} + \Sigma ni . . . (6)$$

An die Stelle der von der Temperatur abhängigen Dampfdrücke in Gl. 3 sind jetzt die Dampfdruckkonstanten *i* getreten, und die Wärmetönung der kondensierten Stoffe ist durch diejenige der Gase ersetzt.

Die maximale Arbeit der Gasreaktion ist nach Abschn. 33, Gl. 6

$$\mathfrak{A}_{gas} = -\Re_{cal} T \cdot \ln K_p + \nu \Re_{cal} T \cdot \ln p .$$

Mit $\ln K_p$ aus Gl. 6 oben wird also

$$\mathfrak{A}_{gas} = W_p - T \cdot \int \frac{dW_p}{T} - \Re_{cal} T \cdot [\Sigma ni - \nu \cdot \ln p] . (7)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem allgemeinen Wert von \mathfrak{A} nach Abschn. 36, Gl. 3a

$$\mathfrak{A}_{gas} = W_p - T \cdot \int \frac{dW_p}{T} + C \cdot T ,$$

so erkennt man, daß die thermodynamisch unbestimmte Konstante C für Gasreaktionen den Wert hat

$$C = -\Re_{cal} \cdot \Sigma ni + \nu \cdot \Re_{cal} \cdot \ln p (6)$$

Führt man die Drücke in *at* ein und beschränkt sich auf atmosphärischen Druck, so wird $\ln p = 0$ und

$$C = -\Re_{cal} \cdot \Sigma ni (6a)$$

Bei Gasreaktionen, die ohne Änderung der Molekülzahl verlaufen, $\nu = 0$, gilt dies für alle Drücke.

40. Die praktische Ausführung der Berechnung spezieller chemischer Gas-Gleichgewichte auf Grund des Nernstschen Wärme-theorems.

Allgemeines Verfahren. In erster Linie handelt es sich immer um die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_p , da durch diese in Verbindung mit den stöchiometrischen Beziehungen die Zusammensetzung der Reaktionsgemische im Gleichgewichtszustand bestimmt wird.

Mit K_p ist auch die maximale Arbeit \mathfrak{A} der Gasreaktion bekannt (Gl. 6 Abschn. 33).

$$\begin{aligned}\mathfrak{A} &= \mathfrak{R}_{cal} \cdot T \cdot \ln \frac{p^v}{K_p} \\ &= 2,303 \cdot 1,985 \cdot T \cdot \log \frac{p^v}{K_p} \\ \mathfrak{A} &= 4,571 \cdot T \cdot \log \frac{p^v}{K_p} \dots \dots \dots (1)\end{aligned}$$

Sind diese Stoffe mit ungleichen Drücken p , statt dem gleichen Drucke p , gegeben, so wird nach Abschn. 33 Gl. 7 u. f.

$$\mathfrak{A} = -4,571 \cdot T \cdot \log K_p + 4,571 T \cdot \sum n \log p \dots \dots (1a)$$

Nun ist nach dem vorigen Abschnitt Gl. 6, wenn \log statt \ln und $\mathfrak{R}_{cal} = 1,985$ gesetzt wird

$$\log K_p = -\frac{W_p}{4,571 T} + \frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T} + \sum n \mathfrak{C}, \dots (2)$$

mit \mathfrak{C} als Dampfdruckkonstante (Abschn. 18).

Um die zahlenmäßige Berechnung dieses Wertes für bestimmte Reaktionen handelt es sich jetzt.

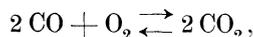
Hierbei ist zuerst zu beachten, daß der Wert W_p im ersten Glied, die Wärmetönung der Reaktion bei der Temperatur T , keine unveränderliche Größe ist. Wenn aber für irgend eine Temperatur T_1 sein Wert W_{p_1} aus Versuchen bekannt ist, so kann W_p auch für jede andere Temperatur T berechnet werden, vorausgesetzt, daß man den Verlauf der spezifischen Wärmen (Molekularwärmen mc_p) zwischen T_1 und T für sämtliche an der Reaktion beteiligten Stoffe kennt. Nach Abschn. 23 ist

$$\frac{dW_p}{dT} = \sum n (mc_p) \dots \dots \dots (3)$$

und man erhält hieraus durch Integration

$$W_p - W_{p_1} = \int_{T_1}^T \sum n (mc_p) \cdot dT \dots \dots \dots (4)$$

Ist also z. B. von der im folgenden Abschnitt behandelten Reaktion



dem Kohlensäuregleichgewicht, die Wärmetönung W_p , bei Zimmer-temperatur bekannt (Verbrennungswärme von 2 Mol Kohlenoxyd) und außerdem der Verlauf der spezifischen Wärmen des Kohlenoxyds, des Sauerstoffs und der Kohlensäure, so kann man, wie schon in Abschn. 23 für eine andere Reaktion gezeigt, leicht auf graphischem Wege den Wert $\int_{T_1}^T \Sigma n(m c_p) \cdot dT$ finden, um den sich die Wärmetönung von T_1 bis T ändert. Wir tragen zu den Temperaturen als Abszissen die folgenden Ordinaten auf: von CO die doppelten Molekularwärmen $2 \cdot (m c_p)_{CO}$, von O_2 die einfachen Molekularwärmen $(m c_p)_{O_2}$, von CO_2 die Werte $2 \cdot (m c_p)_{CO_2}$ Fig. 63. Bei einer beliebigen Temperatur ist dann

$$\Sigma n(m c_p) = 2 \cdot (m c_p)_{CO} + (m c_p)_{O_2} - 2 \cdot (m c_p)_{CO_2}.$$

Addiert man die Ordinaten der Kurven für $[O_2]$ und $2 [CO]$, so ist der letztere Ausdruck gleich dem Ordinatenstück zwischen dieser Kurve und der Kurve für $2 [CO_2]$; positiv, wo die letztere Kurve niedriger, negativ, wo sie höher verläuft. Der schmale Streifen zwischen zwei benachbarten Ordinaten ist

$$\Sigma n(m c_p) \cdot dT$$

und das gesuchte Integral ist daher das Flächenstück zwischen den Abszissen T_1 und T der gleichen Kurven; positiv links vom Punkte S, negativ rechts davon. Die Fläche stellt die Anzahl der Kalorien dar, um die sich die Wärmetönung von T_1 bis T ändert (im obigen Fall vergrößert). Trägt man auch die Wärmetönungen selbst als Ordinaten auf, so erhält man eine Kurve ähnlich wie in Fig. 63 unten. (Maßstäbliche Kurven vgl. Fig. 65, 68, 71.) Aus dieser Kurve kann die Wärmetönung W_p in Gl. 2 für jede in der Fig. 63 enthaltene Temperatur entnommen werden.

Um K_p für die Temperatur T bestimmen zu können, handelt es sich weiter um den Wert des allgemeinen Integrals

$$\int \frac{dW_p}{T}$$

für die betreffende Temperatur.

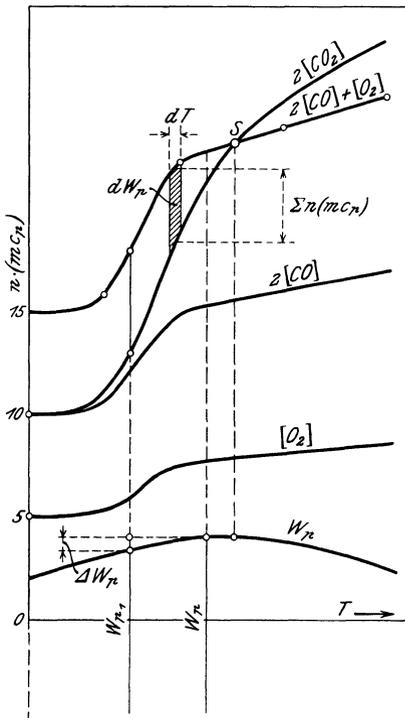


Fig. 63 (nicht maßstäbl.).

Sind nun die spezifischen Wärmen, die in dW_p enthalten sind, nicht durch integrable analytische Beziehungen, sondern graphisch gegeben, so kann man das Integral nicht ohne weiteres bestimmen. Es läßt sich jedoch graphisch auf dem gleichen Wege ermitteln, wie früher in Abschn. 18 das Integral

$$\int \frac{dr}{T}$$

Man hat zunächst

$$\int_{T_0}^T \frac{dW_p}{T} = \int \frac{dW_p}{T} - \int_{T_0}^{T_0} \frac{dW_p}{T},$$

also

$$\int \frac{dW_p}{T} = \int \frac{dW_p}{T} + \int_{T_0}^{T_0} \frac{dW_p}{T} \dots \dots \dots (5)$$

Das erste Integral rechts ist ein bestimmtes zwischen den Grenzen T und T_0 , das ohne weiteres graphisch gegeben ist; das zweite ein unbestimmtes, dessen Wert jedoch angegeben werden kann, wenn T_0 eine sehr tiefe Temperatur ist.

Wegen

$$dW_p = \sum n(m_{c_p}) \cdot dT$$

ist

$$\int \frac{dW_p}{T} = \int \sum n(m_{c_p}) \cdot \frac{dT}{T},$$

oder mit

$$\frac{dT}{T} = d \ln T$$

$$\int \frac{dW_p}{T} = \int \sum n(m_{c_p}) \cdot d \ln T.$$

Trägt man nun, ähnlich wie oben in Fig. 63, wieder die Werte $n(m_{c_p})$ für die beteiligten Stoffe als Ordinaten, als Abszissen jedoch nicht die absoluten Temperaturen selbst, sondern ihre Logarithmen auf, so erhält man das bestimmte Integral in Gl. 5

$$\int_{T_0}^T \sum n \cdot (m_{c_p}) \cdot d \ln T = F' \dots (6)$$

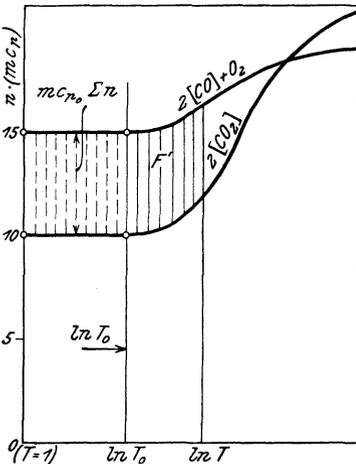


Fig. 64.

als Flächenstück zwischen den Kurven für $\sum 2 [CO] + [O_2]$ und $[CO_2]$, in Fig. 64 ausgezogen schraffiert.

Den anderen, allgemeinen Teil in Gl. 5

$$\int \frac{dW_p}{T}^{T_0}$$

des Integrals Gl. 5 erhält man wie folgt.

Nach Abschn. 7 fällt die spezifische Wärme der Gase bei einer gewissen tiefen, aber endlichen Temperatur $T_0 \cong 40-60^0$ abs. bis auf die spezifische Molekularwärme der 1atomigen Gase, die unveränderlich ist und einen Wert gleich 5 besitzt. Von T_0 an abwärts ist also $\Sigma n(m c_p)$ unveränderlich, nämlich $5 \cdot \Sigma n$; im obigen Beispiel, wo $\Sigma n = 2 + 1 - 2 = +1$ ist, gleich 5, allgemein $(m c_p)_0 \cdot \Sigma n$. Man hat daher in dem Gebiet zwischen 0 und T_0

$$\int \frac{dW_p}{T} = (m c_p)_0 \cdot \Sigma n \cdot \int \frac{dT}{T} = (m c_p)_0 \cdot \Sigma n \cdot \ln T.$$

Daher ist

$$\int \frac{dW_p}{T}^{T_0} = m c_{p_0} \cdot \Sigma n \cdot \ln T_0 \dots \dots \dots (7)$$

Dieser Ausdruck ist aber identisch mit der in Fig. 64 gestrichelt schraffierten Rechteckfläche F'_0 , die links durch die Ordinate bei $\ln T = 0$ (also $T = 1$), rechts durch die Ordinate bei $\ln T_0$ begrenzt wird. Daher ist das gesuchte unbestimmte Integral Gl. 5

$$\int \frac{dW_p}{T}^T = F' + F'_0$$

einfach gleich der ganzen schraffierten Fläche in Fig. 64, die zwischen den Ordinaten für $\ln 1 = 0$ und $\ln T$ liegt. Seine Auswertung ist hiermit auf die Planimetrierung dieser Fläche zurückgeführt.

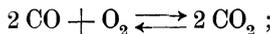
Schließlich müssen noch die Dampfdruckkonstanten \mathcal{C} sämtlicher beteiligten Gase bekannt sein (Abschn. 18). Man hat dann etwa für das obige Beispiel

$$\Sigma n \cdot \mathcal{C} = 2 \mathcal{C}_{CO} + \mathcal{C}_{O_2} - 2 \mathcal{C}_{CO_2}.$$

Nach diesem Verfahren sind alle folgenden Beispiele berechnet. Es hat den Vorzug, von analytischen Ausdrücken für die spezifischen Wärmen frei zu sein und sich für jeden beliebigen Verlauf dieser Werte gleich einfach und übersichtlich unter Berücksichtigung der genauen Versuchswerte für c_p durchführen zu lassen.

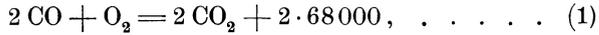
41. Dissoziation der Kohlensäure. (Beispiel zu Abschn. 40.)

Wir schreiben die Reaktionsgleichung in der Form



der obere Pfeil stellt die Verbrennung des Kohlenoxyds, der untere die Dissoziation der Kohlensäure dar; im Gleichgewicht erfolgen

beide Vorgänge in gleichem Umfang. Die Wärmetönung W_p der ersten Reaktion



mit der wir rechnen, ist positiv. Die Gleichgewichtskonstante K_p , ausgedrückt in den Partialdrücken von CO, O₂ und CO₂ ist nach Abschn. 31, Gl. 2

$$K_p = \frac{p^2_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}}{p^2_{\text{CO}_2}}, \dots \dots (2)$$

ganz ähnlich wie bei der Wasserdampfdissoziation. Diesen Wert, der ja für eine Reihe von Temperaturen durch chemische Messungen

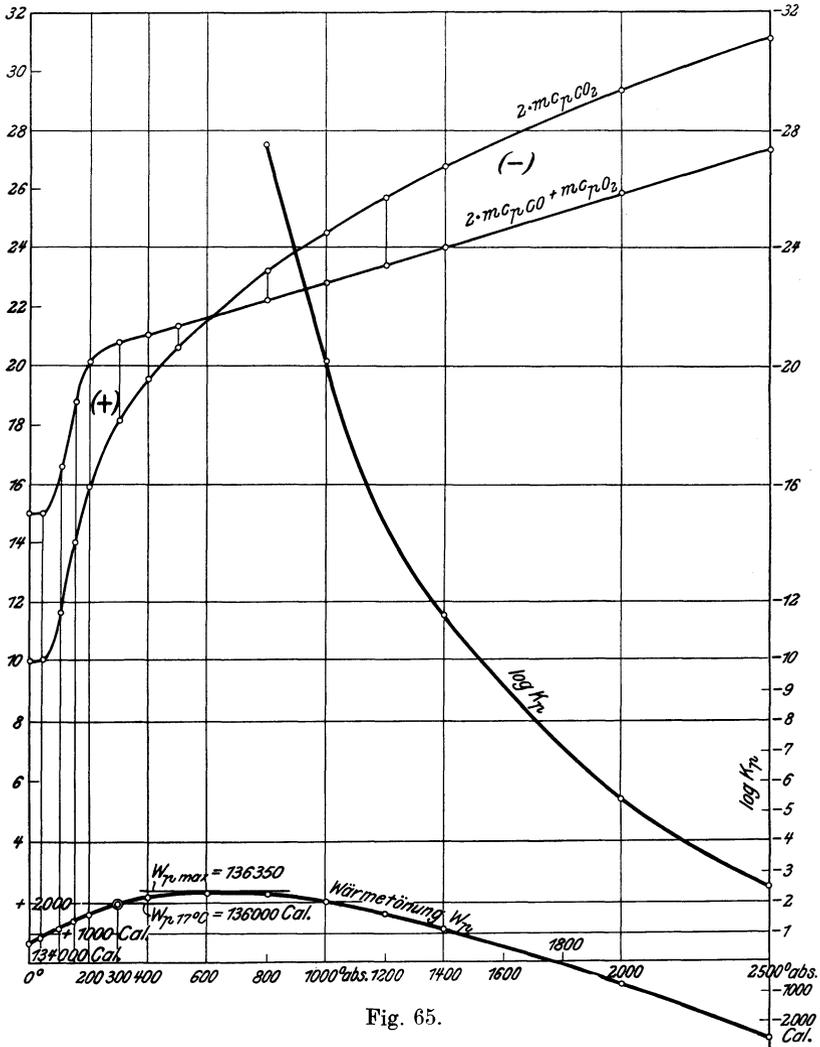


Fig. 65.

bestimmt wurde, betrachten wir jetzt als unbekannt und berechnen ihn auf Grund der obigen Darlegungen nach Abschn. 40 aus thermischen Größen, nämlich der bekannten Wärmetönung des Kohlenoxyds bei Zimmertemperatur (ca. 17⁰) und den spezifischen Wärmen. Bei den letzteren müssen wir zwischen $T = 273 + 17 = 290$ und $T = 0$ die Versuchswerte nach Analogie des Wasserstoffs extrapolieren. Wir nehmen an, daß die Molekularwärmen von CO und O₂ untereinander und mit derjenigen von H₂ identisch bleiben, wie bei höheren Temperaturen. Die Molekularwärme der Kohlensäure kann nach Fig. 48, Abschn. 23 graphisch mit ziemlicher Sicherheit extrapoliert werden.

Fig. 65 enthält die Unterlagen für die graphische Berechnung der Wärmetönung W_p von $T = 290$ abwärts bis $T = 0$ und aufwärts bis $T = 2500$. W_p erreicht bei rd. $T = 600$ einen Größtwert von 136 350 Cal. gegen 136 000 Cal. bei Zimmertemperatur. Am absoluten Nullpunkt ist noch $W_p = 134 674$ Cal., bei $T = 2000$ noch 133 236 Cal. Die Änderungen von W_p sind somit verhältnismäßig unbedeutend.

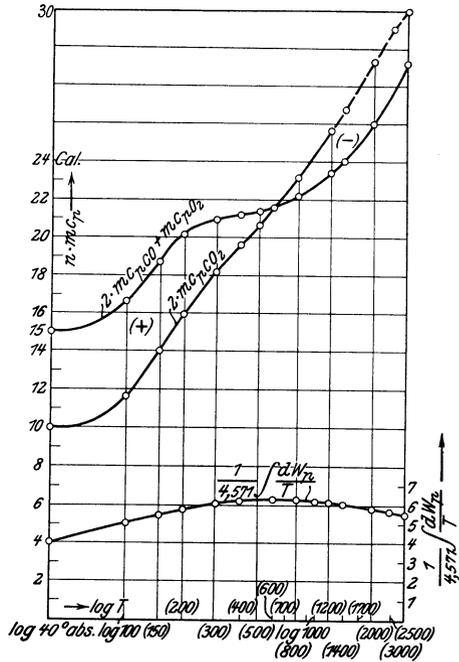


Fig. 65 a.

Die Unterlagen zur Berechnung von $\int \frac{dW_p}{T}$ enthält Fig. 65 a, in der als Abszissen die Werte $\log T$, als Ordinaten wieder die mit den Moleküllzahlen vervielfachten Molekularwärmen aufgetragen sind. Die Flächenstücke von $\log T = 0^1$ bis $\log T$ sind die Werte $\frac{1}{2,303} \int \frac{dW_p}{T}$ und aus diesen ergibt sich durch Division mit $\mathfrak{R}_{cal} = 1,985$ der Wert

$$\frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T}.$$

Die Zahlentafel enthält diese Werte für eine Reihe von Temperaturen. Schließlich ist mit den Werten von \mathfrak{C} aus Abschn. 18

$$\Sigma n\mathfrak{C} = 2 \cdot 3,514 + 2,814 - 2 \cdot 3,214 = 3,414.$$

¹⁾ In Fig. 65 a nicht mehr enthalten.

Hiermit sind nun alle Größen bekannt, die nach der Gleichung

$$\log K_p = -\frac{W_p}{4,571T} + \frac{1}{4,571} \cdot \int \frac{dW_p}{T} + \Sigma n \mathfrak{C} \quad (3)$$

zur Berechnung von K_p erforderlich sind. Die tabellarische Zusammenstellung enthält dieselben, sowie die Werte von $\log K_p$ und K_p (für p in kg/qcm).

In Fig. 66 sind die so berechneten Werte von $\log K_p$ als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen aufgetragen; außerdem eine von Nernst aus Versuchen gewonnene Reihe von Werten (N).

Die Werte-Reihen fallen nahe zusammen. In dem Temperaturgebiet, wo die Dissoziation in Betracht kommt, d. h. oberhalb etwa 1500°C , können sie ganz zur Deckung gebracht werden, wenn man die Konstante

$$\Sigma n \mathfrak{C} = 2 \mathfrak{C}_{\text{CO}} + \mathfrak{C}_{\text{O}_2} - \mathfrak{C}_{\text{CO}_2}$$

die nach Nernst gleich 3,4 ist, auf 3,1 vermindert.

Um nun aus den Werten $\log K_p$ den Dissoziationsgrad α zu berechnen, verfährt man ebenso wie in Abschn. 32. Es wird

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}$$

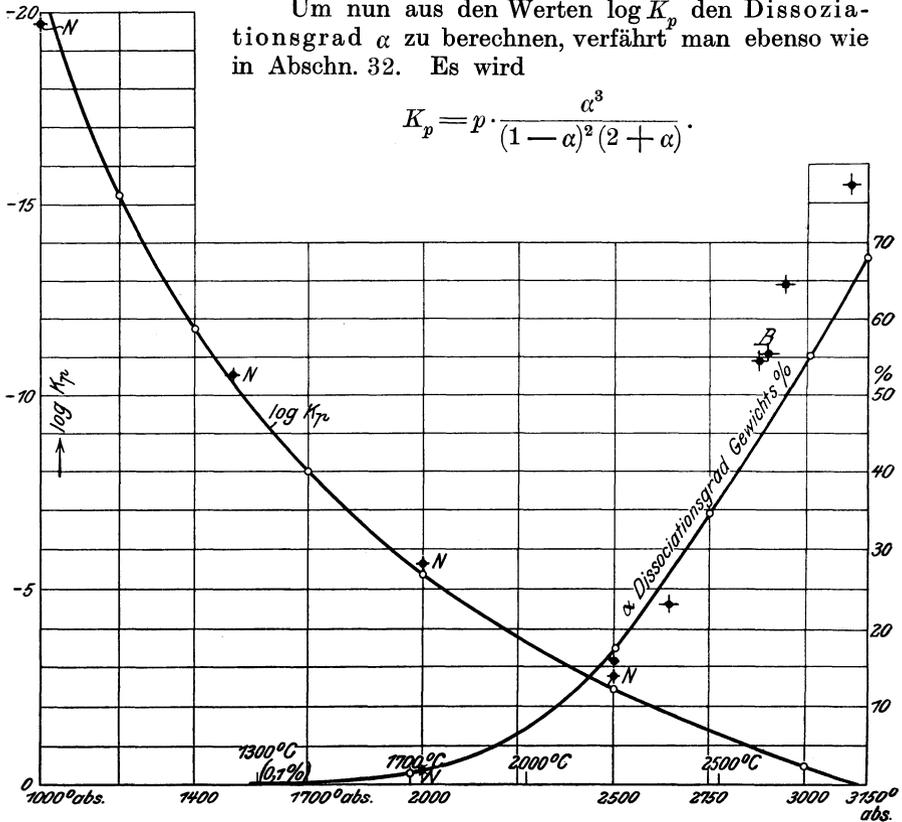


Fig. 66.

Da die Berechnung von α aus dieser Gleichung umständlich ist, so wurden für angenommene Werte von α die Werte $\log K_p$ ausgerechnet und als Ordinaten zu den Dissoziationsgraden als Abszissen aufgetragen, Fig. 67. Aus dieser Figur wurden die Werte von α entnommen, die zu den oben berechneten Werten von $\log K_p$ gehören. In Fig. 66 sind die so ermittelten Dissoziationsgrade als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen aufgetragen. Die Kurve geht sehr nahe durch die von Nernst angegebenen Werte¹⁾.

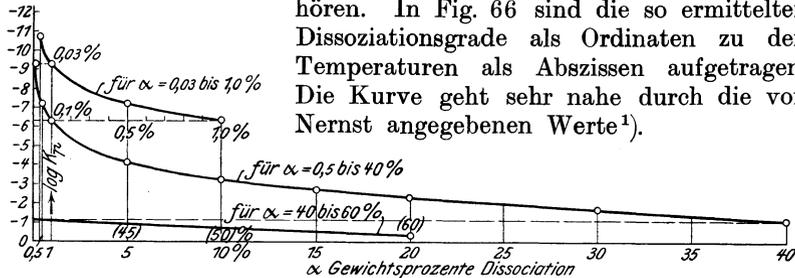


Fig. 67.

Man erkennt, daß die Dissoziation noch bei $T = 1500^{\circ}$ abs. $= 1227^{\circ}$ C, also gewöhnlicher Feuertemperatur, ganz unmerklich ist ($< 0,1$ v. H.). Erst bei etwa $T = 2000$ abs. $= 1727^{\circ}$ C wird sie deutlicher (2,1 v. H.). Von da ab wächst sie rasch und erreicht bei 2000° C schon 7 v. H. Bei 2680° C ist die Hälfte des Gewichtes dissoziiert.

Kohlensäure-Gleichgewicht. $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2$.

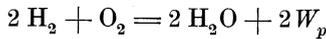
T abs. Temp.	t $^{\circ}$ C	Wärme- tönung W_p Cal. für 2 Mol	$\frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T}$	$\log K_p$ (für at)	Dissoz.- Grad α v. H. Gew.	Max. Arbeit \mathcal{A}	\mathcal{A}/W_p
40	-233	134874	4,035				
100	-173	135180	5,06				
200	-73	135660	5,77	-139		127 200	0,94
400	+127	136200	6,22	-64,9		118 600	0,87
500	227	136310	6,28				
700	427		6,28				
900	627	136161	6,22				
1000	727	136026	6,19	-20,20		92 400	0,68
1200	927	135626	6,12	-15,17		83 100	
1400	1127	135126	6,03	-11,66	$< 0,1$	74 600	
1700	1427			-7,99	0,23	62 100	
2000	1727	133236	5,80	-5,34	2,1	48 800	0,366
2500	2227	131386	5,64	-2,45	16,95	28 000	
2750	2477			-1,39	34,7	17 490	
3000	2727	129000	5,52	-0,49	55,1	6 720	0,052

¹⁾ Die in Fig. 66 noch nachträglich eingetragenen Versuchspunkte oberhalb 2500° , an einer Stelle mit B bezeichnet, sind der Arbeit von N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie 1912, S. 513, „Die Dissoziation und die spez. Wärme von Wasserdampf und Kohlensäure bei sehr hohen Temperaturen nach Explosions-Versuchen“ entnommen, bzw. aus den dortigen Zahlen auf atmosphärischen Druck umgerechnet.

Es ist sehr bemerkenswert, daß diese Rechnungsergebnisse, die durch direkte chemische Messungen, soweit diese reichen, vollständig bestätigt werden, auf rein thermodynamischem Wege, lediglich aus den spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe und der Wärmetönung der Reaktion bei einer einzigen Temperatur gewonnen wurden. Daraus erhellt die weittragende Bedeutung des Nernstschen Wärmethereims, auf das sich die Rechnung gründet.

42. Dissoziation des Wasserdampfs.

Diese Reaktion kann in genau entsprechender Weise behandelt werden, wie die des vorangehenden Beispiels. Die Reaktionsgleichung wurde statt in der Form



in der gleichwertigen Form



zugrunde gelegt. Die Wärmetönung ist hier für Wasserdampf, nicht für flüssiges Wasser als Endprodukt anzunehmen, wofür bei $T = 273$

$$W_p = 57\,550 \text{ Cal./Mol}$$

gesetzt wurde.

In Fig. 68 sind die spez. Molekularwärmen für $1\frac{1}{2}$ Mol zweiatomige Gase ($+ 1 \text{ Mol H}_2 + \frac{1}{2} \text{ Mol O}_2$) aufgetragen, sowie die Mole-

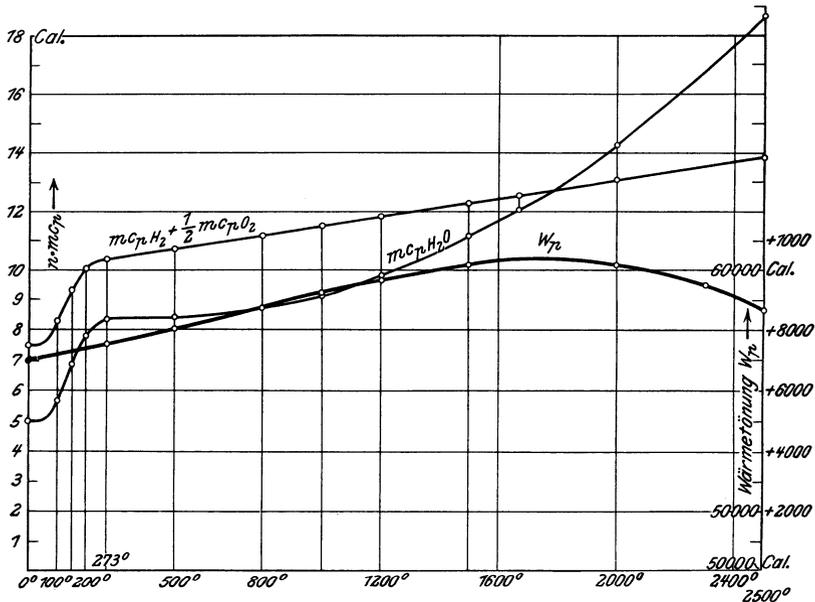


Fig. 68.

kularwärmern für 1 Mol Wasserdampf; die ersteren nach den bekannten Angaben, die letzteren nach den Werten von Holborn und Henning (Annal. d. Phys. 1907, S. 842). Unterhalb 0° wurde die Kurve sinngemäß extrapoliert mit $mc_p = 5$ als unterer Grenze bei ca. 60° abs. Es ist klar, daß dieser Extrapolation etwas recht Willkürliches anhaftet; es kommt jedoch für unsere Rechnung in erster Linie darauf an, daß die untere Grenze richtig gewählt ist und diese rechtfertigt sich, abgesehen von den allgemeinen Gesichtspunkten, durch das Endergebnis der Rechnung.

Die aus den Wärmekurven der Fig. 68 ermittelten Werte der Wärmetönung sind in der untenstehenden Zahlentafel enthalten und in Fig. 68 eingetragen (untere Kurve). Die verhältnismäßige Änderung der Wärmetönung ist auch hier sehr gering.

Zur Ermittlung der Werte $\int \frac{dW_p}{T}$ diente Fig. 69, in der die Werte $\log T$ als Abszissen und als Ordinaten die zwischen den Wärmekurven der Fig. 68 gelegenen Ordinatenstrecken $\Sigma n(mc_p)$ aufgetragen sind.

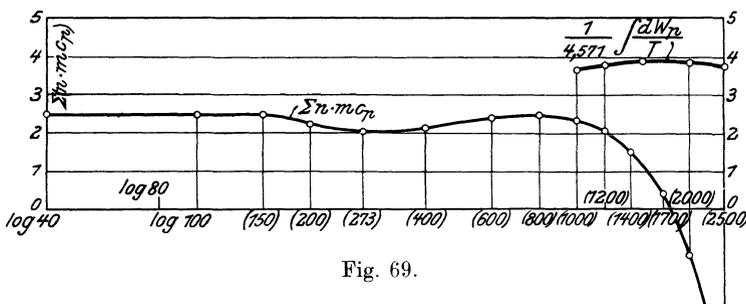


Fig. 69.

Die als Flächen zwischen $\ln T = 0$ und $\ln T$ berechneten Werte von $\int dW_p/T$ sind in der Zahlentafel enthalten und in Fig. 69 eingetragen; sie ändern sich zwischen 1000° und 2500° nur sehr wenig. Die Gleichgewichtskonstante ergab sich nun aus der Gleichung

$$\log K_p' = -\frac{W_p}{4,571 T} + \frac{1}{4,571} \int dW_p/T + \mathfrak{C}_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \mathfrak{C}_{\text{O}_2} - \mathfrak{C}_{\text{H}_2\text{O}}$$

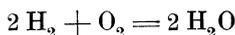
worin nach Nernst gesetzt wurde

$$\mathfrak{C}_{\text{H}_2} = 1,6, \quad \frac{1}{2} \mathfrak{C}_{\text{O}_2} = 1,4, \quad \mathfrak{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 3,6,$$

somit

$$\Sigma n \mathfrak{C} = 1,6 + 1,4 - 3,6 = -0,6.$$

Für die früher benützte Form der Reaktionsgleichung



ist

$$\log K_p = 2 \cdot \log K_p',$$

weil

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

und

$$K_p' = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{3/4}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ ist.}$$

In Fig. 70 sind die Werte von K_p aufgetragen. Darüber ist die Kurve für K_p gezeichnet, die sich aus den Versuchen von Nernst und anderen¹⁾ über den Dissoziationsgrad ergibt. Beide Kurven fallen nahe zusammen. Sie sind in der Ordinatenrichtung äquidistant und decken sich daher vollständig, wenn die untere, berechnete Kurve ein kurzes Stück (0,38) nach oben verschoben wird. Dies wird erreicht, wenn $\Sigma n \mathcal{C}$ um diesen Betrag vermindert wird, also $2 \cdot \mathcal{C}_{\text{H}_2} + \mathcal{C}_{\text{O}_2} - 2 \cdot \mathcal{C}_{\text{H}_2\text{O}} = -1,2 - 0,38 = -1,58$ statt $-1,2$ gesetzt wird.

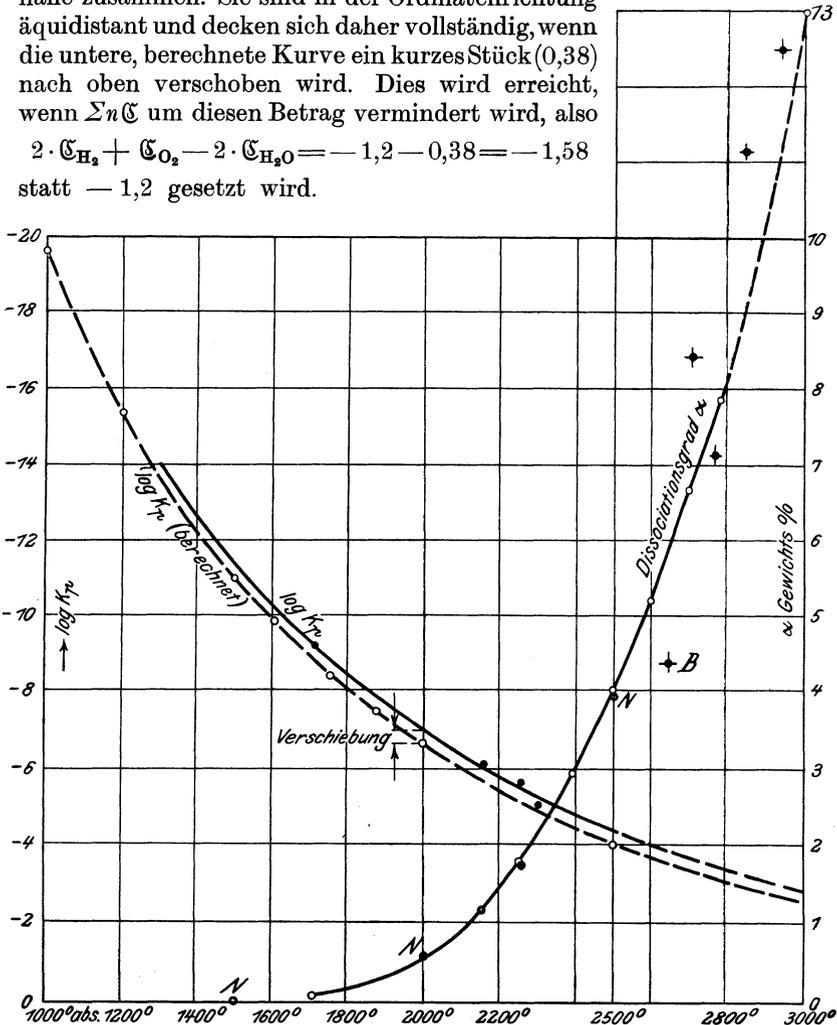


Fig. 70.

¹⁾ Nernst, Theor. Chemie, 6. Aufl., S. 680.

Man kann also in Anbetracht des mehr vorläufigen Charakters der Nernstschen Chemischen Konstanten \mathcal{C} sowie der Extrapolationen für $m c_p$ wohl sagen, daß die hier durchgeführte Berechnung der Dissoziationsverhältnisse in bester Übereinstimmung mit den unmittelbaren Versuchen steht¹⁾.

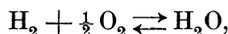
Der Dissoziationsgrad α selbst kann aus den Werten von K_p , ebenso wie bei der Kohlensäurereaktion errechnet werden. Es ist

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 \cdot (2+\alpha)}$$

Bei der Bestimmung von α wurde $p=1$ gesetzt, atmosphärischer Druck, und die schon beim vorigen Beispiel verwendete Kurve Fig. 67 benützt. In Fig. 70 sind die Dissoziationsgrade für die nach den Versuchen berichtigte K_p -Kurve eingetragen¹⁾.

Die Dissoziation des Wasserdampfs von atmosphärischem Druck wird also erst nachweisbar von etwa $T=1750$ oder $t=1477^\circ\text{C}$ an, wo sie rd. 0,14 Gewichtsprocente erreicht. Bei $T=2500$, $t=2227^\circ\text{C}$ beträgt sie schon rd. 4 v. H. und bis 2512°C steigt sie auf 13 v. H.

Wasserdampf-Gleichgewicht.



bzw.



Die für die erste Form gültigen Werte sind mit einem Strich bezeichnet, z. B. K_p' .

T	$^\circ\text{C}$	Wärmetöng. W_p' Cal./Mol.	$\frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p'}{T}$	$\log K_p'$	$\log K_p$ (für at)	Dissoz. grad α v. H. Gew.	Max. Arbeit \mathcal{A} Cal./2 Mol	\mathcal{A}/W_p
0	-273	56 930						
273	0	57 550						
500	+227	58 035					ca. 111 000	ca. 0,96
1000	727	59 225	+3,682	-9,85	(-19,70) -20,08		91 900	0,78
1200	927	59 663	3,772	-7,71	(-15,42) -15,80		86 900	0,73
1500	1227	60 137	3,860	-5,50	(-11,00) -11,38	(0,03) 0,025	78 000	0,65
1750	1477		3,875	-4,225	(-8,45) -8,83	(0,18) 0,14	70 600	0,59
2000	1727	60 162	3,862	-3,32	(-6,64) -7,02	(0,77) 0,57	64 300	0,54
2300	2027	59 477	3,80	-2,46	(-4,92) -5,30	(2,8) 2,2	55 600	0,47
2500	2227	58 702	3,73	-2,02	(-4,04) -4,42	(5,3) 4,1	50 400	0,43
2700					-3,72	6,7	45 800	0,40
3000					-2,90	13	39 800	0,35

¹⁾ Die zum Teil mit N bezeichneten in Fig. 70 eingetragenen Versuchswerte des Dissoziationsgrades entstammen Versuchen von Nernst und anderen, alle Werte oberhalb 2500° dagegen Versuchen von Bjerrum (im Nernstschen Laboratorium). Sie sind erst nachträglich in Fig. 70 eingetragen worden und schließen sich sehr gut an die berechnete Kurve bis 3000° abs. an.

Bemerkung. Wegen der geringen Veränderlichkeit von W_p und $\int dW_p/T$ kann in dem Gebiet von etwa 1000^0 bis 3000^0 abs. annähernd gesetzt werden

$$\log K_p = -\frac{2 \cdot 59500}{4,571T} + 2 \cdot 3,82 - 1,58$$

oder

$$\log K_p = -\frac{26000}{T} + 6,06$$

und daher mit

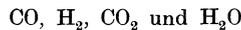
$$\mathcal{A} = -4,571 T \log K_p$$

$$\mathcal{A} \simeq 119000 - 27,7 T.$$

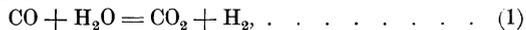
43. Das Wassergas-Gleichgewicht.

Wird Wasserdampf unter Luftabschluß durch glühende Kohle geleitet, so bildet sich ein Gas, das CO , H_2 , CO_2 und H_2O enthält, das sogenannte Wassergas. Eine ähnliche Gasmischung erhält man bei der Verbrennung von Leuchtgas mit Luftmengen, die zur vollständigen Oxydation nicht hinreichen, z. B. im Innenkegel der Bunsenflamme; ebenso, wenn man dem Leuchtgas-Luftgemisch noch Kohlensäure beimengt oder bei der Verbrennung von Methan-Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemengen mit unzureichenden Sauerstoff- oder Luftmengen; überhaupt im allgemeinen bei der Verbrennung von Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Gasen, vorausgesetzt, daß nicht Sauerstoff im Überschuß über die theoretisch zur vollständigen Oxydation nötige Menge zugeführt wird. Wird nicht reiner Sauerstoff, sondern Luft verwendet, so enthält das Gas auch Stickstoff, der aber eine indifferente Rolle spielt und das „Wassergas“ nur verdünnt. Auch das Produkt der mit Luft, Wasserdampf und Kohle betriebenen Kraftgasgeneratoren ist chemisch als „Wassergas“ anzusprechen.

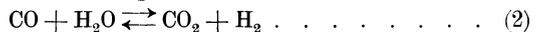
Die vier reaktionsfähigen Bestandteile des Wassergases



beeinflussen sich gegenseitig gemäß der Formel



d. h. das Kohlenoxyd sucht sich mit dem Sauerstoff des Wasserdampfs zu Kohlensäure zu oxydieren, wobei sich freier Wasserstoff bildet. Andererseits sucht aber dieser Wasserstoff aus der Kohlensäure Sauerstoff zu binden, wobei diese zu Kohlenoxyd reduziert und der Wasserstoff zu Wasserdampf verbrannt wird. Diese beiden Reaktionen wirken einander entgegen und führen zu einem Gleichgewichtszustand, in dem die vier Gase in einem bestimmten Mengenverhältnis, das von der Temperatur abhängt, in dem Gemisch vertreten sind. Im folgenden wird dieses Gleichgewicht



in gleicher Weise wie in den beiden vorangehenden Beispielen untersucht.

Nach Abschn. 33 ist der Wert der Gleichgewichtskonstanten einer beliebigen Gasreaktion

$$K_p = \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdot \dots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \cdot \dots}$$

mit $p_1, p_2 \dots p_1', p_2'$ als Teildrücken der Einzelgase. Im vorliegenden Fall ist

$$p_1 = p_{\text{CO}}, p_2 = p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$p_1' = p_{\text{CO}_2}, p_2' = p_{\text{H}_2}$$

und die Molekülzahlen sind

$$n_1 = n_2 = n_1' = n_2' = 1.$$

Daher wird

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} = K_c = K \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Dividiert man Zähler und Nenner mit p^2 , so erhält man statt der absoluten die verhältnismäßigen Teildrücke, die identisch sind mit den Zahlen der räumlichen Zusammensetzung. Der absolute Druck fällt heraus. Die Gleichgewichtskonstante ändert sich also nicht mit dem Druck (im Gegensatz zu Beispiel 1 und 2). Bei der isothermischen Ausdehnung oder Verdichtung des Gemenges findet somit keine chemische Veränderung statt. Die Gleichgewichtskonstante läßt sich auch ausdrücken

$$K_p = \frac{v_{\text{CO}} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}}{v_{\text{CO}_2} \cdot v_{\text{H}_2}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

wenn v_{CO} usw. die Raumanteile des CO usw. bedeuten.

Die Wärmetönung der Reaktion Gl. 1, der Verbrennung von CO mit H_2O , ist positiv; es werden

$$W_p = 10420 \text{ Cal./Mol}$$

entwickelt (berechenbar nach Abschn. 21 aus dem Gesetz der Bildungswärmen). Zur Bestimmung der Wärmetönungen bei anderen Temperaturen sind wieder gemäß Abschn. 40 die spez. Molekularwärmen aufzutragen und so zu addieren, daß nach Gl. 1 diejenigen von CO und H_2O positiv, die von CO_2 und H_2 negativ gesetzt werden. Da nun die Molekularwärmen von CO und H_2 oberhalb $T = 273$, wie aus Bd. I, Abschn. 12 bekannt, gleich groß sind, und beide, wie wohl anzunehmen ist, bei sehr tiefen Temperaturen den Wert 5 besitzen (Abschn. 7), so kann man voraussetzen, daß auch zwischen $T = 273$ und jenen tiefen Temperaturen ihre Werte nahe oder vollständig identisch sind. Daher heben sich bei der Summation diese spezifischen Wärmen heraus und es ist nur nötig, diejenigen von H_2O und CO_2 aufzutragen und aus ihrem Unterschied die Änderung der Wärmetönung mit der Temperatur wie früher (Abschn. 23) zu bestimmen, Fig. 71. Auch bei der Auftragung der spezifischen Wärmen zum Zwecke der Bestimmung von $\int dW_p/T$, Fig. 72, gilt das gleiche. Das Wassergasgleichgewicht ist somit durch die spezifischen Wärmen des Wasserdampfs und der Kohlensäure allein (sowie durch einen Wert der Wärmetönung) vollständig bestimmt.

In Fig. 71 sind die Wärmetönungen, in Fig. 72 die Werte $\int dW_p/T$ als Ordinaten eingetragen; die Zahlentafel enthält eine Reihe der gleichen Werte. Wieder ist, wie bei den Beispielen 1 und 2

$$\log K_p = -\frac{W_p}{4,571 T} + \frac{1}{4,571} \int dW_p/T + \sum n \zeta.$$

Hierin ist $\Sigma n\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{CO}} + \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}} - \mathcal{E}_{\text{CO}_2} - \mathcal{E}_{\text{H}_2}$,
 nach Nernst (Abschn. 18)

$$\Sigma n\mathcal{E} = 3,5 + 3,6 - 3,2 - 1,6 = + 2,3.$$

Fig. 73 und die Zahlentafel enthalten die berechneten Werte von $\log K_p$. In Fig. 73 sind auch die über das Gleichgewicht des Wasser-gases bekannt gewordenen Versuchswerte von $\log K_p$ nach Hahn und Haber eingetragen, denen das weitaus meiste Gewicht beizulegen ist. Die durch diese Versuchs-

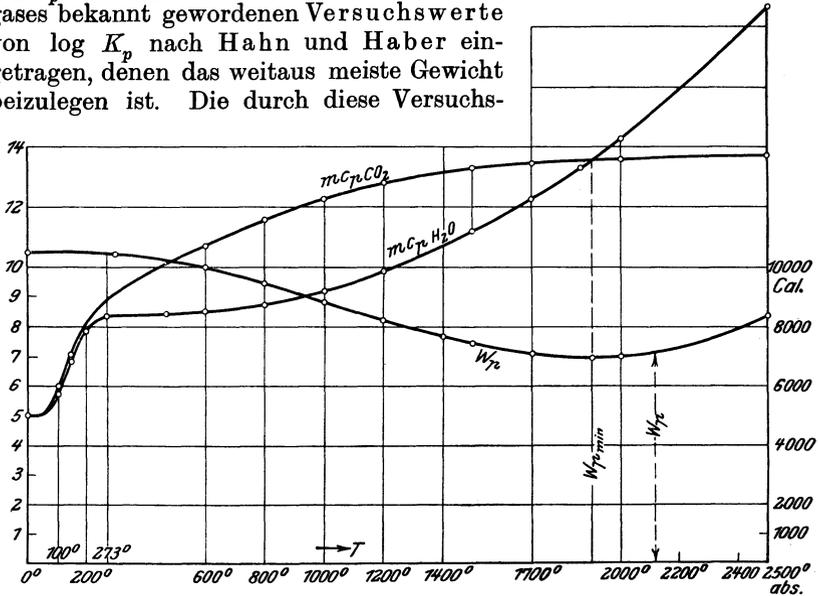


Fig. 71.

punkte gezogene stetige Kurve verläuft nahe bei der oben berechneten Kurve und mit dieser äquidistant in Richtung der Ordinatenachse.

Ein vollkommener Anschluß der Rechnung an die chemischen Versuchsergebnisse kann daher erzielt werden, wenn man die aus den chemischen Konstanten zusammengesetzte $\Sigma n\mathcal{E}$ um den Abstand 0,045 der beiden Kurven vergrößert, also

$$\Sigma n\mathcal{E} = 2,3 + 0,045 = 2,345$$

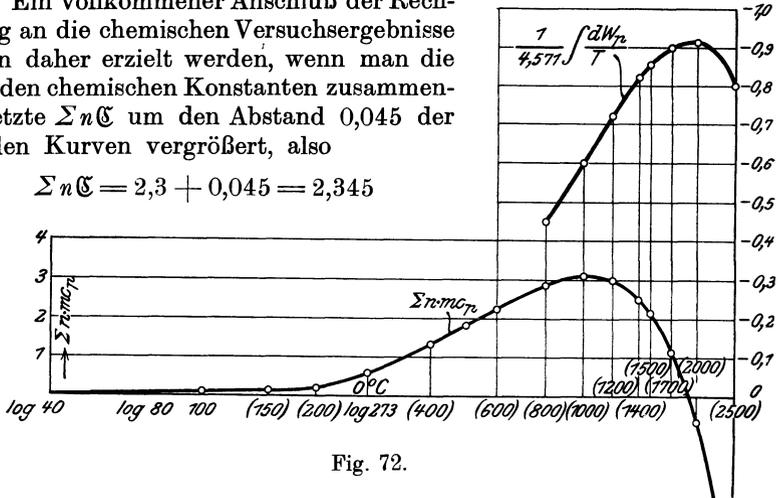


Fig. 72.

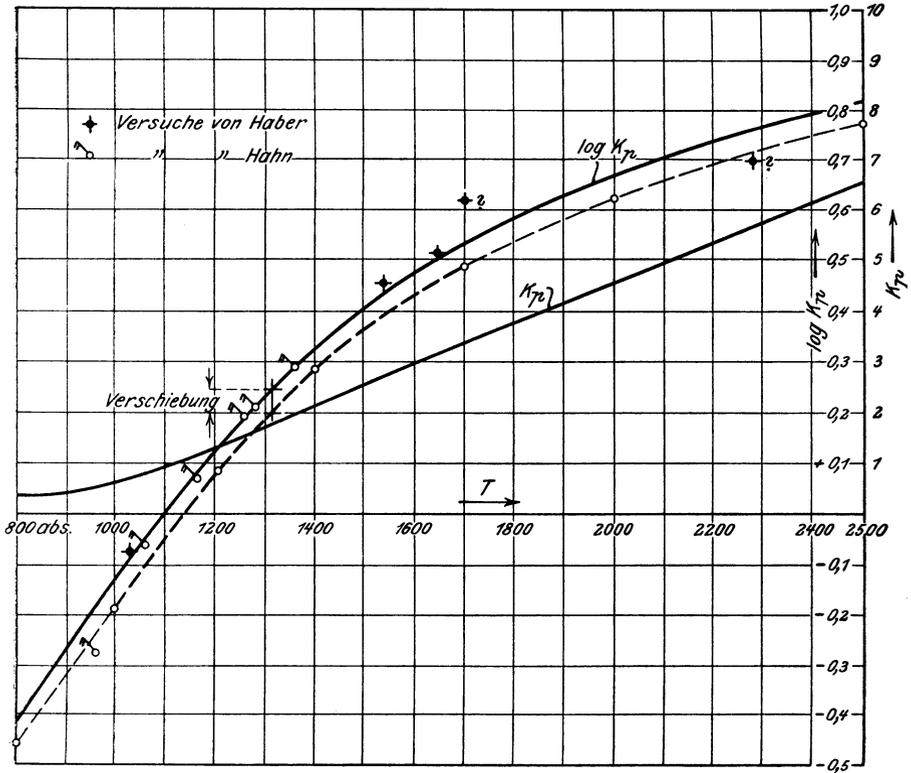
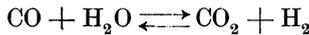


Fig. 73.

setzt anstatt 2,3. Bei dem Genauigkeitsgrad, mit dem die „Chemischen Konstanten“ \mathcal{C} bekannt sind, und der Extrapolation der spez. Wärmen unterhalb 0° C, ist dies eine sehr geringfügige Änderung und die Übereinstimmung von Versuch und Rechnung erscheint überraschend genau.

Wassergasgleichgewicht

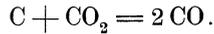


T	t	W_p Cal/Mol	$1/4,571 \int dW/T$	$\log K_p$	K_p
0	-273	10480			
290	+17	10420			
600	327	9936			
800	527	9416	-0,452	(-0,454) - 0,409	0,390
1000	727	8814	-0,602	(-0,231) - 0,186	0,652
1200	927	8198	-0,724	(+0,085) + 0,130	1,35
1400	1127	7642	-0,820	(+0,287) 0,332	2,15
1500	1227	7418	-0,855	(+0,363) 0,408	2,56
1700	1427	7078	-0,900	(+0,489) 0,534	3,42
2000	1727	6982	-0,915	(+0,621) 0,666	4,63
2500	2227	8342	-0,802	(+0,769) 0,814	6,52

Anwendung des II. u. III. Wärmesatzes auf Reaktionen zwischen Gasen und festen (oder flüssigen) Stoffen (Heterogene Reaktionen).

44. Wert der Gleichgewichtskonstanten und der maximalen Arbeit bei heterogenen Reaktionen.

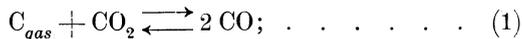
Leitet man gasförmige Kohlensäure durch eine glühende Kohlen-schicht, so bildet sich Kohlenoxyd nach der Gleichung



Die Kohlensäure wird zu Kohlenoxyd reduziert und fester Kohlenstoff geht in gasförmiges Kohlenoxyd über.

Gerade bei dieser Reaktion kann man nun deutlich beobachten, daß sie im allgemeinen nicht vollständig verläuft. Das gasförmige Endprodukt enthält neben Kohlenoxyd auch Kohlensäure, selbst dann, wenn die Kohle in bedeutendem Überschuß zur Kohlensäure vorhanden war und die letztere ganz langsam durch die Kohle geleitet wird. Der Kohlenoxydbildung durch Zersetzung von Kohlensäure steht eben die Kohlensäurebildung durch Verbrennung der Kohle mit dem freiwerdenden Sauerstoff gegenüber und „im Gleichgewicht“ sind CO und CO₂ in einem ganz bestimmten¹⁾, von der Temperatur abhängigen Mengenverhältnis im Endprodukt vorhanden. Je nach der Temperatur kann dieses allerdings praktisch auch nur aus Kohlensäure oder nur aus Kohlenoxyd bestehen.

Diese Erscheinungen erschöpfen aber den Vorgang noch nicht. Jeder feste oder flüssige Körper entwickelt Dämpfe, deren Druck durch die Temperatur bedingt wird. Daß bei dem obigen Beispiel, der Kohle, dieser Dampfdruck fast unmeßbar klein ist, ändert nichts an der Tatsache, daß in dem mit der Kohle in Berührung stehenden Gasgemisch nicht nur Kohlenoxyd und Kohlensäure, sondern auch Kohlenstoffdampf enthalten ist. Soll nun ein isothermischer Gleichgewichtszustand bestehen, d. h. die Zusammensetzung und Menge der gasförmigen Bestandteile sich mit der Zeit nicht ändern, wenn die Temperatur konstant erhalten wird, so muß einerseits Gleichgewicht zwischen den drei Gasen CO, CO₂ und C_{gas} bestehen, die untereinander reagieren gemäß



andererseits muß der Kohlenstoffdampf im Gleichgewicht mit seinem festen Körper stehen, d. h. er muß seinen normalen (keinen kleineren) Dampfdruck besitzen. Man kann dies schreiben



¹⁾ In Wirklichkeit stellt sich allerdings bei heterogenen Reaktionen das Gleichgewicht zwischen der festen und gasförmigen Phase nur sehr langsam ein, weshalb die Endprodukte oft von der Gleichgewichts-Zusammensetzung abweichen.

In gleichen Zeiten bildet sich nach dieser Gleichung ebensoviel Dampf als fester Kohlenstoff durch Sublimation; und in der „gasförmigen Phase“ des Reaktionsgemisches bildet sich nach Gl. 1 ebensoviel Kohlenoxyd, als durch Zerfall von Kohlenoxyd (und Bindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff) Kohlenstoffdampf und Kohlensäure gebildet wird.

Für das Gleichgewicht zwischen den drei Gasen ist nun nach Abschn. 33, Gl. 2 die Gleichgewichtskonstante, wenn p_C , p_{CO_2} und p_{CO} die Partialdrücke sind,

$$K_p = \frac{p_C \cdot p_{CO_2}}{p_{CO}^2} \dots \dots \dots (3)$$

Ferner gilt nach Abschn. 39, Gl. 6 für das Gas-Gleichgewicht

$$\ln K_p = -\frac{W_{p_{gas}}}{\mathfrak{R}_{cal} \cdot T} + \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \int \frac{dW_{p_{gas}}}{T} + \Sigma(ni) \dots (4)$$

Der normale Dampfdruck (Sublimationsdruck) des Kohlenstoffs ist andererseits nach Abschn. 18, Gl. 7

$$\ln p_C = -\frac{r_C}{\mathfrak{R}_{cal} \cdot T} + \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \int \frac{dr_C}{T} + i_C \dots (5)$$

Die Gleichungen 4 und 5 müssen gleichzeitig erfüllt sein.

Setzt man den Wert von K_p aus Gl. 3 in Gl. 4 ein und gleichzeitig

$$\Sigma(ni) = i_C + i_{CO_2} - 2 i_{CO},$$

so wird aus Gl. 4

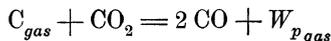
$$\ln p_C + \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = -\frac{W_{p_{gas}}}{\mathfrak{R}_{cal} \cdot T} + \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \int \frac{dW_{p_{gas}}}{T} + i_C + i_{CO_2} - 2 i_{CO}.$$

Zieht man hiervon Gleichung 5 ab, so wird

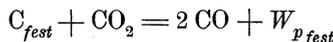
$$\ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = -\frac{W_{p_{gas}}}{\mathfrak{R}_{cal} \cdot T} + \frac{r_C}{\mathfrak{R}_{cal}} + \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \left(\int \frac{dW_{p_{gas}}}{T} - \int \frac{dr_C}{T} \right) + i_{CO_2} - 2 i_{CO} (6)$$

Außer der Wärmetönung des gasförmigen Kohlenstoffs $W_{p_{gas}}$ und der Verdampfungswärme r_C des festen Kohlenstoffs sind die auf den Kohlenstoff bezüglichen Größen aus der Gleichung verschwunden. Auch diese Werte lassen sich noch eliminieren.

Die Werte der Wärmetönung $W_{p_{gas}}$ und $W_{p_{fest}}$ in den thermochemischen Gleichungen



und



sind nach Abschn. 22 verbunden durch

$$W_{p_{gas}} = W_{p_{fest}} + \Sigma(nr - n'r').$$

Da bei unserer Reaktion nur der Kohlenstoff in fester Form und nur mit $n = 1$ Mol auftritt, so ist einfach

$$\sum n r = r_C,$$

also

$$W_{p_{gas}} = W_{p_{fest}} + r_C \dots \dots \dots (7)$$

Daher kann man in Gl. 6 setzen

$$-W_{p_{gas}} + r_C = -W_{p_{fest}}$$

und für

$$\int \frac{dW_{p_{gas}}}{T} - \int \frac{dr_C}{T} = \int \frac{dW_{p_{fest}}}{T}.$$

Läßt man den Index „fest“ bei W_p weg, da doch nur die Wärmetönung des festen Kohlenstoffs bekannt ist, so wird aus Gl. 6

$$\ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = -\frac{W_p}{\mathfrak{R}_{cal} \cdot T} + \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \cdot \int \frac{dW_p}{T} + i_{CO_2} - 2 i_{CO} \dots (8)$$

Diese für unsere heterogene Reaktion gültige Gleichung hat den gleichen Bau wie die für reine Gasreaktionen gültige Gl. 6, Abschn. 39. Die Stoffe, die bei der heterogenen Reaktion im festen (oder flüssigen) Zustand vorkommen, sind aber nur noch vertreten durch ihre Wärmetönung und deren Abhängigkeit von der Temperatur. Setzt man noch

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = K_p',$$

so tritt auch äußerlich die Übereinstimmung der Gleichungsformen für gasförmige und heterogene Reaktionen zutage. K_p' kann als Gleichgewichtskonstante der heterogenen Reaktion bezeichnet werden. Sie ist ebenso gebaut wie die Gleichgewichtskonstante reiner Gasreaktionen, enthält aber die Partialdrücke jener Stoffe nicht, die auch im festen oder flüssigen Zustand vertreten sind.

Die Gültigkeit obiger Betrachtungen ist nicht beschränkt auf das oben gewählte Beispiel. Sie gelten, wie leicht zu erkennen, für jede beliebige heterogene Reaktion, bei der die Endprodukte gasförmig sind. Verläuft eine solche Reaktion nach dem Schema

$$\begin{aligned} n_{1\text{ kond}} \cdot A_{1\text{ kond}} + n_{2\text{ kond}} \cdot A_{2\text{ kond}} + \dots + n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots \\ = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \dots + W_p \end{aligned}$$

so gilt

$$K_p' = \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \dots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \dots} \dots \dots \dots (9)$$

und nach Gl. 8, wenn darin \ln durch \log und die Dampfdruckkonstanten i durch \mathfrak{C} ersetzt werden (Abschn. 18)

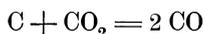
$$\log K_p' = -\frac{W_p}{4,571 T} + \frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T} + \sum n \mathfrak{C} \dots \dots (10)$$

wobei

$$\sum n \mathfrak{C} = n_1 \mathfrak{C}_1 + n_2 \mathfrak{C}_2 + \dots - n_1' \mathfrak{C}_1' - n_2' \mathfrak{C}_2' - \dots \dots (11)$$

Nach Gl. 10 können nun die Gleichgewichtskonstanten K_p' heterogener Reaktionen in genau gleicher Weise wie in Abschn. 40 thermodynamisch berechnet werden, wenn die spezifischen Wärmen aller (auch der festen) Stoffe bis zum absoluten Nullpunkt und außerdem die Wärmetönung der Reaktion bei einer Temperatur bekannt ist.

Die **maximale Arbeit** kann auf dem gleichen Wege erhalten werden wie in Abschn. 33 für Gasreaktionen und in Abschn. 39 für Reaktionen zwischen kondensierten Körpern. In dem obigen Beispiel

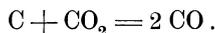


hat man sich demgemäß ein Reaktionsgefäß zu denken, in dem die Reaktionsteilnehmer in dem Mengenverhältnis des Gleichgewichtszustandes enthalten sind. Da jedoch die Menge des festen Körpers ohne Einfluß auf seinen Dampfdruck ist, so kann man sich vom Kohlenstoff eine beliebige Menge denken, dagegen müssen CO_2 und 2CO in dem bestimmten, von Temperatur und Druck abhängigen Mengenverhältnis des Gleichgewichtszustandes vertreten sein. Zum Hineinbringen des festen Kohlenstoffs in den Gleichgewichtskasten ist keine Raumarbeit erforderlich. Dagegen müssen CO_2 und CO wie früher mittels halbdurchlässiger Wände hinein- und herausgeschafft werden mit Hilfe eines CO_2 -Kompressors und eines CO -Motors. Die Arbeiten dieser Maschinen sind die einzigen, die geleistet werden. Ihre Summe ist die maximale Arbeit \mathfrak{A} der Reaktion und wie in Abschn. 33, Gl. 6

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{ca} T \cdot \ln \frac{p'}{K_p}, \quad \dots \dots \dots (12)$$

mit K_p' nach Gl. 9 oben.

45. Die Kohlenoxydbildung.



(Beispiel zu Abschn. 44.)

Um nach Gl. 8 Abschn. 44 die Gleichgewichtskonstante berechnen zu können, aus der dann die Zusammensetzung des Gemisches hervorgeht, muß zunächst die Wärmetönung W_p der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur und der Wert $\int dW_p/T$ bestimmt werden. Wie in der allgemeinen Beschreibung dieser Verfahren in Abschn. 40 und den dortigen Beispielen trägt man in Fig. 74 die spezifischen Molekularwärmen von festem Kohlenstoff und gasförmiger Kohlensäure, sowie die doppelte Molekularwärme von CO als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen auf; ferner in Fig. 75 die gleichen Werte als Ordinaten zu $\log T$ als Abszissen. Die Flächenstücke in Fig. 74, die unter der resultierenden Kurve $(\text{C}) + (\text{CO}_2) - (2 \text{CO})$ liegen, sind die Änderungen der Wärmetönung in Cal.

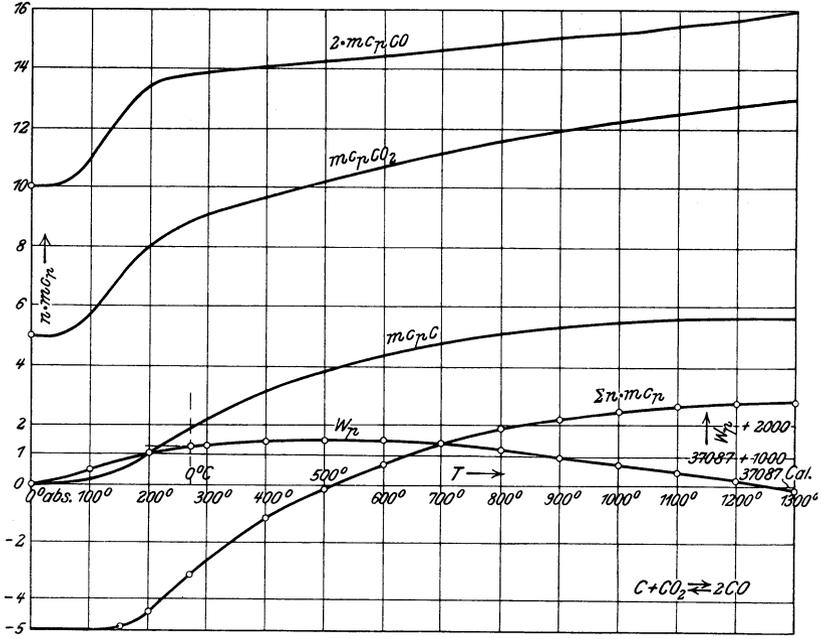


Fig. 74.

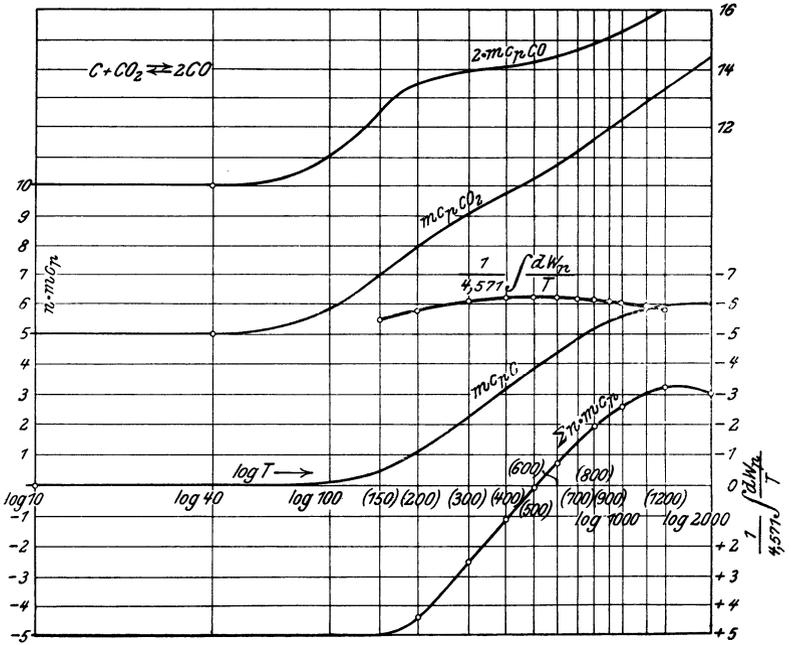


Fig. 75.

Mit dem Wert nach Abschn. 21, Beispiel 2

$$W_p = -38360$$

für 290° abs. ergeben sich die in Fig. 74 aufgetragenen, in der Zahlentafel enthaltenen Werte von W_p bei anderen Temperaturen.

Ferner ist nun

$$K_p' = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} \dots \dots \dots (1)$$

bestimmt aus

$$\log K_p' = -\frac{W_p}{4,571T} + \frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T} + \mathfrak{C}_{CO_2} - 2 \mathfrak{C}_{CO} \dots (2)$$

Hierin ist mit den Nernstschen Chemischen Konstanten (für kg/qcm) nach Abschn. 18

$$\mathfrak{C}_{CO_2} - 2 \mathfrak{C}_{CO} = 3,214 - 2 \cdot 3,514 = -3,81.$$

Die Werte $\int \frac{dW_p}{T}$ gehen in der früher beschriebenen Weise (Abschnitt 40) aus Fig. 75 hervor, in der sie auch als Ordinaten eingetragen sind.

Die hiernach berechenbaren Werte von $\log K_p'$ enthält die Zahlentafel, sowie Fig. 76.

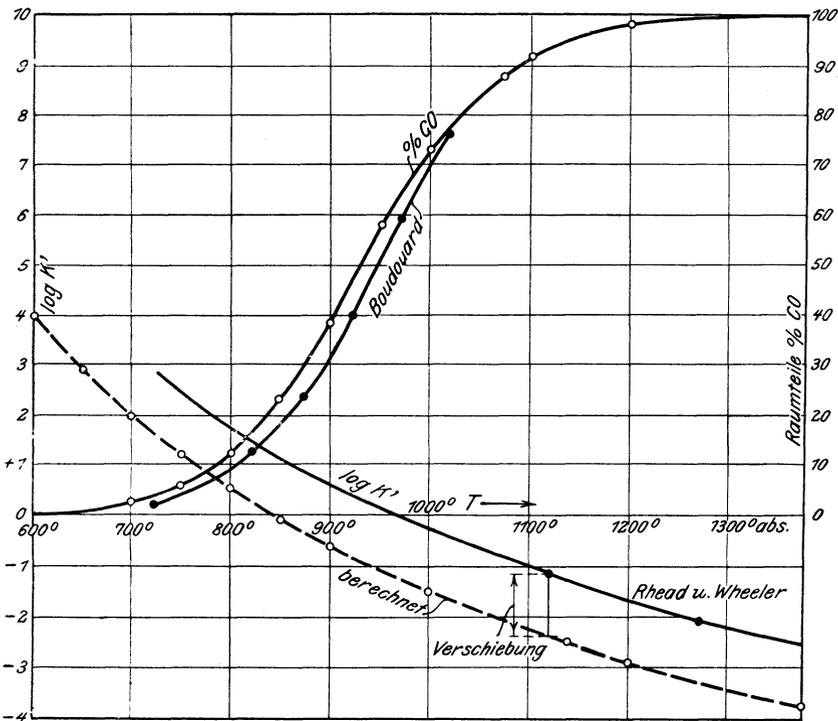


Fig. 76.

In der gleichen Fig. 76 sind auch die Werte $\log K_p'$ nach den Messungen von Boudouard¹⁾ sowie Rhead u. Wheeler über die volumetrische Zusammensetzung des CO, CO₂-Gemenges aufgetragen. Sie sind aus den Messungen berechnet auf Grund der Beziehung

$$K_p' = \frac{1}{p} \cdot \frac{v_{\text{CO}_2}}{v_{\text{CO}}^2} = \frac{1}{p} \cdot \frac{v_{\text{CO}_2}}{(1 - v_{\text{CO}_2})^2}, \text{ mit } p = 1, \dots \quad (3)$$

die sich aus Gl. 1 ergibt, wenn

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p} = v_{\text{CO}_2}, \quad \frac{p_{\text{CO}}}{p} = v_{\text{CO}}$$

gesetzt wird.

Die beiden Kurven für $\log K_p'$ verlaufen zwischen etwa $T = 900$ und 1300° abs. äquidistant nach der Richtung der Ordinatenachse²⁾. Die Berechnung läßt sich daher in diesem Gebiet in genaue Übereinstimmung mit den Versuchen bringen, wenn man den Wert der Konstanten

$$\mathcal{C}_{\text{CO}_2} - 2 \mathcal{C}_{\text{CO}} = -3,81 + 1,25 = -2,56$$

setzt, statt $-3,81$ nach Nernst. Hiermit nimmt die berechnete Kurve den stärker ausgezogenen Verlauf.

Mit den Werten $\log K_p'$ ist die Zusammensetzung des Gases nach Gl. 3 berechnet, aus der für $p = 1$ folgt

$$v_{\text{CO}_2}^2 - v_{\text{CO}_2} \cdot \left(2 + \frac{1}{K_p'}\right) = -1.$$

also

$$v_{\text{CO}_2} = + \frac{1}{2} \left(2 + \frac{1}{K_p'}\right) - \sqrt{-1 + \frac{1}{4} \cdot \left(2 + \frac{1}{K_p'}\right)^2}.$$

In Fig. 76 sind die Werte $v_{\text{CO}} = 1 - v_{\text{CO}_2}$ als Ordinaten eingetragen; die daneben verlaufende Kurve sind die Versuche Boudouards.

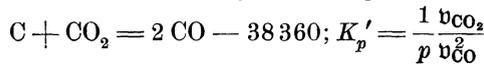
Die Reaktion, d. h. merkbare Bildung von CO, beginnt nach Boudouard zwischen 400°C und 450°C , nach der Berechnung (mit dem korrigierten $\Sigma n \mathcal{C}$) schon bei etwa 400° ; fast vollständig ist die Zersetzung der Kohlensäure bei 1000°C , wo das Gemisch nur noch etwa 1 v. H. Kohlensäure enthält; bei 1127°C (1400° abs.) ist Kohlensäure nur in unmerklichen Spuren vorhanden.

¹⁾ Nach Ferd. Fischer, Kraftgas, S. 61, sind Boudouards Werte:

$t =$	450	500	550	600	650	700	800	850	900	1000° C.
$v(\text{CO}_2) =$	0,978	0,946	0,880	0,768	0,602	0,413	0,124	0,059	0,029	0,009.

²⁾ Der Unterschied zwischen Versuch und Berechnung ist in diesem Beispiel größer als in allen früheren.

Kohlenoxydbildung.



<i>T</i>	<i>t</i>	<i>W_p</i>	$\frac{1}{4,571} \int dW_p/T$	$\log K_p' (p=1)$	<i>K_p'</i>	<i>v</i> (CO ₂)	<i>v</i> (CO)
0		- 37087					
100		- 37587					
200		- 38041					
300		- 38386					
400		- 38556					
500		- 38616					
600	327	- 38586	- 6,23	(+ 4,03) + 5,28	190 500	1,000	
650	377	- 38541	- 6,21	(+ 2,95) + 4,20	15 850	1,000	
700	427	- 38478	- 6,18	(+ 2,01) + 3,26	1820	0,977	0,023
750	477	- 38398	- 6,16	(+ 1,22) 2,47	295	0,944	0,056
800	527	- 38303	- 6,14	(+ 0,53) 1,78	60,3	0,879	0,121
850	577	- 38201	- 6,11	(- 0,09) 1,16	14,5	0,769	0,231
900	627	- 38093	- 6,08	(- 0,63) 0,62	4,17	0,616	0,384
950				+ 0,10	1,26	0,421	0,579
1000	727	- 37843	- 6,02	(- 1,55) - 0,30	1/2	0,268	0,732
1100				- 1,00	1/10	0,084	0,916
1200	927	- 37293	- 5,92	(- 2,93) - 1,68	1/47,9	0,02	0,980
1400	1127	- 36703	- 5,81	(- 3,88) - 2,63	1/426	0,00	1,000

46. Verbrennungsgleichgewicht und maximale Arbeit des festen (amorphen) Kohlenstoffs.

(Beispiel zu Abschn. 44.)

Gasförmiger Sauerstoff verbrennt mit glühender Kohle zu Kohlensäure nach der Gleichung:



unter Entwicklung von *W_p* = 97640 Cal auf 1 Mol = 12 kg Kohlenstoff.

Findet die Verbrennung mit reinem Sauerstoff statt, so befindet sich im Gasraum (in der „Gasphase“) nach vollendeter Reaktion Kohlensäure. Nach dem Gleichgewichtsgesetz muß jedoch auch freier Sauerstoff darin enthalten sein, selbst dann, wenn die Verbrennung ohne überschüssigen Sauerstoff (mit der „theoretischen“ Sauerstoffmenge) stattfindet. Im Folgenden wird auch dieser höchst geringe Sauerstoffgehalt, der von der Temperatur abhängt, berechnet werden. Die Gleichgewichtskonstante ist

$$K_p' = \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} \dots \dots \dots (2)$$

und andererseits ist

$$\log K_p' = - \frac{W_p}{4,571 T} + \frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T} + \mathcal{C}_{O_2} - \mathcal{C}_{CO_2} \dots (3)$$

Hierin sind nach Nernst die Dampfdruckkonstanten (chemische Konstanten)

$$\mathfrak{C}_{O_2} = 2,81, \mathfrak{C}_{CO_2} = 3,21.$$

Die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur geht aus Fig. 48, S. 124 hervor, in der die Molekularwärmen (mc_p) von C, O₂ und CO₂ als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen aufgetragen sind. Die Änderungen sind sehr gering. In der Gegend von 0° C ändert sich W_p gar nicht, unterhalb 0° nur äußerst wenig. Die größte Änderung bei etwa 500° C beträgt rd. 1 Cal für 1 Grad. In Fig. 48 sind die Werte der Wärmetönung zwischen -273 und +1000° C eingetragen, in der Zahlentafel bis $T=2000$ abs. oder 1727° C. Bei 2000° ist die Wärmetönung um rd. 1 v. H. größer als bei 273° abs. Zur Bestimmung von $\int dW_p/T$ dient Fig. 77 mit den Logarithmen von T als Abszissen, den Molekularwärmen als Ordinaten.

Zum Unterschied von den früheren Beispielen verläuft die resultierende Kurve der Molekularwärmen bei tiefen Temperaturen tangential zur Abszissenachse. An der Bestimmung von $\int dW_p/T$ als Fläche unter dieser Kurve nach Abschn. 40 ändert dieser Umstand nichts. Die aus Fig. 77 gewonnenen Werte des Integrals enthält die Zahlentafel, ebenso wie die aus den ermittelten Werten von W_p und $\int dW_p/T$ nach Gl. 3 berechneten Wert von $\log K_p'$.

Man erkennt, daß die Beträge von $\int dW_p/T$ und \mathfrak{C} gegen den Grundwert W_p/T in Gl. 3 völlig zurücktreten. Man kann im vorliegenden Falle für alle Temperaturen fast genau setzen

$$\log K_p' = - \frac{W_p}{4,571 T} \dots \dots \dots (4)$$

oder, da auch W_p sich nur wenig ändert,

$$\log K_p' = - \frac{98000}{4,571 T} \dots \dots \dots (5)$$

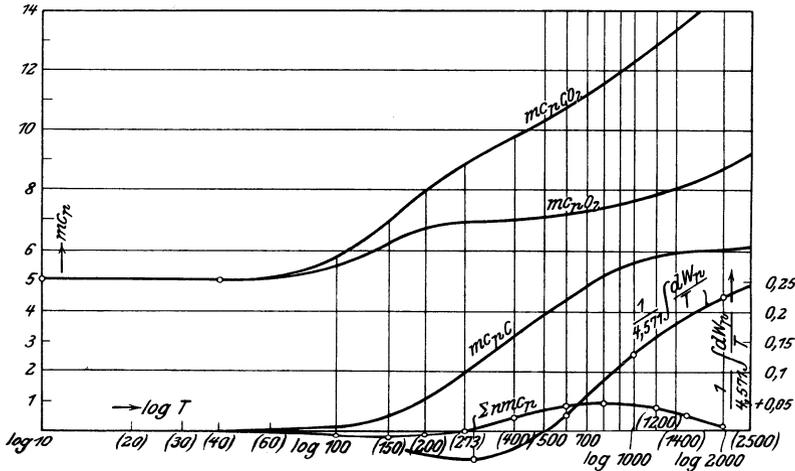


Fig. 77.

Für 2000° abs. folgt nun z. B.

$$K_p' = \frac{1}{6,3 \cdot 10^{10}},$$

eine verschwindend kleine Zahl. Daraus folgt nach Gl. 2, daß der Sauerstoffdruck

$$p_{O_2} = K_p' \cdot p_{CO_2} \dots \dots \dots (6)$$

ein verschwindend kleiner Bruchteil des Kohlensäuredrucks ist; d. h. im Gleichgewicht ist Sauerstoff im Gasraum nur in unmeßbar kleinen Mengen enthalten, solange die Temperatur 2000° abs. nicht sehr erheblich übersteigt.

Die maximale Arbeit des Verbrennungsprozesses folgt aus Gl. 12, Abschn. 44 für alle Drücke wegen $\nu = 0$

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \mathfrak{R}_{cal} T \cdot \ln \frac{1}{K_p'} \\ &= 4,571 T \cdot \log \frac{1}{K_p'}. \end{aligned}$$

Mit Gl. 4 wird daher

$$\mathcal{A} = W_p, \dots \dots \dots (7)$$

d. h. die maximale Arbeit ist (fast) identisch mit der Wärmetönung.¹⁾ Wenn es also gelingt, die Verbrennung des festen Kohlenstoffs umkehrbar zu bewirken, so kann man den gesamten Heizwert des Kohlenstoffs als mechanische Nutzarbeit gewinnen und zwar grundsätzlich bei allen Temperaturen, bei 0° C so gut wie bei 2000°.

Diese Erkenntnis zeigt die naturgesetzliche Möglichkeit, die Ausnützung der in der Kohle enthaltenen chemischen Energie noch weit über das Maß unserer heutigen Wärmekraftmaschinen hinaus zu steigern. Ein praktisch gangbarer Weg zu diesem Ziel ist aber bis heute nicht gefunden.

T	$t^\circ C$	W_p	$\frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T}$	$\log K_p'$	$\frac{1}{4,571} \frac{W_p}{T}$
0	- 273	97672	0		
290	+ 17	97640	- 0,05	- 74,1	+ 73,6
600	+ 327	97825	+ 0,025	- 36,0	+ 35,7
1000	727	98237	+ 0,126	- 21,6	+ 21,5
2000	1727	98727	+ 0,224	- 10,8	+ 10,8

¹⁾ Dies ist wohl zum ersten Male von Nernst (auf anderem Wege) festgestellt worden.

IV. Ausgewählte Abschnitte aus verschiedenen Gebieten.

47. Kalorimetrie der Dampfmaschine.¹⁾

a) Übersicht.

Die Leistung und der Dampfverbrauch sind für den praktischen Dampfmaschinenbetrieb die beiden wichtigsten Größen. Die Leistung wird mit Hilfe der Indikatordiagramme, der Dampfverbrauch durch Messung der Speisewasser- oder Kondensatmengen bestimmt.

Aus dem Indikatordiagramm geht lediglich der Druck, das augenblickliche Gesamtvolumen des arbeitenden Dampfes und damit die Arbeit dieses Dampfes hervor; nur wenn der Dampf gesättigt ist, auch die Temperatur. Dagegen bleibt der Feuchtigkeitsgrad und, bei überhitztem Dampf, die Temperatur im Indikatordiagramm zunächst unbestimmt. Deshalb kann auch der Dampfverbrauch aus diesem Diagramm nicht, wenigstens nicht genau, berechnet werden.

Wenn jedoch das dem Zylinder bei jedem Arbeitshub zugeführte Dampfgewicht gemessen und außerdem ermittelt wird, wieviel Dampf bei jedem Arbeitshub im Zylinder zurückbleibt, so kann mit Hilfe des Indikatordiagramms der genaue Dampfzustand wenigstens an solchen Stellen des Arbeitshubes bestimmt werden, wo das Dampfgewicht unverändert bleibt, also während der Expansions- und Kompressionsperiode, 1 bis 2 und 3 bis 4 Fig. 78.

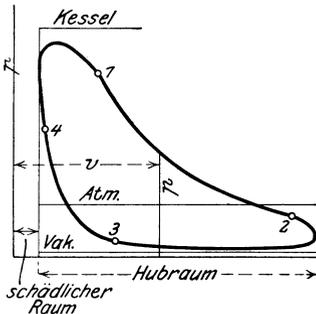


Fig. 78.

¹⁾ Mit dieser Aufgabe haben sich schon Hirn und Clausius befaßt, später hauptsächlich Grashof, Zeuner und in England Rankine, — in neuerer Zeit besonders Boulvin, Schröter, Krauß. Heute ist wohl die Meinung ziemlich verbreitet, daß durch das Verfahren von Boulvin der Gegenstand endgültig erschöpft werde und die Darlegungen von mehr analytischem Charakter überflüssig geworden seien. Die folgenden Ausführungen, in denen sowohl die älteren wie die neueren Methoden zu ihrem Rechte kommen, dürften die Sachlage in wesentlich anderem Lichte erscheinen lassen.

In diesen Gebieten können dann auch die Wärmemengen ermittelt werden, die aus dem Dampf in die Zylinderwandungen oder aus diesen in den Dampf übergehen.

Dies ist der eine Teil der im Folgenden zu lösenden Aufgabe.

Ungleich verwickelter sind die Zustandsverhältnisse des Zylinderdampfes während der Einströmperiode (4 bis 1) und Ausströmperiode (2 bis 3).

Zu Beginn der Einströmung (Punkt 4) ist ein Teil des Zylinder-raums und der schädliche Raum, zusammen V_4 , mit dem Kompressionsdampf erfüllt, dessen Druck und Temperatur im normalen Falle mehr oder weniger tief unter den Frischdampferten liegen. Mit diesem Restdampf mischt sich der Frischdampf und im Laufe der Einströmung (4 bis 1) wächst die im Zylinder enthaltene Dampfmasse allmählich bis auf ihren Endwert am Ende der Füllung (1) an. Die Zwischenzustände zwischen 4 und 1 sind wieder nur durch Druck und Gesamtvolumen bestimmt; Feuchtigkeit und Temperatur können nicht ermittelt werden. Nur der Endzustand bei 1 läßt sich unter Zuhilfenahme der Dampfverbrauchszahl bestimmen. Wichtiger als diese Zwischenzustände ist die Wärmemenge, die während der ganzen Einströmungsdauer vom Dampf an die Wände übergeht, weil durch sie der Dampfverbrauch wesentlich beeinflußt wird (Eintrittsabkühlung).

Etwas einfacher liegen die Verhältnisse während der Ausströmung (2 bis 3). Der Dampfzustand im Zylinder kann hier wenigstens mit einiger Annäherung bestimmt werden. Auch hier ist es wichtig, die Wärmemenge kennen zu lernen, die während der ganzen Ausströmdauer von den Wänden an den Dampf übergeht.

Die Feststellung dieser beiden Wärmemengen, sowie der gesamten aus der Maschine austretenden, in den Kondensator übergehenden Dampfwärme bildet den zweiten Teil unserer Aufgabe.

Bei der Lösung wird die rein rechnerische und die graphische Behandlung (mittels der Entropie-Temperaturdiagramme) vereinigt werden.

Bezüglich der graphischen Behandlung der Aufgabe ist folgendes vorzuschicken.

Wäre die im Zylinder befindliche Dampfmasse während des ganzen Arbeitsspieles die gleiche, etwa gleich der am Ende der Füllung (1) im Zylinder enthaltenen Menge, so wäre das Indikator-diagramm die Abbildung eines Kreisprozesses im Sinne von Bd. I, Abschn. 84, den man sich etwa bei Punkt 1 mit dem trockenen, feuchten oder überhitzten (wirklichen) Dampfzustand beginnend und endigend denken könnte. Während der Expansion, Strecke 1 bis 2, unterscheidet sich die Zustandsänderung dieses **gedachten** Kreisprozesses in keiner Weise von der des wirklichen Vorgangs. Während der Ausströmung, Strecke 2 bis 3, ist dagegen der Unterschied sehr erheblich. Im wirklichen Vorgang werden in dieser Zeit dem

augenblicklich im Zylinder enthaltenen Dampfdruckstand nur verhältnismäßig geringe Wärmemengen seitens der Wände zugeführt oder entzogen, der Dampf selbst bleibt entweder trocken gesättigt oder entfernt sich nicht weit von diesem Zustand. Im gedachten Kreisprozeß dagegen müßten der Dampfmasse, damit sie im Zylinder die bedeutende Druck- und Raumänderung (von 2 bis 3) erleide, ganz erhebliche und ungefähr ebenso große Wärmemengen entzogen werden, wie im wirklichen Vorgang im Kondensator. Der Zustand der im Zylinder verbleibend gedachten, gesamten Dampfmenge ist in jedem Augenblick gänzlich verschieden von dem wahren Zustand der Zylinderrückstände.

Auch während der Kompression stimmt die wahre Zustandsänderung, die oft in das Überhitzungsgebiet hineinreicht, nicht im geringsten mit der Zustandsänderung der Gesamtmasse im gedachten Kreisprozeß überein, in dem die Dampfmasse sehr bedeutend ist und gegen Punkt 4 hin eher größer als kleiner wird. Auch während der Einströmperiode herrscht keine Ähnlichkeit zwischen dem wahren und gedachten Vorgang. Der letztere besteht in Verdampfung und entsprechender Raumzunahme der auf dem Wege 2 bis 4 im Zylinder verflüssigten Masse, der erstere in Vermehrung der Dampfmenge durch Zufuhr frischen Dampfes ohne wesentliche Änderung des spezifischen Volumens. Während im wirklichen Vorgang in dieser Zeit dem Dampf Wärme von den Wänden entzogen wird, werden ihm im gedachten Kreisprozeß auf dieser Strecke bedeutende Wärmemengen zugeführt.

Man erkennt hieraus, daß ein solcher gedachter Kreisprozeß die Dampfzustände im Zylinder und ihre Änderung im Laufe des Arbeitsvorgangs sowie die zu- und abgeleiteten Wärmemengen nur während der Expansionsperiode richtig, im übrigen aber unrichtig wiedergibt.

Nichtsdestoweniger gewährt dieser Kreisprozeß, den wir nach Boulvin der graphischen Behandlung zugrunde legen, mehr Nutzen als sich hiernach vermuten ließe. Zunächst ist, im Ganzen und im Einzelnen, die Arbeitsleistung im gedachten identisch mit derjenigen im wirklichen Vorgang, da beide Vorgänge das gleiche Indikatorgramm und die gleichen absoluten Volumina der arbeitenden Massen besitzen. Die während der Ein- und Ausströmung im gedachten Prozeß dem nassen Dampf zugeführten und entzogenen Wärmemengen stehen ferner in engem Zusammenhang mit den im Kessel und Überhitzer dem Dampf mitgeteilten und den im Kondensator ihm entzogenen Wärmemengen. Überhaupt sind in dem gedachten Kreisprozeß die Vorgänge in der Maschine, im Kessel, Überhitzer und Kondensator in gewisser Weise vereinigt. Von einer Identität der Vorgänge ist aber keine Rede, schon weil die wirkliche Wärmezufuhr und -Entziehung im Kessel, Überhitzer und Kondensator unter konstanten Drücken erfolgt, während im Kreisprozeß diese Wärmemengen unter veränderlichen Drücken zu-

und abgeleitet werden. Für jede der Dampfperioden muß vielmehr der Zusammenhang zwischen dem wirklichen und gedachten Vorgang besonders aufgesucht werden.

b) Das Entropiediagramm des gedachten Kreisprozesses und die Expansionsperiode.

Man kann das Indikatordiagramm, sofern es als Darstellung des gedachten Kreisprozesses angesehen wird und die Dampfmen gen bekannt sind, ohne weiteres mittels der Entropie-Tafel in ein Entropie-Temperaturdiagramm Fig. 79 umzeichnen, aus dem die im Kreisprozeß jeweils ab- und zugeleiteten Wärmemengen hervorgehen. Der Inhalt dieser geschlossenen Fläche ist dann im Wärmemaß gleich der Fläche des Indikatordiagramms (Bd. I, Abschn. 94). Aber die einzelnen unter $2'3'$ oder $3'4'$, oder $4'1'$ liegenden Flächen sind sehr verschieden von den wahren, dem Dampf im Zylinder zugeführten oder entzogenen Wärmemengen; auch besteht z. B. keine Identität zwischen der Fläche unter $2'3'$ und der in den Kondensator übergeleiteten Wärme, oder zwischen der Fläche unter $4'1'$ und der im Kessel zugeführten Dampfwärme.

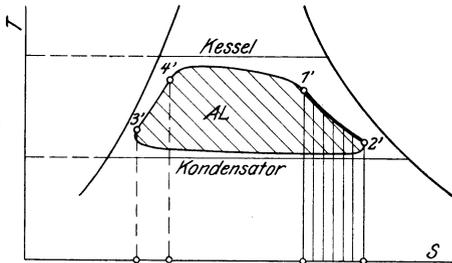


Fig. 79.

Der wirkliche Dampfzustand während der Expansion. Am Ende der Ausströmperiode, Punkt 3, Fig. 80, bleibt im Zylinder das Dampfgewicht G_r kg zurück, das man aus dem bekannten Volumen V_3 , dem Druck p_3 und dem schätzungsweise anzunehmenden Feuchtigkeitsgrad bei Punkt 3 mit hinreichender Genauigkeit ermitteln kann. Diese Dampfmenge wird von 3 bis 4 komprimiert und zu ihr tritt alsdann die während der Füllungsperiode einströmende, aus dem Dampf-

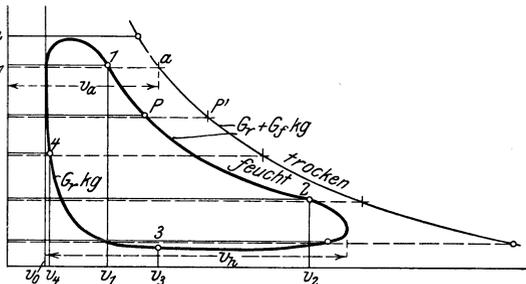


Fig. 80.

verbrauch zu berechnende Füllungsdampfmenge G_f . Im Punkt 1, dem Beginn der Expansion ist also im Zylinder (einschließlich schäd. Raum) das Dampfgewicht $G_f + G_r$ enthalten, das auf der Strecke 1 bis 2 unverändert bleibt. Im Punkte 1 kann der Dampf entweder feucht oder, falls der Frischdampf hinreichend hoch überhitzt war, noch überhitzt sein. Ist D_i der stündliche gesamte Frisch-

dampfverbrauch der Maschine in kg, so entfallen auf ein Arbeitspiel und eine Zylinderseite

$$G_f = \frac{D_i}{120n} \text{ kg}$$

Frischdampfmenge, wenn n die minütliche Umdrehungszahl ist. Hiermit ist das Gewicht des Dampfes im Punkte 1 bekannt

$$G = G_r + G_f.$$

Wäre dieser Dampf trocken gesättigt, so wäre sein Volumen

$$V_a = \frac{G}{v_1}$$

mit v_1 als spez. Volumen zum Drucke p_1 (Dampftabellen). Dieses Volumen kann man, wenn das Hubvolumen V_h der Maschine und damit der Abszissenmaßstab des Diagramms bekannt ist, eintragen, Punkt a , Fig. 80. Ist nun $V_a > V_1$, so ist der Dampf im Punkte 1 feucht, ist $V_a < V_1$, so ist er noch überhitzt. Im ersten Falle ist sein Dampfgehalt

$$x_1 = \frac{V_1}{V_a}.$$

Im zweiten Falle hat man zunächst das spez. Volumen zu berechnen

$$v_1 = \frac{V_1}{G}.$$

Daraus geht dann die Temperatur im Punkte 1 hervor, sei es aus der Zustandsgleichung des überhitzten Dampfes

$$T_1 = \frac{10000 p_1 (v_1 + 0,016)}{47,1} \quad (p_1 \text{ in kg/qcm})$$

oder aus der Zustandstafel (Bd. I, Taf. III a).

Man legt nun ferner durch a die Grenzkurve, indem man für eine Reihe von Drücken die zugehörigen spez. Volumen v_s aus den Tabellen entnimmt und die ganzen Volumen aus

$$V = V_a \cdot \frac{v_s}{v_a}$$

berechnet. Dann kann der Dampfgehalt x für jeden Punkt P der Expansionslinie als Quotient der beiden zu P und P' gehörigen Abszissen berechnet werden.

Mit diesen Werten x kann man nun die Punkte der Expansionslinie ohne weiteres in die Entropietafel Bd. I., Tafel III a übertragen, indem man in dieser Tafel Punkte mit gleichen Werten x bei gleichen Drücken aufsucht. Die unter der Entropiekurve $a'b'$ liegende Fläche (bis zur absoluten Nulllinie) ist dann die während der Ex-

pansionsperiode dem Dampf von den Wandungen zugeführte oder entzogene Wärme.

Wenn es sich nur um den ganzen Betrag dieser Wärme handelt, so kann man sie auch kürzer rechnerisch erhalten. Nach dem I. Hauptsatz gilt

$$Q_1 = U_2 - U_1 + \frac{1}{427} L_1, \quad \dots \dots \dots (1)$$

wenn L_1 die in Fig. 80 unter 1—2 liegende absolute Arbeitsfläche in mkg, U_2 und U_1 die innere Energie des Dampfes in den Punkten 1 und 2 ist. Für 1 kg Dampf gilt

$$u_1 = q_1 + x_1 \varrho_1$$

$$u_2 = q_2 + x_2 \varrho_2;$$

daher ist

$$U_1 = G (q_1 + x_1 \varrho_1)$$

$$U_2 = G \cdot (q_2 + x_2 \varrho_2).$$

Beispiel. Liegende Einzylinder-Dampfmaschine mit Ventilsteuerung und Kondensation. Abmessungen der Maschine: $D = 310$ mm Zylinderbohrung, $S = 520$ mm Kolbenhub, $d_1 = 55$ m Kolbenstangen-Durchmesser auf Kurbelseite, $d_2 = 45$ mm auf Deckelseite.

Bei einem Versuch mit etwa 4stündiger Dauer und nur wenig schwankender Belastung und Dampfspannung ergaben sich die in Fig. 81 und Fig. 82 enthaltenen Indikator-Diagramme, für Kurbelseite (v) mit Außenfeder-

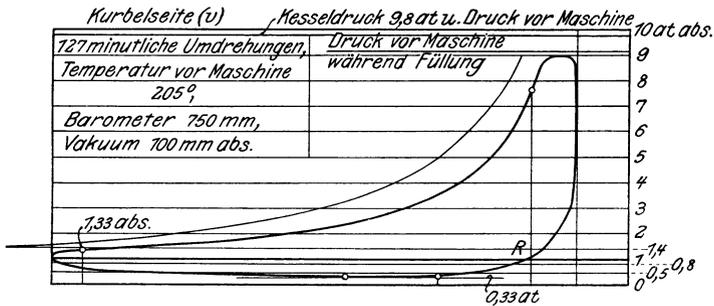


Fig. 81.

Indikator, für Deckelseite (h) mit Innenfeder-Indikator. Die genauen Federmaßstäbe sind durch Gewichtseichung nach dem Versuch festgestellt und in Fig. 81 und Fig. 82 eingetragen. Die mittlere Umdrehungszahl war 126 in der Min., der Dampfdruck vor der Maschine 9,8 at abs., die Dampftemperatur 200° .

Die mittlere Leistung der Maschine war auf Kurbelseite 26,0 PS_i, auf Deckelseite 23,6 PS_i; der Dampfverbrauch der Maschine in einer Stunde 451 kg, also 9,2 kg für die PS_i/Stunde.¹⁾ Schädlicher Raum auf jeder Seite 10 v. H. des Hubraums (gemessen durch Wasserfüllung).

Es handelt sich nun darum, den Dampfzustand im Zylinder am Ende der Füllung und im Verlauf der Expansion auf beiden Zylinderseiten, sowie

¹⁾ Die Maschine ist älterer Bauart und besitzt verhältnismäßig große innere Abkühlungsflächen. Für den vorliegenden Zweck ist dies kein Nachteil.

die in diesen Perioden zwischen dem Dampf und den Wandungen ausgetauschten Wärmemengen festzustellen.

Kurbelseite. Den Dampfverbrauch dieser Maschinenhälfte bestimmen wir durch Teilung des gesamten Verbrauchs im Verhältnis der Leistungen beider Seiten und erhalten

$$451 \cdot 26 / 49,6 = 237 \text{ kg}$$

in der Stunde.

Auf 1 Arbeitshub (eine Füllung) entfallen daher

$$G_f = \frac{237}{60 \cdot 126} = 0,03136 \text{ kg Dampf.}$$

Die Restdampfmenge, die komprimiert wird, finden wir schätzungsweise aus dem Punkte *R* der Kompressionslinie, indem wir annehmen, daß dort der Dampf trocken gesättigt sei. Nun beträgt der Hubraum der Maschine auf Kurbelseite

$$\left(\frac{\pi \cdot 31^2}{4} - \frac{\pi \cdot 5,5^2}{4} \right) \cdot 52 \text{ ccm} = 38 \text{ l.}$$

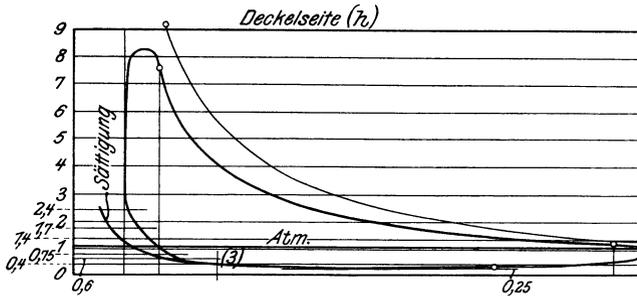


Fig. 82.

Das Volumen des Restdampfs bei *R* ist daher, einschließlich des schädlichen Raumes, 7,34 l. Bei *R* ist der Dampfdruck gerade 1 at, daher das Restdampfgewicht $G_r = 7,34 \cdot 0,581 = 4,26 \text{ g}$. Somit ist das ganze während der Expansion arbeitende Dampfgewicht

$$G = G_r + G_f = 31,36 + 4,26 = 35,62 \text{ g.}$$

Das Volumen dieses Dampfes beträgt bei 9 at abs. im trocken gesättigten Zustand

$$\frac{35,62 \cdot 0,2194}{1000} \cdot 1000 = 7,82 \text{ l,}$$

also vom Hubraum $7,82/38 = 0,2056$ Bruchteile.

Trägt man diese Strecke in der Höhe von 9 at abs. als Abszisse ab, so erhält man einen Punkt der Sättigungslinie und mit Hilfe der Dampftabellen den ganzen Verlauf dieser Linie, Fig. 81.

Durch Division der Abszissen der Indikator-Diagrammlinie mit denen der Trockendampflinie erhält man folgende Werte des Dampfgehalts:

$p =$	(8)	7	6	5	4	3	2	1,4 at
$x =$	(0,775)	0,756	0,728	0,729	0,727	0,728	0,757	0,805

Am Füllungsende, das zwischen 7 und 8 at liegt (durch Ventilerhebungsdiagramme Fig. 92 genauer festgestellt), ist $x = 0,775$.

Die Dampfmasse während der Expansion ist also von Anfang an ziemlich groß, obwohl der Dampf vor der Maschine noch schwach überhitzt ist. Sie nimmt im Anfang der Expansion zu, bleibt dann von 6 bis unter 3 at fast

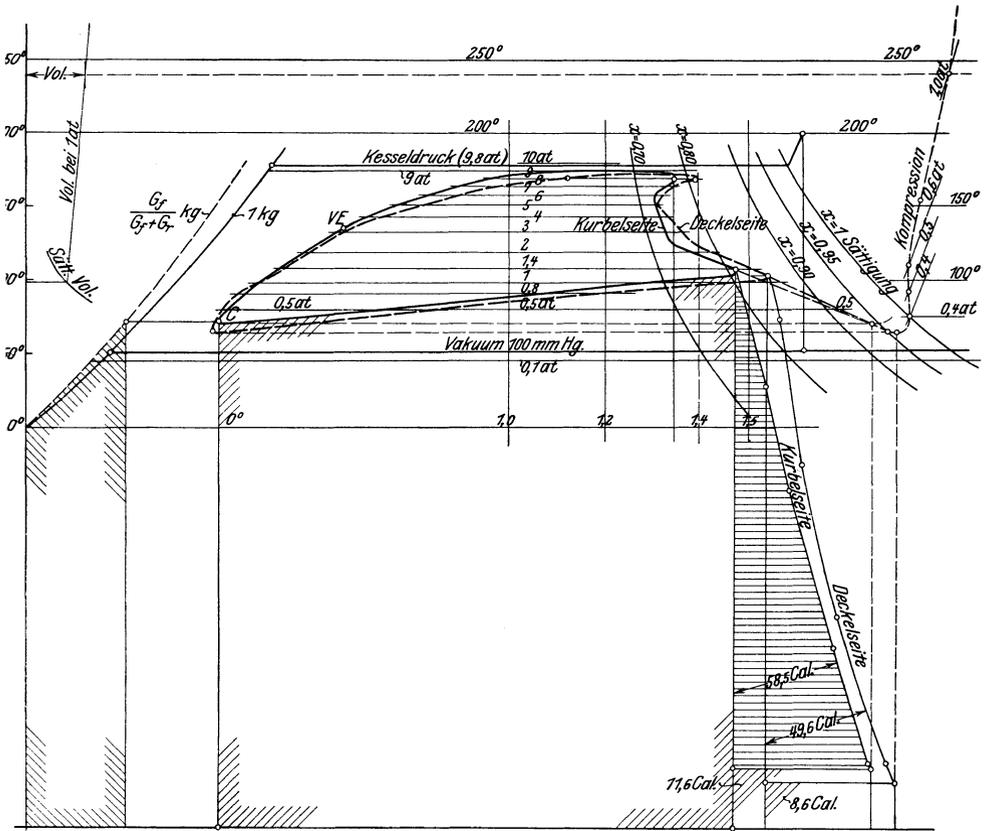


Fig. 83.

unverändert (was auf Wärmezufuhr seitens der Wände hinweist) und nimmt gegen Ende der Expansion wieder ab.

In Fig. 83 sind diese verhältnismäßigen Dampfmen gen bei den entsprechenden Drücken im Entropie-Temperatur-Diagramm aufgetragen, vom Füllungs ende mit $\alpha_1 = 0,775$ bis Vorausströmung mit $\alpha = 0,817^1$). Bis 5 at nimmt die Entropie ab, dem Dampf wird Wärme von den Wänden entzogen. Von da ab nimmt die Entropie zu, dem Dampf wird Wärme aus den Wänden zugeführt und zwar von etwa 2,5 at an in verstärktem Maße. Im ganzen nimmt 1 kg Dampf während der Expansion eine Wärmemenge aus den Wandungen auf, die gleich der unter der Füllungs-Kurve Fig. 83 liegenden Fläche bis zur absoluten Nulllinie ist. Da hierbei die Entropie von 1 kg Dampf von 1,3425 bis 1,470 zunimmt (schem. Fig. 84) und die mittlere Höhe der Wärmefläche wenig von der Temperatur am Ende verschieden ist ($T \approx 109 + 273 = 382$ abs.), so ist die zugeführte Wärme für 1 kg Dampf

$$(1,4700 - 1,3425) \cdot 382 = 48,7 \text{ Cal.},$$

genauer 48,1 Cal., und für die wirklich vorhandene Dampfmenge von $G = 0,03562$ kg $48,1 \cdot 0,03562 = 1,71$ Cal.

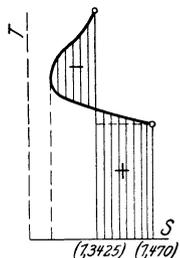


Fig. 84.

¹⁾ Man legt am besten ein Stück durchsichtiges Papier auf die Tafel IIIa Bd. I.

In ganz gleicher Weise ist in Fig. 82 und Fig. 83 (gestrichelt) die Expansionslinie der Deckelseite behandelt. Der Verlauf in Fig. 83 ist ähnlich wie auf der Kurbelseite; bis 5 at findet noch Wärmeabgabe an die Wände, von da an Wärmeaufnahme des Dampfes statt. Die im ganzen auf 1 kg Dampf zugeführte Wärme beträgt 53,5 Cal. und für die wirklich vorhandene Menge von $G = 0,0312$ kg

$$0,0312 \cdot 53,5 = 1,67 \text{ Cal.}$$

Die wirklich zugeführte Wärmemenge ist also ebenso groß als auf der Kurbelseite, während die auf die Gewichtseinheit des Dampfes entfallende Wärme um etwa 10 v. H. größer ist.

Die Wärmeaufnahme des Dampfes aus den Zylinderwänden ist also auf der Deckelseite merkbar stärker, was seinen Grund darin haben kann, daß der Frischdampf dem Ventilkasten aus einem Kanal zuströmt, der nahe dem Zylinderdeckel an den Zylinder angegossen ist.

c) Die Ausströmperiode.

Die Zustandsänderung des Dampfes innerhalb des Zylinders während der Ausströmung ist derjenigen während der Expansion sehr ähnlich. Indem vom Punkte 2 Fig. 80 an Dampf in den Kondensator abströmt, expandiert der zurückbleibende Dampf in dem Maße, wie sein Druck infolge der Abströmung fällt. Ohne den Einfluß der Zylinderwände wäre die Expansion adiabatisch; in Wirklichkeit werden die Wände Wärme an den immer kälter werdenden Dampf abgeben, wie während der Expansion. Indem man im Entropiediagramm die Expansionslinie $1'2'$ stetig verlängert, erhält man ein ungefähres Bild von der Art dieser Zustandsänderung. Die Wärmemenge, die dieser Linie entspricht, ist aber noch nicht identisch mit der wahren Wärme-

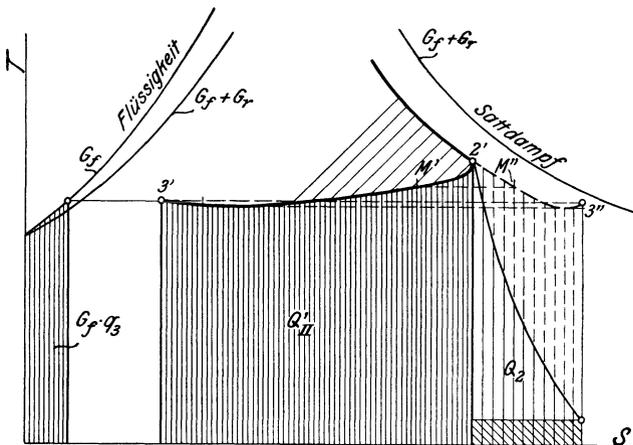


Fig. 85.

menge, die während der Ausströmung an den Restdampf im Zylinder übergeht, weil das Gewicht des Dampfes sich während der Zustandsänderung ständig vermindert. Man hat vielmehr, um diese Wärme zu erhalten, jeden Streifen der unter der Kurve $2'3''$ Fig. 85 liegen-

den Wärmefläche mit dem Verhältnis des augenblicklichen Restdampfgewichts G' zum anfänglich (bei 2) vorhandenen Dampfgewicht zu multiplizieren. Sieht man den Verlauf $2'3''$ als bekannt an, so ist auch G' im beliebigen Punkte M'' , Fig. 85 bekannt, nämlich mit Fig. 86

$$G' = V_h (s_0 + s) \cdot \gamma''.$$

Denkt man sich die Expansionslinie des Indikatordiagramms in Fig. 86 gemäß der Linie $2'3''$ in Fig. 85 fortgesetzt bis zum Druck beim Punkte M'' , so ist

$$G_r + G_f = V_h \cdot (s_0 + s'') \cdot \gamma''$$

Daher ist

$$\frac{G'}{G_r + G_f} = \frac{s_0 + s}{s_0 + s''}.$$

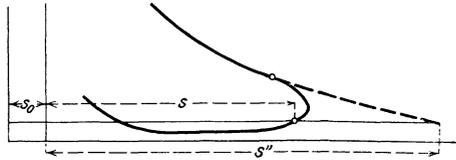


Fig. 86.

Mit diesen bekannten Verhältnissen kann man die Reduktion der Linie $2'3''$ auf die wahren Gewichte vornehmen und dann die Wärme Q_2 für 1 kg Dampf als Fläche unter der reduzierten Linie vermitteln. Da die Volumina $s_0 + s''$ bei tiefen Drücken sehr groß werden, so ist ihre rechnerische Bestimmung bequemer. Man erhält

$$s_0 + s'' = \frac{G_r + G_f}{V_h} \frac{1}{\gamma''}$$

mit

$$\gamma'' = v_s'' / x'',$$

worin man v_s'' den Dampftabellen, x'' der Entropielinie entnimmt.

Im Beispiel (Kurbelseite) wird so, mit

$$(G_r + G_f) / V_h = 35,62 / 38 = 0,938,$$

für die Drücke

$p'' = 1$	0,8	0,5	0,33
$x'' = 0,843$	0,87	0,91	0,94
$v_s'' = 1,721$	2,115	3,29	4,86
$\gamma'' = 0,69$	0,545	0,33	0,22
$s_0 + s'' = 1,36$	1,72	2,84	4,26
$s_0 + s = 1,1$	1,088	0,983	0,540
$\frac{G'}{G_r + G_f} = 0,81$	0,632	0,346	0,127

und die reduzierte Wärmekurve nimmt die in Fig. 83 eingetragene Gestalt an. Q_2 wird 58,5 Cal. für 1 kg Dampf, daher für $G_r + G_f$ kg die Wärme $35,62 \cdot 58,5 / 1000 = 2,08$ Cal., die während der Ausströmung an den Restdampf übergeht und mit diesem fast vollständig aus dem Zylinder entweicht.

Auf der Deckelseite ergibt sich in gleicher Weise für 1 kg Arbeitsdampf $Q_2 = 49,6$ Cal/kg, und für 1 kg Frischdampf 52,6 Cal., also die auf 1 Hub übergehende Wärme $31,2 \cdot 49,6 / 1000 = 1,57$ Cal.

Der Endzustand des Restdampfs im Punkt 3 ist für die Diagramme beider Seiten der trockenen Sättigung nahe, so daß die ursprünglichen Annahmen, die für Berechnung von G_r gemacht wurden, gerechtfertigt erscheinen, soweit eben die Schätzung des Verlaufs der Restdampf-Expansion zutreffend ist.

Von Q_3 verbleibt noch ein gewisser Rest im Zylinderdampf. Würde die Expansion des Restdampfes adiabatisch erfolgen, so wäre der Dampf am Ende wesentlich feuchter, Punkt 2'', als in Wirklichkeit (Punkt 3''). Die unter 2''3'' liegende Fläche wäre der Bruchteil der Wandungswärme, der in 1 kg Restdampf zurückbliebe, wenn dieser Dampf sein Gewicht vom Beginn der Ausströmung an nicht geändert hätte. Da in Wirklichkeit am Ende nur $G_r/(G_r + G_f)$ Bruchteile vorhanden sind, so ist auch die zurückbleibende Wärme im gleichen Maße zu verkleinern. In Fig. 83 sind diese Wärmemengen zu 8,6 Cal/kg für die Deckelseite, zu 11,6 Cal. für die Kurbelseite ermittelt worden.

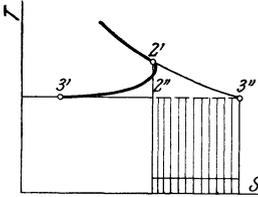


Fig. 87.

Die Wärmemenge Q_{II} , die in den **Kondensator** übergeht und mit dem Warmwasser abfließt, setzt sich nach dem I. Hauptsatz aus folgenden Beträgen zusammen:

1. Dem Unterschied der inneren Energie des im Zylinder zu Beginn und Ende der Ausströmung enthaltenen Dampfes, also dem Betrag

$$(G_r + G_f) \cdot u_2 - G_r \cdot u_3$$

oder mit

$$u_2 = q_2 + x_2 \varrho_2$$

$$u_3 = q_3 + x_3 \varrho_3$$

$$(G_r + G_f) \cdot (q_2 + x_2 \varrho_2) - G_r \cdot (q_3 + x_3 \varrho_3).$$

2. Der auf dem Wege 2—3 von außen auf den Dampf übertragenen mechanischen Arbeit AL_2 , die gleich der unter der Linie 2—3 des Indikatordiagramms liegenden Fläche ist, Fig. 88. Ist p_{m_2} der dieser Fläche entsprechende mittlere Druck bezogen auf die Diagrammlänge (das Hubvolumen), so ist

$$L_2 = O p_{m_2} \cdot S \text{ mkg}$$

$$AL_2 = \frac{1}{427} O p_{m_2} \cdot S \text{ Cal.},$$

worin die Kolbenfläche O in qcm, p_{m_2} in at, S in m zu nehmen sind; oder

$$AL_2 = \frac{1}{427} p_{m_2} \cdot V_h,$$

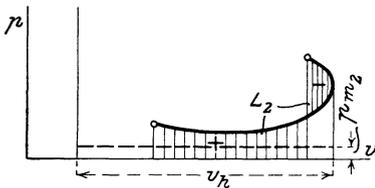


Fig. 88.

worin V_h in cbm, p_{m_2} in kg/qm zu rechnen sind.

3. Der Wärmemenge $G Q_2'$, die während der Ausströmung von den Zylinderwänden an den Dampf übergeht, soweit sie mit diesem abgeführt wird (vgl. oben).

Es gilt daher

$$Q_{II} = (G_r + G_f) (q_2 + x_2 \varrho_2) - G_r \cdot (q_3 + x_3 \varrho_3) + AL_2 + (G_r + G_f) Q_2' \dots \dots \dots (2)$$

Würde die gleiche Dampfmenge G_f beim konstanten Druck des

Kondensators verflüssigt und bestünde sie aus trockenem Dampf vom Kondensatordruck, so müßte sein

$$Q_{II} = G_f \cdot r$$

mit r als Verdampfungswärme.

Im obigen Beispiel sind alle Einzelwerte bekannt, so daß Q_{II} berechnet werden kann.

Für die Kurbelseite gilt

$G_r = 4,26/1000$ kg, $G_f = 31,36/1000$ kg; $p_2 = 1,33$ at, $p_3 = 0,4$ at. Daher nach den Dampftabellen $q_2 = 107,2$, $q_3 = 75,3$ Cal.; $e_2 = 493,7$, $e_3 = 515,8$. Ferner nach Fig. 83 $x_2 = 0,817$, $x_3 \cong 0,95$. Aus dem Indikatorgramm folgt $p_{m_2} = 0,213$ kg/qcm, daher $AL_2 = \frac{1}{427} \cdot \frac{0,213 \cdot 1000 \cdot 38}{1000} = 0,19$ Cal. Es wird somit

$$\begin{aligned} \frac{Q_{II}}{G_f} &= (0,136 + 1)(107,2 + 0,817 \cdot 493,7) - 0,136 \cdot (75,3 + 0,95 \cdot 515,8) \\ &\quad + \frac{0,19 \cdot 1000}{31,36} + (0,136 + 1) \cdot (58,5 - 11,6) \\ &= 580 - 76,8 + 6,1 + 53,3 = \underline{562,6 \text{ Cal.}} \end{aligned}$$

für 1 kg Frischdampf.

Die Verdampfungswärme bei der Kondensatortemperatur von rd. 28° (Warmwassertemperatur) beträgt $r = 580$ Cal., ist also wenig verschieden von der berechneten Wärme; dies ist ein Zeichen dafür, daß der ausströmende Dampf bei der „Drosselung“ bis auf den Kondensatordruck ungefähr trocken gesättigt wird.

Für die Deckelseite wird entsprechend

$$\begin{aligned} \frac{Q_{II}}{G_f} &= (0,102 + 1)(103 + 0,853 \cdot 497) - 0,102(75,3 + 0,95 \cdot 515,8) \\ &\quad + \frac{0,0162 \cdot 1000}{28,3} + (0,102 + 1) \cdot (49,6 - 8,6) \\ &= 582 - 57,8 + 5,7 + 45,2 = \underline{575,1 \text{ Cal.}} \end{aligned}$$

Die Frischdampfmenen auf der Kurbelseite und Deckelseite stehen im Verhältnis $31,36 : 28,3 = 1,107$. Daher gelangen durchschnittlich von 1 kg Frischdampf in den Kondensator

$$\frac{1,107 \cdot 562,6 + 575,1}{2,107} = \underline{568 \text{ Cal.}}$$

Ist bei einem Versuch die mit dem Warmwasser des Kondensators stündlich abgehende Wärmemenge W_c gemessen worden, so kann Gl. 2 kontrolliert werden. Die bei einem Arbeitsspiel von einer Zylinderseite in den Kondensator abgegebene Wärme ist dann auch

$$Q_{II} = \frac{W_c}{120 n},$$

falls der Dampf vom Auspuff am Zylinder bis zum Kondensator keine Wärme verloren hat. Ist aber stündlich etwa W'_c verloren gegangen (z. B. in einen Speisewasservorwärmer übergeleitet), so ist

$$Q_{II} = \frac{W_c + W'_c}{120 n}.$$

Kann man nun hiernach Q_{II} in Gl. 2 als bekannt ansehen, so läßt sich irgend eine andere der in dieser Gleichung enthaltenen Größen berechnen, z. B. x_3 oder Q_2' . Hinsichtlich x_3 ist keine große Genauigkeit zu erwarten, weil die in dem Restdampf enthaltene Feuchtigkeit (oder Überhitze) sehr klein ist im Verhältnis zu den sonstigen Wärmemengen. Mehr verspricht die Ermittlung von Q_2' , dessen Wert dann gleichzeitig eine Kontrolle für die Extrapolation der Linie 2'—3" bildet.

Beispiel. Bei dem obenerwähnten Versuch wurde die Wassermenge gemessen, die der Einspritzkondensator stündlich ausstößt. Sie betrug 14400 kg und das Einspritzwasser erwärmte sich von $9,8^\circ$ auf $27,8^\circ$, also um $\tau = 18^\circ$.

Unter dem Warmwasser befinden sich 451 kg Speisewasser (kondensierter Frischdampf), also beträgt die Einspritzwassermenge

$$14400 - 451 = 13949 \text{ kg.}$$

Zu ihrer Erwärmung sind verbraucht und vom Dampf abgegeben

$$13949 \cdot 18 \text{ Cal.},$$

also auf 1 kg Frischdampf

$$\frac{13949 \cdot 18}{451} = 557 \text{ Cal.}$$

Das Kondensat selbst besitzt auf jedes Kilogramm eine Eigenwärme von 27,8 Cal. (über 0°). Da die Speisewassertemperatur $8,5^\circ$ betrug, so gehen mit 1 kg Kondensat noch $27,8 - 8,5 = 19,3$ Cal. in den Kondensator. Im ganzen gibt also 1 kg Frischdampf an den Kondensator ab

$$557 + 19,3 = 576,3 \text{ Cal.},$$

während die Berechnung aus dem Indikator- und Wärmediagramm dafür 568 Cal. ergab. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der Schwierigkeiten solcher Versuche befriedigend. Daher ist auch der Schluß erlaubt, daß die obige Berechnung der Wärmemengen Q_2 , die während der Ausströmung von dem Dampf aus den warmen Wandungen mitgeführt werden, hinreichend genau ist. Sieht man 576,3 Cal. als den richtigen Wert der ganzen Kondensationswärme an, so müßten die Wärmemengen Q_2 noch um je etwa 7 Cal. für 1 kg größer sein, als berechnet.

Die Abbildung der Ausströmlinie 2—3 Fig. 78 im Entropiediagramm des gedachten Kreisprozesses erfolgt in ganz gleicher Weise, wie bei der Expansionslinie, da sich ja in diesem Kreisprozeß das Gewicht der im Zylinder enthaltenen (nassen) Dampfmasse nicht ändert. Man berechnet den (scheinbaren) Dampfgehalt für eine Reihe von Punkten der Ausströmlinie als Quotienten des wirklichen, im Indikatorgramm erscheinenden Volumens, und des Trockendampfvolumens der gleichen Masse, das durch die Abszissen der Trockendampflinie, Fig. 80, dargestellt wird. Diese Werte trägt man ins Entropiediagramm ein und erhält so die Kurve 2'—3', Fig. 79 u. 85. Die darunter liegende Wärmeffäche ist die Wärmemenge Q_{II}' , die im Kreisprozeß (aber nicht in Wirklichkeit) dem Dampf auf dem Wege 2—3, Fig. 78, entzogen werden muß.

Um zu erkennen, in welchem Zusammenhang diese Wärme mit derjenigen steht, die dem Dampf beim wirklichen Vorgang im Kondensator zu entziehen ist, muß sie in gleicher Weise wie diese aus ihren Einzelbeträgen zusammengesetzt werden. Dies sind:

1. Die Änderung der inneren Energie der Dampfmasse zwischen den Stellen 2—3

$(G_r + G_f) \cdot u_2 - (G_r + G_f) \cdot u_3'$,
mit u_3' als Energie von 1 kg im Punkte 3 des Kreisprozesses.
Darin ist

$$u_3' = q_3 + x_3' \varrho_3,$$

mit
$$x_3' = \frac{s_0 + s_3}{s_0 + s_3'}$$
.

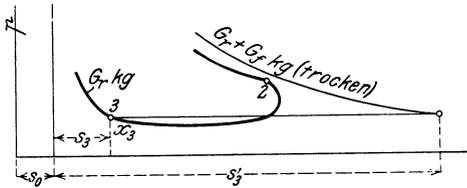


Fig. 89.

2. Die äußere Arbeit AL_2 , ebenso groß wie oben.

Also ist die ganze im Kreisprozeß zu entziehende Wärmemenge

$$Q_{II}' = (G_r + G_f) \cdot u_2 - (G_r + G_f) \cdot u_3' + AL_2$$

Im wirklichen Vorgang war diese Wärme

$$Q_{II} = (G_r + G_f) \cdot u_2 - G_r \cdot u_3 + AL_2 + (G_r + G_f) \cdot Q_2'$$

Der Unterschied dieser Werte ist

$$Q_{II} - Q_{II}' = (G_r + G_f) \cdot u_3' - G_r \cdot u_3 + (G_r + G_f) \cdot Q_2'$$

Mit den Werten von u_3' und u_3 wird

$$\begin{aligned} Q_{II} - Q_{II}' &= (G_r + G_f) \cdot (q_3 + x_3' \varrho_3) - G_r \cdot (q_3 + x_3 \varrho_3) \\ &= G_f \cdot q_3 + \varrho_3 \cdot [x_3' (G_r + G_f) - x_3 G_r] + (G_r + G_f) \cdot Q_2'. \end{aligned} \quad (3)$$

Hierin ist nun

$$G_r = V_h \cdot (s_0 + s_3) \cdot \gamma_3,$$

mit γ_3 als wirklichem spezifischem Gewicht des Restdampfs im Punkte 3

$$\gamma_3 = \frac{1}{x_3 v_{s3}},$$

somit

$$G_r = V_h \cdot \frac{s_0 + s_3}{x_3 v_{s3}} \dots \dots \dots (4)$$

Ferner ist

$$G_r + G_f = V_h \cdot (s_0 + s_3') \cdot \frac{1}{v_{s3}}$$

Daher wird in Gl. 3 das erste Klammernglied

$$x_3' (G_r + G_f) = V_h \cdot \frac{s_0 + s_3'}{v_{s3}} \cdot \frac{s_0 + s_3}{s_0 + s_3'} = V_h \cdot \frac{s_0 + s_3}{v_{s3}}$$

und mit Gl. 4 das zweite Klammernglied

$$x_3 G_r = V_h \cdot \frac{s_0 + s_3}{v_{s3}}$$

Somit sind die beiden Ausdrücke der eckigen Klammer in Gl. 3 einander gleich und daher

$$Q_{II} - Q_{II}' = G_f \cdot q_3 + (G_r + G_f) Q_2' \dots \dots \dots (5)$$

Die unter der Entropiekurve 2' 3', Fig. 85, liegende Wärme­fläche, d. h. die im gedachten Kreisprozeß (während des Ausström­vorgangs) zu entziehende Wärme ist **kleiner**¹⁾ als die im wirklichen Prozeß an den Kondensator abgegebene Wärme um den Betrag $G_f \cdot q_3 + (G_r + G_f) \cdot Q_2'$.

Die Wärmemenge $G_f \cdot q_3$ kann man leicht im Entropiediagramm darstellen. Trägt man die Flüssigkeits-Grenzkurve mit im Verhältnis $G_f : (G_f + G_r)$ verkürzten Ordinaten ein, so ist die Fläche $G_f \cdot q_3$, Fig. 85 diese Wärme. Der zweite Posten in Gl. 5, die aus den Wänden mitgeführte Wärme, wurde weiter oben behandelt.

Durch dieses „Fehlerglied“ des Kreisprozesses, das einen verhältnismäßigen bedeutenden Betrag darstellt, wird eine wesentliche Verschiebung der Einzelposten der Wärmebilanz bedingt.

d) Die Kompressionsperiode.

Der Restdampf vom Gewichte G_r wird auf der Strecke 3—4 verdichtet, wobei gleichzeitig Wärme aus den Wänden in den Dampf oder umgekehrt übergeht. Im allgemeinen ist daher der Verlauf der Kompression nicht adiabatisch. Aus der Linie des Indikatordiagramms kann die zugeführte Wärme, Q_{III} Cal nur berechnet werden, wenn der Anfangszustand im Punkt 3 bekannt ist. Hierüber vgl. S. 212. Der Endzustand, Punkt 4, ist dann ebenfalls bekannt. Nach dem I. Hauptsatz ist die Änderung der inneren Energie bei der Verdichtung gleich der Summe aus der Verdichtungsarbeit AL_{III} und der zugeführten Wärme $G_r \cdot Q_{III}$, also

$$G_r \cdot (u_4 - u_3) = AL_{III} + G_r \cdot Q_{III},$$

somit

$$Q_{III} = u_4 - u_3 - \frac{AL_{III}}{G_r}.$$

¹⁾ Nach Boulvin (Schröter u. Koob, Z. Ver. deutsch. Ing. 1903) sollen die beiden Wärmemengen gleich sein, was nach dem Obigen nicht zutreffend sein kann. Der Posten $G_f \cdot q_3$ rührt daher, daß im Kreisprozeß das Dampf­wasser am Ende (3) die Dampftemperatur, also auch die Flüssigkeitswärme q_3 noch besitzt, während im wirklichen Vorgang auch diese Wärme in den Kondensator geht und aus dem Arbeitsdampf verschwindet. Aus den oben angeführten Versuchs-Ergebnissen an einer Kondensationsmaschine geht dieser Widerspruch ebenfalls klar hervor. Nach dem Versuch hat der Kondensator aus 1 kg Frischdampf 576 Cal. aufgenommen. Dagegen beträgt die Wärme­fläche unter der Entropiekurve 2' 3' Fig. 85, in dem Beispiel Fig. 83 nur 394 Cal., oder auf 1 kg Frischdampf 436 Cal. (Aus der gesamteten Entropieänderung gleich 1,065 und einer Mitteltemperatur von $87^\circ\text{C} = 360^\circ$ abs. ergibt sich für diese Wärme­fläche $1,065 \cdot 360 = 394$ Cal.) Es fehlen also $576 - 436 = 140$ Cal. für 1 kg Frischdampf. Nach Gl. 5 setzt sich dieser Fehlbetrag zusammen aus rd. 73 Cal. für q_3 und $1,14 (58,5 - 11,6) = 54$ Cal. für den zweiten Posten. (Über den Rest vgl. Schlußabsatz.) Boulvin selbst (in Le diagramme entropique, Paris 1897, Dunod) addiert allerdings zu der Wärmediagrammfläche noch den auf anderem Wege ermittelten Wärmeverlust der Wände an den Auspuffdampf (Bilanz bei Boulvin S. 51 unten). Der Posten $G_f \cdot q_3$ fehlt jedoch auch hier.

Darin ist

$$u_3 = q_3 + x_3 Q_3$$

$$u_4 = q_4 + x_4 Q_4,$$

falls der Dampf in 3 und 4 gesättigt ist. Ist er, wie meistens in 4, überhitzt, so empfiehlt sich mehr das graphische Verfahren mittels der Entropietafel.

Denkt man sich die Trockendampf-
linie in das Indikatordiagramm eingetragen, Fig. 90, so verläuft die Kompressionslinie, wie in Fig. 90 gestrichelt, im Überhitzungsgebiet, falls die Diagrammvolumina größer sind als die Trockendampfvolumina; im anderen Falle verläuft die Kompression im Sättigungsgebiet (ausgezogen).

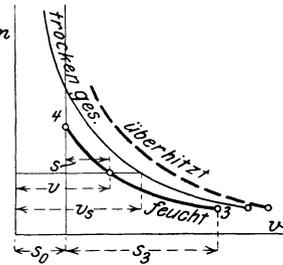


Fig. 90.

Im letzteren Falle ist die Übertragung ins Wärmediagramm sehr einfach.

Der Dampfgehalt x bei einer beliebigen Spannung p ist gleich v/v_3 und im Entropiediagramm wird der entsprechende Punkt vermerkt.

Verläuft die Kompression im Überhitzungsgebiet, so läßt sich die Übertragung ins Wärmediagramm mittels des Volumenteils der TVS-Tafel sehr einfach bewerkstelligen, Fig. 91. Man berechnet zunächst für eine Reihe von Punkten der Kompressionslinie die wirklichen spezifischen Volumina. Da der Zustand im Punkte 3 bekannt sein muß, also auch das spez. Volumen v_3 daselbst, so ergeben sich diese Werte v einfach durch die Proportion

$$\frac{v}{v_3} = \frac{s_0 + s}{s_0 + s_3}.$$

Auf der Linie $p = \text{const.}$ im Volumenteil der Tafel sucht man den Punkt P mit dem spez. Vol. v . Der zugehörige Punkt P' der Entropietafel liegt in gleicher Höhe (bei gleichem T) auf der Entropiekurve $p = \text{const.}$ Gleichzeitig erhält man die zugehörige Temperatur und mittels einer Reihe von Punkten die Entropiekurve der Kompression und die zugeführte oder entzogene Wärme Q_{III} als Wärmefläche unter dieser Kurve.

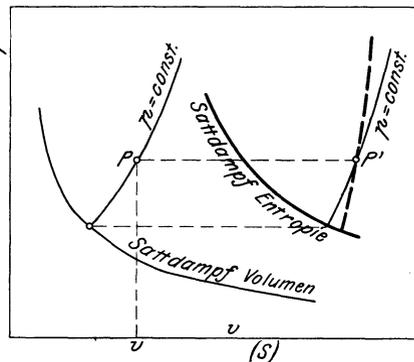


Fig. 91.

Die Anwendung auf unser früheres Beispiel, Fig. 82, ergibt folgendes. Nehmen wir an, im Punkte 3 Fig. 82 sei der Restdampf gerade trocken gesättigt. Die Trockendampf-
linie nimmt dann, nach den Dampftabellen eingetragen, den Verlauf wie in Fig. 82. Also müßte der Dampf bei der Kompression sehr stark überhitzt werden, besonders in der zweiten Hälfte. In Wirklichkeit ist dies nicht der Fall. Der steile Anstieg der Kompressionslinie von etwa 0,6 at an wird nämlich durch Zuströmen kleiner Mengen von Frisch-

dampf bewirkt. Das Einlaßventil hat eine Sitzform nach Fig. 92. Sein Anhub beginnt nach dem Ventilerhebungsdiagramm Fig. 92 viel früher, als sonst für den Voreinströmungsbeginn üblich, und zwar gerade bei der Kolbenstellung,

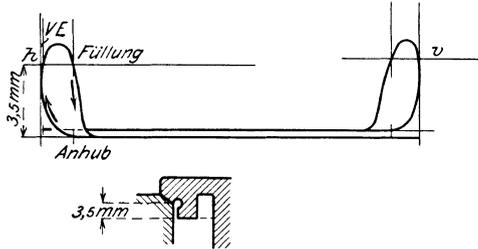


Fig. 92.

wo auch der Knick der Kompressionslinie liegt. Sobald sich nun die allein dichtende konische Sitzfläche lüftet, strömt Dampf durch den sehr engen Ringspalt des zylindrischen Fortsatzes.

Unter diesen Umständen hat die Übertragung der Diagrammlinie ins Wärmediagramm einen eigentlichen Sinn nur für die Strecke vom Beginn bis ca. 0,6 at. Fig. 83 zeigt, daß in diesem Gebiet, wo noch kein Frischdampf zutreten kann, die Verdichtung fast adiabatisch verläuft. In Fig. 83 ist auch die weitere Fortsetzung der Kurve eingetragen. Die hohen Temperaturen haben hier keine reelle Bedeutung, aber die Neigung der Kurve nach rechts bringt die bedeutende Wärmezufuhr durch den Frischdampf zum Ausdruck, wenn auch nur qualitativ.

Die Kompressionsstrecke im Entropiediagramm des gedachten Kreisprozesses bildet den wirklichen Vorgang nach dem früher Gesagten in keiner Weise ab; sie hat nur Bedeutung als Grenzlinie der Fläche der gesamten Nutzarbeit.

e) Die Einströmperiode.

Zu dem Restdampfgewicht G_r tritt vom Beginn 4 der Voreinströmung an allmählich während der Einströmperiode 4—1 das Frischdampfgewicht G_f (Füllungsdampf), so daß in 1, wo die Einströmung beendet ist, $G_r + G_f$ kg Dampf im Zylinder enthalten sind.

Der Frischdampf wird der Dampfleitung entnommen, die ihn ihrerseits aus dem Kessel bzw. Überhitzer bezieht, in denen der Druck während der Dauer einer Füllung als praktisch unveränderlich anzusehen ist. Vor der Maschine dagegen, d. h. im Schieber- oder Ventilkasten, ändert sich während der Füllung der Druck mehr oder weniger, in normalen Fällen nicht bedeutend, Fig. 81. Dampfleitung, Überhitzer und Kessel bleiben außer Betracht. Wir rechnen, wie auch praktisch bei der Beurteilung der Dampfmaschinen üblich, mit dem Dampfzustand vor der Maschine, also mit dem Druck und der Temperatur, die ein Manometer und Thermometer im Schieber- oder Ventilkasten anzeigen. Statt des wenig veränderlichen Druckes wählen wir einen konstanten Mittelwert p .

Bei der Einströmung in den Zylinder erleidet der Dampf einen Druckabfall. Durch diesen wird, insofern er durch Drosselung in der Steuerung verursacht wird, keine Änderung des Wärmeinhalts (oder der Gesamtwärme λ) bewirkt. Der Frischdampf bringt also bei einer Füllung die Wärmemenge (über 0°) $\lambda \cdot G_f$ in den Zylinder mit.

Diese Wärmemenge verteilt sich auf folgende Wirkungen.

1. Sie vermehrt die innere Energie des im Zylinder enthaltenen Dampfes. Dieser Betrag ist

$$(G_r + G_f) \cdot u_1 - G_r \cdot u_4.$$

2. Sie leistet die äußere mechanische Arbeit AL_{IV} . Fig. 93 schraffierte Fläche.

3. Ein Teil von ihr, $G_f \cdot Q_{IV}$, geht in die Zylinderwandungen über.

Daher gilt die Gleichung

$$\lambda G_f = (G_r + G_f) \cdot u_1 - G_r \cdot u_4 + AL_{IV} + G_f \cdot Q_{IV} \quad . \quad (6)$$

Daher ist

$$G_f \cdot Q_{IV} = \lambda \cdot G_f - (G_r + G_f) \cdot u_1 + G_r \cdot u_4 - AL_{IV},$$

also

$$Q_{IV} = \lambda - \left(1 + \frac{G_r}{G_f}\right) \cdot u_1 + \frac{G_r}{G_f} \cdot u_4 - \frac{AL_{IV}}{G_f}, \quad . \quad . \quad (7)$$

die Wärmemenge, die aus der Wärme von 1 kg Frischdampf bei der Füllung in die Wände übergeht.

Sämtliche Größen auf der rechten Seite von Gl. 7 sind mit Rücksicht auf das Vorangehende als bekannt zu betrachten.

Allerdings kommen Fälle vor, wie im obigen Beispiel, wo schon während der Kompression Frischdampf in geringen Mengen zum Kompressionsdampf tritt. Dann muß der Vorgang auf der ganzen Strecke 3—4—1 betrachtet werden. An Stelle von Gl. 6 tritt dann die analoge Gleichung

$$\lambda G_f = (G_r + G_f) \cdot u_1 - G_r \cdot u_3 + AL_V + G_f \cdot Q_V \quad . \quad (8)$$

worin L_V die Arbeitsfläche Fig. 94, Q_V die während der Kompression und Einströmung vom Dampf an die Wände übergehende Wärme bedeutet. Man hat daher

$$Q_V = \lambda - \left(1 + \frac{G_r}{G_f}\right) u_1 + \frac{G_r}{G_f} \cdot u_3 - \frac{AL_V}{G_f} \quad . \quad . \quad (9)$$

Beispiel. Für den obigen Versuch die Wärmemenge zu bestimmen, die während der Kompressions- und Einströmperiode vom Dampf an die Wände des Zylinders übergeht, sowohl auf der Kurbel- als auf der Deckseite.

Mit Rücksicht auf den Frischdampfzutritt während der Kompression ist Gl. 9 zu benutzen.

Da der Dampfdruck vor der Maschine 9,8 at abs., die Dampftemperatur 200° C beträgt, so ist nach der JS-Tafel

$$\lambda = 677 \text{ Cal/kg};$$

ferner ist nach früherem für die Kurbelseite

$$G_r = 4,26 \text{ g}, G_f = 31,36 \text{ g}, G_r/G_f = 0,136$$

$$u_1 = q_1 + x_1 e_1, \text{ worin } x_1 = 0,775, \text{ und wegen } p_1 = 7,7 \text{ at abs.}$$

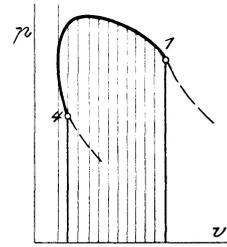


Fig. 93.

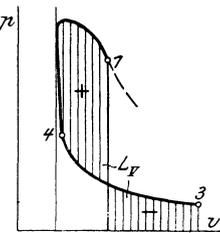


Fig. 94.

$$q_1 = 169,5, \quad \varrho_1 = 445,1, \quad \text{also } u_1 = 169,5 + 0,775 \cdot 445,1 = \underline{514,5}.$$

$$u_3 = q_3 + x_3 \varrho_3, \quad \text{worin } x_3 \cong 0,95 \quad \text{und wegen } p_3 = 0,4, \quad q_3 = 75,3,$$

$$\varrho_3 = 515,8, \quad u_3 = \underline{565,3}.$$

Zur Berechnung von L_{IV} wird der mittlere, auf den Hub bezogene Druck der Flächen Fig. 94 0,45 at, daher mit dem Hubraum von 38 l

$$AL_{IV} = \frac{10000 \cdot 0,45 \cdot 38}{427 \cdot 1000} = 0,401 \text{ Cal.}$$

Nun ergibt Gl. 9

$$\begin{aligned} Q_V &= 677 - (1 + 0,136) 514,5 + 0,136 \cdot 565,3 - \frac{0,401}{0,03136} \\ &= 677 - 584 + 77 - 13 = \underline{157 \text{ Cal.}} \end{aligned}$$

Für die Deckelseite ist

$$G_r = 2,91 \text{ g}, \quad G_f = 28,3 \text{ g}, \quad G_r/G_f = 0,103; \quad x_1 = 0,81, \quad q_1 = 169,5,$$

$$\varrho_1 = 445,1, \quad u_1 = 169,5 + 0,81 \cdot 445,1 = \underline{530}; \quad x_3 = 0,95,$$

$$p_3 = 0,4, \quad u_3 = \underline{565,3};$$

der mittlere Druck der Arbeitsfläche 0,361 at, $AL_{IV} = 0,325 \text{ Cal.}$, daher

$$\begin{aligned} Q_V &= 677 - (1 + 0,103) \cdot 530 + 0,103 \cdot 565,3 - \frac{0,325}{0,0283} \\ &= 677 - 585 + 58,2 - 12 = \underline{138 \text{ Cal.}} \end{aligned}$$

Auf der Deckelseite gibt der Dampf demnach merkbar weniger Wärme an die Wände ab, was darin begründet sein kann, daß ein Frischdampfkanal einseitig (der Deckelseite zu) an den Zylinder angegossen ist, wodurch der Zylinder auf der Deckelseite stark geheizt wird.

Bei der Einströmung (und Kompression) gehen daher von der Frischdampf-wärme auf der Kurbelseite $157 \cdot 100/677 = 23,2 \text{ v. H.}$, auf der Deckelseite $20,4 \text{ v. H.}$ an die Zylinderwände über.

Im Wärmediagramm des Kreisprozesses stellt die unter der Linie $3' - 4' - 1'$ Fig. 95 liegende Fläche die 1 kg Dampf Wassergemisch

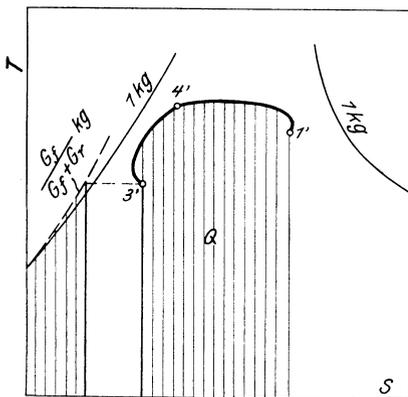


Fig. 95.

im Zylinder während der Zeit von Beginn Kompression bis Ende Füllung zugeführte Wärme Q dar. Berechnet man nun die bei dem Kreisprozeß an die Wände übergehende Wärme, indem man die der Gl. 8 analoge Gleichung für den Kreisprozeß bildet, so findet man eine um $G_f \cdot q_3$ größere Wärmemenge als im wirklichen Prozeß.

Der formelle Beweis, der in ganz entsprechender Weise wie früher beim Ausströmvorgang erbracht werden kann, kann hier weglassen, weil die gesamte Wärmebilanz verlangt, daß das Glied $G_f \cdot q_3$, um das bei der Ausströmung die dem Dampf entzogene Wärme zu klein gefunden wurde, in dem noch übrigen Teil des Kreisprozesses als Zusatzglied der dem Dampf zugeführten Wärme erscheint.

Die bei einem Arbeitshub vom Dampf mitgebrachte Wärme ist $G_f \cdot \lambda$. In 1 kg Dampf wiedergefunden wird die Wärme Q , Fig. 95, bei einem Arbeitshub also $(G_r + G_f) \cdot Q$. Der Unterschied

$$G_f \cdot \lambda - (G_r + G_f) \cdot Q$$

ist die im Kreisprozeß an die Wände übergehende Wärme. Diese ist aber um $G_f \cdot q_3$ größer als im wirklichen Prozeß, so daß die wirkliche Wandungswärme noch um $G_f \cdot q_3$ kleiner ist als dieser Unterschied. Bezeichnet man mit Q_V die Wandungswärme für 1 kg Frischdampf, so ist sie für einen Arbeitshub $G_f \cdot Q_V$. Also gilt

$$G_f \cdot Q_V = G_f \cdot \lambda - (G_r + G_f) Q - G_f \cdot q_3$$

$$Q_V = \lambda - \left(1 + \frac{G_r}{G_f}\right) Q - q_3 \quad \dots \dots \dots (10)$$

Um also aus dem Entropiediagramm des Kreisprozesses den wahren Wert Q_V der Wandungswärme zu ermitteln, hat man die Wärme-
fläche Q mit $1 + \frac{G_r}{G_f}$ zu multiplizieren und diesen Betrag, sowie die Flüssigkeitswärme von 1 kg Dampf beim Zustande zu Beginn der Kompression, abzuziehen von der Gesamtwärme von 1 kg Frischdampf.

In unserem in Fig. 83 dargestellten Beispiel wird nach Fig. 83 für die Deckelseite

$$Q = 418 \text{ Cal./kg,}$$

nach früherem $G_r/G_f = 0,103$ und $q_3 = 75,4$, $\lambda = 677$. Daher ist

$$Q_V = 677 - 1,103 \cdot 418 - 75,4 = \underline{139,6} \text{ Cal./kg.}$$

Auf dem rechnerischen Wege wurde oben $Q_V = 138$ Cal. gefunden, in guter Übereinstimmung damit.

f) Übersicht über die Wärmeverwendung im Beispiele (Deckelseite).

Frischdampfwärme (von 0° an) 677 Cal./kg.

In **indizierte Arbeit** umgesetzte Wärme: Mittlerer Nutzdruck auf der Deckelseite $p_m = 2,14$ at, Hubraum 38,4 l, daher indizierte Arbeit der Deckelseite bei einer Umdrehung

$$\frac{10000 \cdot 2,14 \cdot 38,4}{1000} = 822 \text{ mkg} = 1,927 \text{ Cal.}$$

Frischdampfmenge 28,3 g. Daher Nutzarbeit in Calorien für 1 kg Frischdampf

$$A L_i = \frac{1,927 \cdot 1000}{28,3} = 68,2 \text{ Cal.,}$$

in Hundertteilen der Frischdampfwärme $68,2 \cdot 100/677 = 10,05$ v. H.

Während der **Einströmung** (und Kompression) gehen von jedem Kilogramm Frischdampf 138 Cal. in die Wände über, also etwa doppelt so viel als im ganzen in indizierte Arbeit verwandelt wird und 20,4 v. H. der Frischdampfwärme.

Während der **Expansion** treten aus den Wänden 1,67 Cal. in den Dampf zurück. Da 0,0312 kg Dampf arbeiten, in dem 0,0283 kg = 28,3 g Frischdampf enthalten sind, so ist der Wiedergewinn an Wärme für 1 kg Frischdampf

$$\frac{1,67 \cdot 1000}{28,3} = 59,1 \text{ Cal.}$$

In Bruchteilen der bei der Einströmung in die Wände getretenen Wärme sind dies

$$59,1 \cdot 100/138 = 42,8 \text{ v. H.},$$

also ein erheblicher Betrag. Dabei ist zu beachten, daß ein bedeutender Teil dieses Rückstroms erheblich tiefere Temperatur als der Frischdampf und daher wesentlich weniger Arbeitswert als gleich viele Calorien Frischdampfwärme besitzt. In der ersten Zeit der Expansion nehmen übrigens die Wände noch Wärme auf; 59,1 Cal. ist der Überschuß der während der Expansion von den Wänden abgegebenen über die von ihnen aufgenommenen Wärme.

Während der Ausströmung treten für 1 kg Frischdampf weitere 53 Cal. aus den Wänden in den Zylinderdampf über. Zusammen mit der während der Expansion zurückströmenden Wärme sind dies $53 + 59,1 = 112$ Cal., so daß von der während der Einströmung an die Wände übergegangenen Wärme noch $138 - 112 = 26$ Cal. für 1 kg Frischdampf zu Beginn der Kompression in den Wandungen stecken. Ein unbekannter Teil davon wird durch die Wandungen nach außen geleitet und geht verloren. Der Rest kann im ersten Teil der Kompression noch in den Dampf zurücktreten, so daß diese unter Wärmezufuhr beginnen kann. Da in unserem Beispiel bald nach Beginn der Kompression Frischdampf in unbekanntem Mengen Zutritt, so ist es nicht möglich, diesen Wärmerest zu beurteilen. Die Kompression beginnt, soweit sich erkennen läßt, fast adiabatisch, was darauf hindeuten kann, daß der Wärmerest gering oder daß der Wärmeübergang wegen des geringen Temperaturgefälles zwischen Dampf und Wand sehr langsam ist. Mit steigendem Verdichtungsdruck und wachsender Verdichtungs-temperatur muß er ohnehin bald aufhören.

Von dem dem Dampf während der Ausströmung mitgeteilten 53 Cal. gehen 44 Cal. verloren mit dem ausströmenden Dampf. Von der bei der Einströmung in die Wände getretenen Wärme sind dies $44 \cdot 100/138 \approx 32$ v. H., die völlig nutzlos durch die Maschine gehen.

Im ganzen treten von der Frischdampfwärme 575 Cal. in den Kondensator. Da 68,2 Cal. in indizierte Arbeit übergehen, so sind im ganzen nachgewiesen

$$575 + 68,2 = 643,2 \text{ Cal.}$$

Es fehlen also noch

$$677 - 643,2 = 33,8 \text{ Cal.},$$

oder eigentlich, da der Dampf aus Speisewasser von $8,5^\circ$ hergestellt wird, nur $33,8 - 8,5 = 25,3$ Cal., die als Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung gelten können. Dies sind $25,3 \cdot 100/68,5 = 3,8$ v. H. der Frischdampfwärme.

48. Ausströmung aus Gefäßen ohne Zufluß.

Übersicht über die möglichen Fälle und die Rechnungsgrundlagen.

Wird der Innenraum eines mit Gas oder Dampf gefüllten Gefäßes durch eine Öffnung mit einem anderen Raum verbunden, in dem ein niedrigerer Druck herrscht als im Gefäß, so strömt der Inhalt des Gefäßes nach diesem Raume über. Dabei nimmt der Anfangsdruck p_0 im Gefäß allmählich ab, und wenn er gleich dem Druck p_a im Außenraum geworden ist, ist die Überströmung beendet. Es handelt sich um die Berechnung der Zeit, nach welcher der Druck im Gefäß einen bestimmten Wert p_i zwischen p_0 und p_a erreicht und um die ganze Entleerungszeit; oder umgekehrt um die Berechnung des Druckabfalles in einer gegebenen Zeit.

1. Der einfachste Fall ist der eines Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt V mit einer Öffnung von unveränderlichem

Querschnitt F , die in einen sehr großen Außenraum führt, dessen Druck p_a durch die zuströmenden Mengen nicht verändert wird. Wenn man bedenkt, daß die Eröffnung einer anfänglich geschlossenen Mündung immer einen gewissen Aufwand an Zeit bedingt, während der bereits Ausströmung erfolgt, so erkennt man, daß dieser Fall praktisch nur dann vorliegt, wenn die Mündung im Verhältnis zum Gefäßraum klein ist, so daß ihre Eröffnungszeit vernachlässigbar ist gegenüber der ganzen Entleerungszeit. Genau verwirklicht ist der Fall nur für den Teil der Entleerungszeit, während dessen die Mündung ganz offen ist.

2. Umständlicher wird die Aufgabe, wenn sich die Eröffnungsweite der Mündung während der Ausströmzeit verändert, etwa so, daß der Querschnitt von anfänglich $f=0$ bis F allmählich zunimmt; dabei kommt noch das Gesetz, nach dem sich der Querschnitt mit der Zeit ändert, in Betracht. Dies ist z. B. immer der Fall bei der Ausströmung aus den Zylindern der Dampfmaschinen und Gasmaschinen. Hier ist die Zeit des allmählichen Öffnens (und Schließens) stets ein bedeutender Bruchteil der ganzen Eröffnungszeit der Auslaßsteuerung; es kommt häufig vor, daß das Auslaßorgan in dem Augenblick, wo es seine größte Eröffnung erreicht hat, sofort wieder zu schließen beginnt. Dazu kommt hier der Umstand, daß gerade die Zeit des allmählichen Eröffnens am wichtigsten für den Druckausgleich ist (Vorausströmung).

3. In beiden vorangehenden Fällen war der Gefäßraum V während der Ausströmzeit unveränderlich. Wird aber dieser Raum auf einer Seite durch einen beweglichen Kolben begrenzt, so ist die Bedingung nicht mehr erfüllt. Die Druckänderungen sind dann außer durch die Ausströmöffnung auch noch durch die Raumänderung infolge der Kolbenbewegung bedingt. Ein besonders wichtiger Fall dieser Art ist die Ausströmung aus Dampf- und Gasmaschinen während des Rückgangs des Kolbens.

In jedem der Fälle 1 bis 3 kann der Raum V_2 , in den die Ausströmung erfolgt, auch verhältnismäßig klein sein, etwa von der Größenordnung des Gefäßes V_1 , aus dem die Ausströmung erfolgt. Dann ändert sich während der Ausströmzeit nicht nur p_i , sondern auch p_a . Dabei kann auch V_2 von veränderlicher Größe sein. Dieser Fall stellt eine Vereinigung der Ausströmung aus einem Gefäß und der Einströmung in ein Gefäß dar.

Für alle drei Fälle gelten folgende gemeinsame Gesichtspunkte:

α) Die augenblickliche Ausflußmenge wird nach den gewöhnlichen Ausflußformeln für Mündungen, Bd. I, A. 52 und 58, angesetzt, also unter der Voraussetzung, daß die Mündung gegenüber dem Querschnitt des Gefäßes verhältnismäßig klein ist. Die Kontraktion des Strahles und Strömungswiderstände der Mündung werden durch den „Ausflußkoeffizienten“ μ berücksichtigt und demgemäß gesetzt

$$G_{sek} = \mu \cdot G_{0 sek} \dots \dots \dots (1)$$

mit $G_{0 sek}$ als kontraktions- und widerstandsfreiem Wert des sekundlichen Ausflußgewichtes (Bd. I. Abschn. 58).

Im allgemeinen bleibt daher z. Zt. nichts übrig, als für μ einen unveränderlichen Mittelwert zu setzen.

δ) Das Gesetz, nach dem die sekundlich ausströmende Dampfmenge vom Innendruck und Außendruck abhängt, ist verschieden für Werte von p_i/p_a , die größer oder kleiner sind als das kritische Druckverhältnis

$$\left(\frac{p_i}{p_a}\right)_{kr} = \left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}},$$

dessen Wert für trocken gesättigten Wasserdampf 1,73, für überhitzten Wasserdampf 1,83, für zweiatomige Gase 1,89 ist.

Ist der Anfangsdruck p_0 im Gefäß kleiner als der zum Außendruck p_a gehörige kritische Wert, also

$$p_0 < \left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}} \cdot p_a \dots \dots \dots (4)$$

so gilt für das sekundliche Ausflußgewicht

$$G_{sec} = \mu \cdot f \cdot \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \frac{p_i}{v_i} \left[\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{k+1}{k}} \right]} \dots \dots (5)$$

oder wenn zur Abkürzung gesetzt wird

$$\psi^1) = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \cdot \left[\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{k+1}{k}} \right]} \dots \dots (6)$$

$$G_{sec} = \mu \cdot \psi \cdot f \cdot \sqrt{\frac{p_i}{v_i}} \dots \dots \dots (5a)$$

G_{sec} hängt also in sehr umständlicher Weise von dem augenblicklichen, während der Entleerung stets abnehmenden Druckverhältnis p_i/p_a ab.

Ist dagegen der Anfangsdruck

$$p_0 > \left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}} \cdot p_a \dots \dots \dots (7)$$

so gilt nach Bd. I, Abschn. 52

$$G_{sec} = \mu \cdot \psi_{max} \cdot f \cdot \sqrt{\frac{p_i}{v_i}} \dots \dots \dots (8)$$

worin ψ_{max} ein unveränderlicher, von dem Absolutwert des Druckes p_0 unabhängiger Wert ist, nämlich der Größtwerth von ψ nach Gl. 6

$$\psi_{max} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{1}{k-1}} \cdot \sqrt{\frac{2gk}{k+1}}$$

für gesättigten Wasserdampf	$\psi_{max} = 2,0$	} Gl. 9
„ überhitzten Wasserdampf	2,1	
„ zweiatomige Gase bei gewöhl. Temperatur	2,15	

¹⁾ In Bd. I, Abschn. 52 ist der Faktor $\sqrt{2g}$ nicht mit in ψ einbezogen.

G_{sec} ändert sich also, solange bei der Entleerung der Innendruck den zum Außendruck p_a gehörigen kritischen Wert

$$p_{i_{kr}} = \left(\frac{k+1}{2} \right)^{\frac{k}{k-1}} \cdot p_a \cdot \dots \dots \dots (10)$$

noch nicht erreicht hat, in viel einfacherer Weise als nachher.

Zur einfachen Unterscheidung werden wir das ersterwähnte Gebiet der unterkritischen Druckverhältnisse als Niederdruckgebiet, das Gebiet der überkritischen Druckverhältnisse als Hochdruckgebiet bezeichnen.

Bei jedem Entleerungsvorgang, der im Hochdruckgebiet beginnend bis zum Gegendruck fortgesetzt wird, erleidet also das Gesetz der sekundlichen Ausflußmenge beim Durchgang des Innendruckes durch den kritischen Druck eine sehr bedeutende Änderung. Bei der analytischen Behandlung dieser Aufgabe müssen daher die beiden Zeiten von Beginn der Entleerung bis zur Erreichung des kritischen Druckes (Hochdruckgebiet) und von da ab bis zur Erreichung des Gegendruckes (Niederdruckgebiet) getrennt berechnet werden.

49. Allgemeine Grundgleichung für die Änderung des Druckes mit der Zeit während der Ausströmung aus Gefäßen ohne Zufluß.

In dt Sekunden fließt nach Gl. 5a bzw. 8, Abschn. 48 das Gewicht aus

$$dG = \mu \cdot \psi \cdot f \cdot \sqrt{\frac{p_i}{v_i}} \cdot dt \cdot \dots \dots \dots (1)$$

Hierin ist nach Gl. 3

$$p_i \cdot v_i^m = p_0 v_0^m,$$

also

$$v_i = v_0 \cdot \left(\frac{p_0}{p_i} \right)^{\frac{1}{m}},$$

somit

$$\frac{p_i}{v_i} = \frac{p_i}{v_0} \cdot \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\frac{1}{m}} = \frac{p_0}{v_0} \cdot \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{1 + \frac{1}{m}}.$$

Hiermit wird aus Gl. 11

$$dG = \mu \psi f \cdot \sqrt{\frac{p_0}{v_0}} \cdot \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\frac{1}{2} + \frac{1}{2m}} dt \cdot \dots \dots \dots (2)$$

Diese Ausflußmenge muß gleich der Abnahme des Gefäßinhaltes in der gleichen Zeit, also in dt Sekunden sein. Ist G_0 das Anfangsgewicht, G_i das zur Zeit t im Gefäß noch vorhandene Gewicht, so sind während t Sekunden ausgeströmt

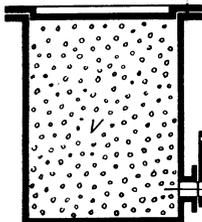
$$G = G_0 - G_i \text{ kg.}$$

Für jeden Sonderfall muß die Lösung der Differentialgleichung Gl. 5a besonders gesucht werden. Schwierigkeiten bereitet insbesondere das Niederdruckgebiet wegen der verwickelten Abhängigkeit des Wertes ψ vom Verhältnis p_i/p_0 . Im folgenden wird eine Reihe praktisch wichtiger Einzelfälle behandelt.

50. Entleerung eines Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt V durch eine Mündung von unveränderlichem Querschnitt F .

Die Grundgleichung Gl. 5a im vorigen Abschnitt lautet wegen

$$V_i = V = \text{konst.}, \quad dV_i = 0, \quad f = F = \text{konst.}$$



F g. 96.

$$\frac{1}{m} \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{-1} \cdot d \left(\frac{p_i}{p_0} \right) = - \frac{\mu \psi F}{V} \cdot \sqrt{p_0 v_0} \cdot \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} \cdot dt$$

oder

$$\frac{1}{m} \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}} \cdot d \left(\frac{p_i}{p_0} \right) = - \frac{\mu \psi F}{V} \sqrt{p_0 v_0} \cdot dt. \quad (1)$$

Die Lösung ist nun sehr verschieden, je nachdem die Ausströmung im Hochdruckgebiet, also für $\psi = \text{konst.} = \psi_{\max}$, vor sich geht, oder im Niederdruckgebiet, wo ψ allmählich bis 0 abnimmt.

A. Hochdruckgebiet.

Im Hochdruckgebiet kann Gl. 1 integriert werden. Man erhält

$$\frac{1}{m} \cdot \frac{1}{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2} + 1} \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2} + 1} = - \frac{\mu \psi_{\max} F}{V} \cdot \sqrt{p_0 v_0} \cdot t + \text{konst.}$$

oder für die Grenzen

$$p_i = p_0, \quad p_i = p_i$$

bzw.

$$t = 0, \quad t = t$$

$$\frac{2}{m-1} \cdot \left[\left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{-\frac{1}{2} \frac{m-1}{m}} - 1 \right] = \frac{\mu \psi_{\max} F}{V} \cdot \sqrt{p_0 v_0} \cdot t,$$

also

$$t = \frac{2}{m-1} \cdot \frac{V}{\mu \psi_{\max} F} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p_i} \right)^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right]. \quad (2)$$

Darin muß jedoch p_i größer bleiben als der kritische Druck p_{kr} , also

$$p_i > \left(\frac{k+1}{2} \right)^{\frac{k}{k-1}} \cdot p_a$$

Bezeichnet man mit t_{kr} die Zeit, zu welcher der kritische Druck gerade erreicht wird, so ist

$$t_{kr} = \frac{2}{m-1} \cdot \frac{V}{\mu \psi_{max} F} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p_a} \right)^{\frac{m-1}{2m}} \cdot \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1} \cdot \frac{m-1}{2m}} - 1 \right] \quad (3)$$

oder

$$t_{kr} = \frac{2}{m-1} \cdot \frac{V}{\mu \psi_{max} F} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left\{ \left[\frac{p_0}{p_a} \cdot \left(\frac{p_a}{p_i} \right)_{kr} \right]^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right\} \dots \quad (3a)$$

worin ψ_{max} und $(p_a/p_i)_{kr}$ die in Abschn. 48 angeführten Werte besitzt.

In dem besonderen Fall $m=1$ wird die Lösung unbestimmt, $t=0/0$. Anstatt diesen unbestimmten Wert zu ermitteln, ist es einfacher, die Grundgleichung 1 für $m=1$ zu integrieren. Diese Gleichung wird mit $m=1$

$$\frac{1}{\frac{p_i}{p_0}} \cdot d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = - \frac{\mu \psi_{max} F}{V} \cdot \sqrt{p_0 v_0} \cdot dt$$

Ihr Integral ist

$$\left(\ln \frac{p_i}{p_0} \right)_{p_0}^{p_i} = - \frac{\mu \psi_{max} F}{V} \cdot \sqrt{p_0 v_0} \cdot t$$

also

$$t = \frac{2,303 V}{\mu \psi_{max} \cdot F \cdot \sqrt{p_0 v_0}} \cdot \log \frac{p_0}{p_i} \dots \dots \dots (4)$$

und

$$t_{kr} = \frac{2,303 V}{\mu \psi_{max} \cdot F \cdot \sqrt{p_0 v_0}} \cdot \log \left[\frac{p_0}{p_a} \cdot \left(\frac{p_a}{p_i} \right)_{kr} \right] \dots (5)$$

Beispiel 1. Ein Druckluftbehälter von 1000 l Inhalt enthält Luft von 8 kg/qcm Überdruck und 20°C. Der Behälter soll durch ein Ventil von 10 mm Durchgang in die Atmosphäre entleert werden. Welche Zeiten vergehen, bis der Druck im Behälter auf 6, 4, 2, 1 kg/qcm Überdruck gefallen ist? Der Ausströmoeffizient des Ventils möge $\mu=0,6$ sein; $\psi_{max}=2,15$.

a) Die Zustandsänderung der Restluft folge dem Gesetz $p v^{1,25} = \text{konst.}$ Dies entspricht einer nicht unbeträchtlichen Wärmeabgabe der Wände. Trotzdem würde die Temperatur im Behälter fallen im Verhältnis

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1,25-1}{1,25}} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{5}},$$

also für $p_2=2$ at abs.

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{9}{2} \right)^{\frac{1}{5}} = 1,35,$$

auf

$$T_2 = \frac{273 + 20}{1,35} = 217 \text{ abs. oder } -56^\circ \text{ C.}$$

Nach Gl. 2 ergibt sich nun mit $p_0 v_0 = k \cdot T_0 = 29,26 \cdot 293$, $\sqrt{p_0 v_0} = 92,6$

$$t = \frac{2}{1,25 - 1} \cdot \frac{1 \cdot 10000}{0,6 \cdot 2,15 \cdot 0,785} \cdot \frac{1}{92,6} \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p_i} \right)^{\frac{0,25}{2,5}} - 1 \right] = 854 \cdot \left[\left(\frac{9}{p_i} \right)^{0,1} - 1 \right]$$

Man erhält für

$$\begin{array}{cccc} p_i = 7 & 5 & 3 & 2 \text{ at abs.} \\ & 6 & 4 & 2 \quad 1 \text{ at Überdruck} \\ \left(\frac{9}{p_i} \right)^{0,1} = & 1,0255 & 1,0605 & 1,1162 \quad 1,1623 \\ t = & 21,8 & 51,7 & 99,4 \quad 138,8 \text{ sec.} \end{array}$$

b) Die Temperatur der Restluft falle nur wenig oder gar nicht, so daß man $m \approx 1$ setzen kann.

Für diese Annahme wird nach Gl. 4

$$t = \frac{2,303 \cdot 1 \cdot 10000}{0,6 \cdot 2,15 \cdot 0,785 \cdot 92,6} \cdot \log \frac{p_0}{p_i} = 246 \cdot \log \frac{p_0}{p_i}$$

Man erhält für

$$\begin{array}{cccc} p_i = 7 & 5 & 3 & 2 \\ \log \frac{p_0}{p_i} = & 0,1091 & 0,2553 & 0,4771 \quad 0,6532 \\ t = & 26,8 & 62,8 & 117,2 \quad 160,7 \text{ sec.} \end{array}$$

Die Entleerungszeiten sind also, wie auch Fig. 101 zeigt, bei gleichbleibender Temperatur ($m = 1$) nicht unbeträchtlich größer.

Praktisch ist zu bemerken, daß bei sinkender Temperatur die Entleerung nicht beendet ist, wenn der Druck den gewünschten Wert erreicht hat, weil bei geschlossenem Ventil der Druck wieder steigt, bis die Innentemperatur der Außentemperatur gleich geworden ist. In unserem Beispiel würde bei Entleerung auf 2 at nach a der Druck steigen im Verhältnis

$$\frac{273 + 20}{273 - 56} = 1,35,$$

also von 2 auf 2,7 at.

Will man also bei sinkender Temperatur 2 at als Enddruck erhalten, so muß man entweder zunächst etwas tiefer entleeren, oder nachträglich noch eine Zeitlang.

In Fig. 101 sind die Ergebnisse nach a und b graphisch aufgetragen, die Drücke als Ordinaten, die Zeiten als Abszissen.

Beispiel 2. Wenn der Behälter unter Beispiel 1 eine undichte Stelle von $\frac{1}{2}$ qmm Querschnitt besitzt, wie lange dauert es, bis der Druck von 8 auf 7 at Überdruck gesunken ist?

In diesem Falle kann wegen der sehr langsamen Entleerung $m = 1$ gesetzt werden. Man erhält nach Gl. 4 mit $\mu = 0,6$

$$t = \frac{2,303 \cdot 1 \cdot 1000 \cdot 1000}{0,6 \cdot 2,15 \cdot 0,5 \cdot 92,6} \cdot 0,6532 = 25200 \text{ sec.} = 7 \text{ Stunden.}$$

B. Niederdruckgebiet.

Im Niederdruckgebiet ist die Größe ψ in der Grundgleichung Gl. 1 oben nicht konstant, sondern eine ziemlich verwickelte Funktion des Druckverhältnisses p_i/p_a , nämlich

$$\psi = \sqrt[2g \frac{k}{k-1} \cdot \left[\left(\frac{p_a}{p_i} \right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_a}{p_i} \right)^{\frac{k+1}{k}} \right]} \dots \dots (6)$$

Daher ist die Lösung völlig verschieden vom Hochdruckgebiet. Schreibt man Gl. 1 in der Form

$$dt = -\frac{1}{m} \frac{V}{\mu F} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}}}{\psi} d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) \dots \dots (7)$$

so erhält man durch Integration beider Seiten

$$t = -\frac{1}{m} \frac{V}{\mu F} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \int_{p_0}^{p_i} \frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}}}{\psi} d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) \dots \dots (8)$$

Hiermit ist die Aufgabe zwar grundsätzlich gelöst. Wegen der Form der Funktion ψ dürfte jedoch die Auswertung des Integrals in allgemeiner Form nicht möglich sein.

Es gibt zwei Wege, um den Wert des Integrals trotzdem zu bestimmen: entweder die graphische Ausrechnung oder die Anwendung einer einfachen Näherungsfunktion für ψ oder für den ganzen Ausdruck unter dem Integral.

Für beide Fälle ist es zweckmäßig, den letzteren Ausdruck auf solche Form zu bringen, daß statt p_i/p_0 das Verhältnis p_a/p_i wie in ψ auftritt. Es ist

$$\frac{p_i}{p_0} = \frac{p_i}{p_a} \cdot \frac{p_a}{p_0} = \left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{-1} \cdot \frac{p_a}{p_0}$$

und daher

$$d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = -\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{-2} \cdot \frac{p_a}{p_0} \cdot d\left(\frac{p_a}{p_i}\right).$$

Daher wird

$$\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{\psi} \cdot d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = -\frac{1}{\psi} \cdot \left(\frac{p_a}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{-\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}} \cdot d\left(\frac{p_a}{p_i}\right)$$

Hiermit wird Gl. 8

$$t = \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} \int_{p_0}^{p_i} \frac{1}{\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{1}{2m} + \frac{1}{2}} \cdot \psi} \cdot d\left(\frac{p_a}{p_i}\right) \dots \dots (9)$$

Graphische Lösung. Man trägt als Abszissen die Werte p_a/p_i , als Ordinaten die nach Gl. 6 dazu gehörigen Werte von ψ auf, Fig. 97. Das Niederdruckgebiet liegt zwischen $(p_a/p_i)_{kr}$ und $p_a/p_i = 1$, das Hochdruckgebiet zwischen $p_a/p_i = 0$ und dem kritischen Verhältnis.

liebige Druckunterschiede im Niederdruckgebiet berechnen aus der Gleichung

$$t = \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \left(\frac{p_0}{p_a} \right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} \cdot (z_i - z_0) \dots (10)$$

und für den Fall $m = 1$, wie bei feuchtem Dampf, durch

$$t = \frac{V}{\mu F} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} (z_i - z_0) \dots (11)$$

In Fig. 98 ist nun die Ermittlung der z_i -Kurve für zweiatomige Gase ($k = 1,4$) und für gesättigten Wasserdampf ($k = 1,135$) maßstäblich durchgeführt.

Für die Gase sind 2 Fälle unterschieden, nämlich $m = 1$, sehr langsame und daher isothermische Entleerung, wenn die Anfangstemperatur die atmosphärische ist, und $m = 1,25$ (vgl. Abschn. 48), der Fall ziemlich rascher Entleerung. Die z_i -Werte, daher auch die Zeiten, werden für $m = 1$ ungefähr um 4 bis 5 v. H. größer als für $m = 1,25$.

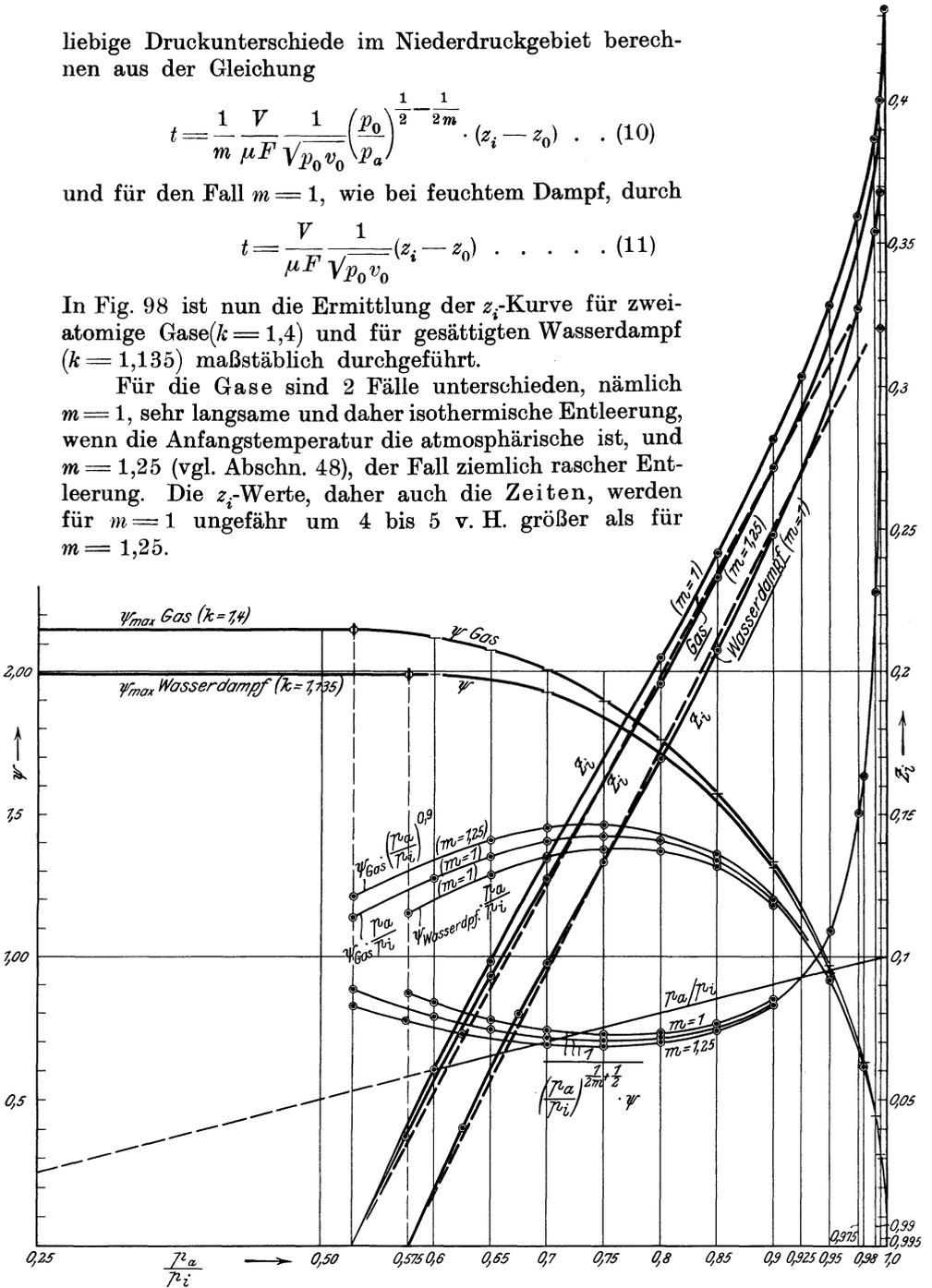


Fig. 98.

Für den Wasserdampf ist nur der Fall $m = 1$ durchgeführt, der von besonderer Bedeutung für die Ausströmung aus Dampfzylindern ist. Die Zeiten für Entlastung um gleiche Druckverhältnisse sind wenig verschieden von den entsprechenden Zeiten bei Gasen (mit $m = 1$).

Sowohl beim Dampf als bei Gasen sind die Zeiten annähernd proportional den Unterschieden der Druckverhältnisse am Anfang und Ende des Vorgangs. Gleichen Druckverhältnis-Unterschieden

$$\frac{p_a}{p_i} - \frac{p_a}{p_0}$$

entsprechen annähernd gleiche Zeiten.

In der Zahlentafel sind die z_i -Werte für alle drei Fälle zusammengestellt.

$$\text{Werte von } z_i = \int_{p_{kr}}^{p_i} \frac{1}{\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{1}{2m} + \frac{1}{2}} \cdot \psi} d\left(\frac{p_a}{p_i}\right)$$

p_a/p_i	G a s e		Gesättigter Wasserdampf $m = 1$
	$m = 1$	$m = 1,25$	
0,528	0	0	
0,550	0,019	0,0175	
0,575	0,040	0,0375	
0,577			0
0,600	0,060	0,056	0,0185
0,625	0,079	0,074	0,0400
0,650	0,098	0,093	0,0600
0,675	0,1168	0,110	0,0796
0,700	0,1345	0,1270	0,0976
0,725	0,1520	0,1430	0,1152
0,750	0,1696	0,1617	0,1330
0,775	0,1880	0,1788	0,1515
0,800	0,2050	0,1956	0,1693
0,825	0,2228	0,2138	0,1886
0,850	0,2416	0,2330	0,2075
0,875	0,2600	0,2515	0,2276
0,900	0,2810	0,2710	0,2480
0,925	0,3030	0,2925	0,2700
0,950	0,3280	0,3180	0,2955
0,975	0,3590	0,3490	0,3268
0,990	0,3865	0,3765	0,3540
0,995	0,4000	0,3900	0,3678
1,000	0,4320	0,4220	0,3998

Beispiel 4. Wie lange dauert es, bis in dem oben unter A. behandelten Beispiel 1 (Luftbehälter von 1000 l Inhalt) der Überdruck im Behälter vom kritischen Wert bis auf 0,6, 0,3, 0,1, 0,05, 0,01 at gefallen ist? Äußerer Luftdruck 1,03 at abs.; Anfangstemperatur 20°.

$$F = 0,785 \text{ qcm}, \mu = 0,6; m = 1,25.$$

Mit $p_a = 1,03$ und dem kritischen Druckverhältnis 0,528 wird $p_0 = 1,03/0,528 = 1,95$ at abs. Ferner

$p_i = 1,63$	1,33	1,13	1,08	1,04
$p_a/p_i = 0,632$	0,775	0,912	0,954	0,990
$z_i = 0,079$	0,1788	0,281	0,322	0,3765.

Ferner wird in Gl. 10 $(p_0/p_a)^{0,1} = 1,890,1 = 1,066$, und $\sqrt{p_0 v_0} = \sqrt{RT_0} = 92,6$. Hiermit ergibt Gleichung 10 mit $z_0 = 0$

$$t = \frac{1}{1,25} \cdot \frac{1 \cdot 10000}{0,6 \cdot 0,785 \cdot 92,6} \cdot 1,066 \cdot z_i = 195,6 \cdot z_i$$

also bzw.

$$t = 15,48 \quad 35 \quad 55,1 \quad 63,2 \quad 73,8 \text{ sec.}$$

In Fig. 99 sind diese Werte aufgetragen.

Zur analytischen Lösung. Wie oben bemerkt, dürfte die allgemeine Lösung des Integrals in Gl. 8 wegen der verwickelten Form von 4 nicht möglich sein. Nun wurden in Bd. I, Abschn. 52, d Näherungsformeln für die Auströmgeschwindigkeit w und Ausflußmenge G_{sec} entwickelt, die, ohne gebrochene Exponenten zu enthalten, mit großer Genauigkeit für Gase wie für Dämpfe im ganzen Niederdruckgebiet gelten, also bis zum kritischen Druck. Darnach ist

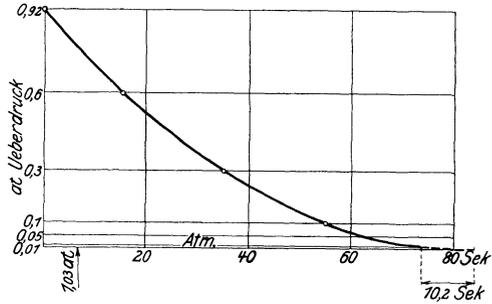


Fig. 99.

$$\psi = \frac{\frac{p_a}{p_i}}{1 - \alpha \left(1 - \frac{p_a}{p_i}\right)} \cdot \sqrt{2g \left(1 - \frac{p_a}{p_i}\right) \frac{2 - \alpha \left(1 - \frac{p_a}{p_i}\right)}{1 + \frac{p_a}{p_i}}} \quad (12)$$

mit $\alpha = 0,1493$ für Satttdampf ($k = 1,135$),

$\alpha = 0,353$ für Gase ($k = 1,4$).

Mit Hilfe dieses Wertes dürfte die allgemeine Integration von Gl. 9 wohl möglich sein, mindestens für den Fall $m = 1$. Da jedoch die Ausdrücke sehr umständlich werden, so wird hier darauf verzichtet, weil die vorangehende Lösung viel bequemer zum Ziele führt und auch eine angenäherte analytische Darstellung des Endergebnisses ermöglicht (s. u.)

Für sehr kleine Druckunterschiede gilt nach Bd. I, Abschn. 52 a

$$G_{sec} = \mu \cdot f \cdot \sqrt{2g \frac{p_i - p_a}{v_i}} = \mu \cdot f \cdot \sqrt{\frac{p_i}{v_i}} \sqrt{2g \cdot \frac{p_i - p_a}{p_i}} \dots (13)$$

also

$$\psi = \sqrt{2g \cdot \left(1 - \frac{p_a}{p_i}\right)} \dots \dots \dots (14)$$

Dafür wird nun Gl. 9, wenn man $m = 1$ setzt,

$$t = \frac{V}{\mu \cdot F \sqrt{2g p_0 v_0}} \cdot \int_{p_0}^{p_i} \frac{1}{p_i \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_i}}} d\left(\frac{p_a}{p_i}\right) \dots \dots (15)$$

Nun ist

$$\int \frac{1}{p_i \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_i}}} = \ln \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_i}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_i}}} + \text{const.}$$

somit

$$\begin{aligned} \int_{p_0}^{p_i} \frac{1}{p_i \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_i}}} &= \ln \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_i}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_i}}} - \ln \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}} \\ &= \ln \left[\frac{1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_i}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_i}}} \right] \end{aligned}$$

Man erhält also, mit log statt ln, aus Gl. 15

$$t = \frac{2,303 V}{\mu F \sqrt{2g p_0 v_0}} \cdot \log \left[\frac{1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_i}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_i}}} \right] \dots (16)$$

und für vollständigen Druckausgleich, also $p_i = p_a$

$$t = \frac{2,303 V}{\mu F \cdot \sqrt{2g p_0 v_0}} \cdot \log \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}} \dots \dots (17)$$

mit Geltung bis höchstens $p_0/p_a = 1,05$ oder $p_a/p_0 = 0,95$.

Da für diese kleinen Werte von $1 - p_a/p_0$ mit guter Annäherung gesetzt werden kann

$$\ln \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}} = 2 \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}$$

so erhält man für Gl. 17 auch

$$t = \frac{2V}{\mu F V \sqrt{2g p_0 v_0}} \cdot \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}} \dots \dots \dots (17a)$$

Beispiel 5. Die Zeit zu berechnen, die zum vollständigen Druckausgleich eines Luftbehälters von 1000 l Inhalt mit Luft von 0,01 at Überdruck und 20° nötig ist, wenn die Ausströmöffnung 0,785 qcm Querschnitt (10 mm Durchm.) mit $\mu = 0,6$ besitzt. Außendruck 1,03 at.

Man erhält nach Gl. 17a (vgl. auch Beisp. 4)

$$t = \frac{2 \cdot 1 \cdot 10000}{0,6 \cdot 0,785 \cdot 4,43 \cdot 92,6} \cdot \sqrt{\frac{0,01}{1,03}} = 10,2 \text{ sec.}$$

Näherungsformel für den Druckausgleich im Niederdruckgebiet, gültig zwischen dem kritischen Druckverhältnis und $p_a/p_i = 0,95$.

Nach Gl. 10 gilt im Niederdruckgebiet

$$t = \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left(\frac{p_a}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}} \cdot (z_i - z_0) \dots \dots \dots (18)$$

worin z_i die Ordinaten der in Fig. 98 gezeichneten Integralkurven sind. Nun können diese Kurven in dem Gebiet zwischen dem kritischen Druckverhältnis und etwa $p_a/p_i = 0,95$, also bis in die Nähe des vollständigen Druckausgleichs, annähernd durch Gerade ersetzt werden, Fig. 98 gestrichelt.

Man erhält also nach Fig. 100 mit z_1 als Ordinate der Ausgleichgeraden für $p_a/p_i = 1$

$$\frac{z_i}{z_1} = \frac{\frac{p_a}{p_i} - \left(\frac{p_a}{p_i}\right)_{kr}}{1 - \left(\frac{p_a}{p_i}\right)_{kr}}, \text{ also } z_i = z_1 \frac{\frac{p_a}{p_i} - \left(\frac{p_a}{p_i}\right)_{kr}}{1 - \left(\frac{p_a}{p_i}\right)_{kr}}$$

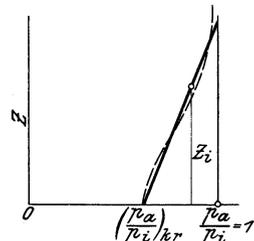


Fig. 100.

worin z_1 eine Konstante ist, deren Wert sich aus Fig. 98 ergibt

- = 0,344 für Gase (mit $m = 1,25$)
- 0,366 „ „ $m = 1$
- = 0,327 für Satttdampf (mit $m = 1$).

Allgemein gilt also

$$z_i = z_1 \cdot \frac{p_a}{p_i} \frac{1}{1 - \left(\frac{p_a}{p_i}\right)_{kr}} - \frac{z_1}{\left(\frac{p_i}{p_a}\right)_{kr} - 1}.$$

Nun ist für Gase mit $m = 1,25$

$$\left(\frac{p_a}{p_i}\right)_{kr} = 0,5282, \quad \text{also} \quad \frac{z_1}{1 - \left(\frac{p_a}{p_i}\right)_{kr}} = 0,73, \quad \frac{z_1}{\left(\frac{p_i}{p_a}\right)_{kr} - 1} = 0,386$$

für Gase mit $m = 1$ „ „ = 0,776 = 0,410

für Sattdampf mit $m = 1$

$$\left(\frac{p_a}{p_i}\right)_{kr} = 0,5775, \quad \text{„} \quad \text{„} \quad = 0,775, \quad \text{„} \quad = 0,447.$$

Daher gelten die drei Beziehungen

$$z_i = 0,73 \frac{p_a}{p_i} - 0,386 \quad \text{für Gase} \quad (m = 1,25) \quad . . \quad (19)$$

$$z_i = 0,776 \frac{p_a}{p_i} - 0,410 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad (m = 1) \quad \quad (19a)$$

$$z_i = 0,774 \frac{p_a}{p_i} - 0,447 \quad \text{„} \quad \text{Sattdampf} \quad (m = 1) \quad . \quad (19b)$$

allgemein

$$z_i = a \cdot \frac{p_a}{p_i} - b \quad \quad (20)$$

Daher wird aus Gl. 18

$$t = \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \left(\frac{p_0}{p_i}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}} \cdot a \cdot \left(\frac{p_a}{p_i} - \frac{p_a}{p_0}\right) \quad . \quad (21)$$

worin p_0 der Anfangsdruck, p_a der Außendruck ist.

Beginnt die Ausströmung mit dem zum Außendruck p_a gehörigen kritischen Druck p_k , so ist für p_0 der Wert p_k zu setzen; oder man macht Gebrauch von Gl. 20 und erhält mit z_0 aus Gl. 18

$$t_{kr} = \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left(\frac{p_a}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}} \cdot \left(a \cdot \frac{p_a}{p_i} - b\right) \quad . \quad (21a)$$

Beispiel 6. Die Ausströmzeiten in Beisp. 4 nach Gl. 21a zu berechnen. Der Ausdruck vor der Klammer in Gl. 21a ist identisch mit dem Ausdruck vor $z_i - z_0$ in Gl. 10, hat daher wie in Beispiel 4 den Wert 195,6. Für die Klammern erhält man mit a und b aus Gl. 19

$$a \cdot \frac{p_a}{p_i} - b = 0,73 \frac{p_a}{p_i} - 0,386,$$

daher für

$p_a/p_i = 0,632$	0,775	0,912	0,954
$a \cdot \frac{p_a}{p_i} - b = 0,076$	0,180	0,280	0,310
$t_{kr} = 14,9$	35,2	54,7	60,6 sec.

gegenüber den genaueren Werten

15,48	35,2	55,1	63,2.
-------	------	------	-------

Die Übereinstimmung ist also für alle praktischen Rechnungen weitaus genügend, besonders wenn man die Unsicherheit bedenkt, die in jedem Falle durch den Ausflußkoeffizienten μ in die Rechnung kommt.

C. Gesamte Entleerungszeit

vom Beginn der Ausströmung im Hochdruckgebiet bis zu ihrem Ende im Niederdruckgebiet.

Der Anfangsdruck p_0 im Gefäß sei größer als der zum Außendruck p_a gehörige kritische Druck p_{kr} und die Ausströmung werde fortgesetzt, bis der Druck p_i im Gefäß den Außendruck nahezu oder vollständig erreicht hat. Man hat in diesem Falle die Ausströmzeit t_{kr}' bis zur Erreichung des kritischen Druckes nach A, Gl. 3a, und die Zeit t_{kr}'' von da an bis zum Ende nach B, Gl. 10, zu berechnen. Die gesamte Ausströmzeit ist dann

$$t = t_{kr}' + t_{kr}'' ,$$

also

$$t = \frac{2}{m-1} \cdot \frac{V}{\mu_1 \psi_{max} F \sqrt{p_0 v_0}} \cdot \frac{1}{\left[\left(\frac{p_0}{p_{i_{kr}}} \right)^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right]} + \frac{1}{m} \frac{V}{\mu_2 F \sqrt{p_{i_{kr}} \cdot v_{i_{kr}}}} \cdot \left(\frac{p_0}{p_a} \right)^{\frac{m-1}{2m}} \cdot z_i .$$

Hierin ist $p_{i_{kr}} \cdot v_{i_{kr}}$ das Produkt von Druck und spez. Volumen im Gefäß in dem Augenblick, wo der Innendruck den kritischen Druck erreicht. Dafür gilt

$$p_0 v_0^m = p_{i_{kr}} \cdot v_{i_{kr}}^m ,$$

also

$$p_{i_{kr}} \cdot v_{i_{kr}} = p_0 v_0 \cdot \left(\frac{p_{i_{kr}}}{p_0} \right)^{1 - \frac{1}{m}}$$

oder

$$\sqrt[p_{i_{kr}} \cdot v_{i_{kr}}]{} = \sqrt{p_0 v_0} \cdot \left(\frac{p_{i_{kr}}}{p_0} \right)^{\frac{m-1}{2m}} .$$

Daher wird der im zweiten Glied stehende Wert

$$\frac{1}{\sqrt[p_{i_{kr}} \cdot v_{i_{kr}}]{} \cdot \left(\frac{p_a}{p_0} \right)^{\frac{m-1}{2m}}} = \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0} \cdot \left(\frac{p_a}{p_{i_{kr}}} \right)^{\frac{m-1}{2m}}} .$$

Man erhält hiermit für die Gesamtzeit

$$t = \frac{V}{F} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left\{ \frac{2}{m-1} \frac{1}{\mu_1 \psi_{max}} \left[\left(\frac{p_0}{p_{i_{kr}}} \right)^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right] + \frac{1}{m \mu_2} \cdot \left(\frac{p_a}{p_{i_{kr}}} \right)^{\frac{m-1}{2m}} \cdot z_i \right\} \dots \dots (22)$$

Die Ausflußkoeffizienten μ sind hier im Hochdruck- und Niederdruckgebiet mit ihren im allgemeinen verschiedenen Mittelwerten μ_1 und μ_2 eingeführt. Man kann jedoch auch mit einem Gesamtmittelwert μ rechnen.

In dem besonderen Fall $m=1$ ist die Zeit t_{kr}' im Hochdruckgebiet nach Gl. 5 einzuführen und man erhält für die Gesamtzeit den Ausdruck

$$t = \frac{V}{F} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left[\frac{2,303}{\mu_1 \psi_{max}} \log \frac{p_0}{p_{i_{kr}}} + \frac{1}{\mu_2} z_i \right] \dots (23)$$

Beispiel 7. Die Zeiten zu berechnen, die in dem Falle des Beispiels 1 unter A verfließen, bis der Anfangsdruck von 8 at Überdruck auf 0,6, 0,3,

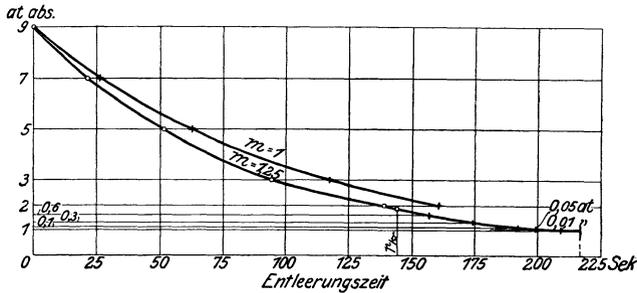


Fig. 101.

0,1, 0,05, 0,01 und 0 at Überdruck gesunken ist. Außendruck $p_a=1,0$ at abs. ($\mu_1=\mu_2=0,6$ zu setzen). Man erhält mit $V=1$ cbm, $F=0,785/10\,000$ qm, $\sqrt{p_0 v_0}=92,6$, $m=1,25$, $\psi_{max}=2,15$, $(m-1)/2m=0,1$, $p_{i_{kr}}=1/0,528=1,89$, $p_a/p_{i_{kr}}=0,528$

$$t = \frac{1 \cdot 10\,000}{0,786 \cdot 92,6} \cdot \left\{ \frac{2}{0,25} \frac{1}{0,6 \cdot 2,15} \cdot \left[\left(\frac{9}{1,89} \right)^{0,1} - 1 \right] + \frac{1}{1,25 \cdot 0,6} \cdot 0,528 \cdot z_i \right\}$$

$$= 137,5 \cdot [1,047 + 1,25 z_i] = 144 + 172 z_i.$$

Hierin bedeuten 144 sek die Zeit, bis der kritische Druck 1,89 at abs. erreicht ist, und $172 z_i$ die Zeiten von da an bis zur Erreichung der beliebigen Drücke p_i im Niederdruckgebiet. Zu den Überdrücken

0,6 0,3 0,1 0,05 0,01 0

gehören die absoluten Drücke

$p_i=1,6$ 1,3 1,1 1,05 1,01 1,0

und die Druckverhältnisse

$$p_a/p_i = 0,625 \quad 0,769 \quad 0,909 \quad 0,952 \quad 0,990 \quad 1$$

und nach der Zahlentafel für z_i die Werte

$$z_i = 0,074 \quad 0,1747 \quad 0,2787 \quad 0,3205 \quad 0,3765 \quad 0,4220$$

Somit ist

172	$z_i = 12,7$	30	48	55,1	64,8	72,6
	$t = 156,7$	174	192	199,1	208,8	216 sek.

Diese Werte sind in Fig. 101 eingetragen. Sie bilden die Fortsetzung der auf S. 232 berechneten Kurve in das Niederdruckgebiet.

51. Entleerung eines Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt V durch eine Mündung von veränderlichem Querschnitt f .

Der Querschnitt der Ausflußöffnung ändere sich mit der Zeit nach einem beliebigen Gesetz, das man sich am besten graphisch, Fig. 103 „Eröffnungskurve“, oder analytisch gegeben denken kann. Der Fall, daß die Mündung allmählich öffnet und dann allmählich wieder schließt, soll inbegriffen sein.

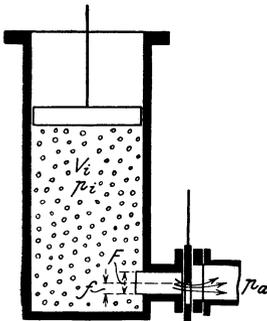


Fig. 102.

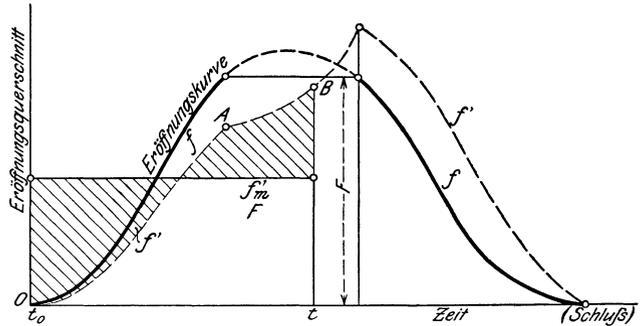


Fig. 103.

Es kommt vor, daß eine Mündung eine Zeitlang ganz offen bleibt, um dann allmählich zu schließen, Fig. 103 obere geradlinige Begrenzung der Eröffnungskurve. Dieser Fall tritt z. B. auf bei Schiebern oder Ventilen mit Überhub.

Die Grundgleichung für das Element der Entleerungszeit dt lautet nicht anders als bei dem Gefäß mit konstanter Öffnungsweite F . Nur ist an Stelle von F die augenblickliche Eröffnung f zu setzen. Man erhält somit wie in Abschn. 50, Gl. 1 oder Gl. 7

$$dt = - \frac{1}{m \mu \cdot f} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \frac{1}{\psi} \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}} d \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \dots (1)$$

oder, da f eine Funktion der Zeit ist

$$f dt = - \frac{1}{m} \frac{V}{\mu} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}}}{\psi} d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) \dots (1a)$$

Integriert man auf beiden Seiten, so wird

$$\int_{t_1}^{t_2} f dt = - \frac{1}{m} \frac{V}{\mu} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \int_{p_0}^{p_i} \frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}}}{\psi} d\left(\frac{p_i}{p_0}\right)$$

oder genau wie in Abschn. 50

$$\int_{t_1}^{t_2} f dt = \frac{1}{m} \frac{V}{\mu} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} \cdot \int_{p_0}^{p_i} \frac{1}{\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{1}{2m} + \frac{1}{2}} \cdot \psi} d\left(\frac{p_a}{p_i}\right) \dots (2)$$

Mit $\psi = \text{konst.} = \psi_{max}$ gilt diese Beziehung im Hochdruckgebiet, mit ψ als Funktion von p_a/p_i nach Gl. 6, Abschn. 48 im Niederdruckgebiet. Dividiert man beide Seiten der Gleichung mit dem größten Eröffnungsquerschnitt F , so wird

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{f}{F} dt = \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F \sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} \cdot \int_{p_0}^{p_i} \frac{1}{\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{1}{2m} + \frac{1}{2}} \cdot \psi} d\left(\frac{p_a}{p_i}\right) \dots (3)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich auf der rechten Seite gar nicht von der Gleichung für die Entleerungszeit bei konstanter Öffnungsweite F , Gl. 9, Abschn. 50, und dieser Wert kann daher genau nach den im Abschn. 50 angegebenen Methoden bestimmt werden, sowohl im Hochdruck- als auch im Niederdruckgebiet.

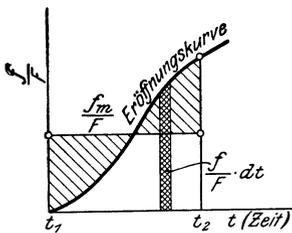


Fig. 104.

Für die linke Seite läßt sich ein bequemere Ausdruck finden. Denkt man sich als Ordinaten des Eröffnungsdiagramms, Fig. 103, nicht f , sondern die verhältnismäßigen Eröffnungen f/F , so ist $\int_{t_1}^{t_2} (f/F) dt$ die Fläche unter der Eröffnungskurve zwischen den Abszissen t_1 und t_2 . (Meist wird es sich um $t_1 = 0$ handeln.) Stellt man diese Fläche als ein Rechteck über

$t_2 - t_1$ (bzw. t) dar, Fig. 104, und bezeichnet seine Höhe mit f_m/F (mittlere Eröffnungsweite während der Zeit t), so gilt

$$\frac{f_m}{F} \cdot (t_2 - t_1) = \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F \sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} \cdot (z_i - z_0),$$

wenn $z_i - z_0$ die Werte des bestimmten Integrals in Gl. 3 rechts bezeichnet. Die Werte z_i sind in Abschn. 50, Zahlentafel S. 236 für alle Werte p_a/p_i im Niederdruckgebiet enthalten.

Verläuft der Druckausgleich ganz im Hochdruckgebiet, so gilt

$$\frac{f_m}{F} \cdot (t_2 - t_1) = \frac{2}{m-1} \cdot \frac{V}{\mu \psi_{max} \cdot F \sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p_i}\right)^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right]. \quad (4)$$

Ist nun die Zeit $t_2 - t_1$ gegeben und somit auch f_m/F aus dem Eröffnungsdiagramm bekannt, so kann p_0/p_i aus Gl. 4 errechnet werden. Liegt der zugehörige Wert p_i noch im Hochdruckgebiet, so hat er Geltung; liegt er jedoch schon im Niederdruckgebiet, so ist er unrichtig.

In diesem Fall muß zunächst die Zeit bestimmt werden, nach welcher der Innendruck gerade den kritischen Wert erreicht. Zu diesem Zweck, wie überhaupt zur Bestimmung der Zeit für einen vorgeschriebenen Druckabfall ist es nötig, im Eröffnungsdiagramm die Kurve der Werte $(f_m/F) \cdot (t_2 - t_1)$ zu zeichnen. Berechnet man dann für $p_0/p_{i_{kr}}$ den Wert der rechten Seite von Gl. 4, so kann man aus dem Eröffnungsdiagramm die dazu gehörige Zeit entnehmen; ebenso für ein beliebiges Druckverhältnis p_0/p_i . An Stelle von Gl. 4 tritt für $m = 1$ die Gleichung

$$\frac{f_m}{F} \cdot (t_2 - t_1) = \frac{2,303 V}{\mu \cdot \psi_{max} \cdot F \sqrt{p_0 v_0}} \cdot \log \frac{p_0}{p_i} \dots \quad (5)$$

analog der Gl. 4, Abschn. 50.

Im Niederdruckgebiet hat man gemäß Gl. 10, Abschn. 50,

$$\frac{f_m}{F} \cdot (t_2 - t_1) = \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F \sqrt{p_0 v_0}} \left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} \cdot (z_i - z_0) \dots \quad (6)$$

und für $m = 1$

$$\frac{f_m}{F} \cdot (t_2 - t_1) = \frac{V}{\mu F \sqrt{p_0 v_0}} (z_i - z_0) \dots \quad (7)$$

Beginnt die Ausströmung im Hochdruckgebiet und endigt sie im Niederdruckgebiet, so kann man die Zeit für die Entleerung bis zum kritischen Druck nach Gl. 4 mit $p_i = p_{i_{kr}}$ und alsdann die Zeit von da an bis zum Druck p_i bzw. p_a im Niederdruckgebiet nach Gl. 6 bzw. 7 bestimmen. Dabei ist zu beachten,

drehungszahl der Maschine, so gilt, da zur Zurücklegung von 1° Kurbelwinkel die Zeit nötig ist

$$\frac{60}{360 \cdot n} = \frac{1}{6n} \text{ sek,}$$

$$t - t_0 = \frac{\varphi - \varphi_0}{6n}.$$

Ferner ist das Dampfvolumen am Beginn der Ausströmung, wenn mit O die Kolbenfläche, mit H der Kolbenhub, mit s_3 der Vorausströmweg bezeichnet wird,

$$V = (1 + s_0 - s_3) O \cdot H.$$

Nun wird

$$\frac{f_m}{F} \cdot \frac{\varphi - \varphi_0}{6n} = \frac{2,303 \cdot (1 + s_0 - s_3) \cdot O \cdot H}{\mu \psi_{max} F \sqrt{p_0 v_0}} \log \frac{p_0}{p_i}$$

oder

$$\frac{O H n}{30 F} = \frac{f_m}{F} \cdot \frac{(\varphi - \varphi_0) \cdot \mu \sqrt{p_0 v_0} \cdot \psi_{max}}{30 \cdot 6 \cdot 2,303 (1 + s_0 - s_3) \cdot \log \frac{p_0}{p_i}} \dots \dots (10)$$

Nun ist die mittlere Kolbengeschwindigkeit

$$c_m = \frac{H n}{30},$$

also

$$\frac{O H n}{30 F} = \frac{O c_m}{F} = u.$$

Ferner ist für Satttdampf $\psi_{max} = 2$. Der Wert von $\sqrt{p_0 v_0}$ folgt aus dem Dampfzustand am Beginn der Ausströmung. Für trocknen Dampf ist das Produkt $p_0 v_0$, wenig veränderlich mit dem Druck. Setzt man, wie es der normalen Expansion entspricht, ca. $p_0 = 1,2$ at abs., so wird nach den Tabellen

$$\sqrt{p_0 v_0} = \sqrt{1,2 \cdot 10000 \cdot 1,451} = 132.$$

Ist x_0 der Dampfgehalt des feuchten Dampfes zu Beginn der Ausströmung, so ist

$$\sqrt{p_0 v_0} = 132 \sqrt{x_0}.$$

Nun wird aus Gl. 10

$$u = \frac{132 \cdot 2 \cdot \mu \cdot \sqrt{x_0}}{180 \cdot 2,303 (1 + s_0 - s_3)} \frac{f_m}{F} \frac{\varphi - \varphi_0}{\log p_0/p_i}$$

oder

$$u = 0,638 \frac{f_m}{F} \frac{\varphi - \varphi_0}{\log p_0/p_i} \frac{\mu \sqrt{x_0}}{1 + s_0 - s_3} \dots \dots \dots (11)$$

Diese Gleichung hat nicht nur für die Ausströmung bei der Gleichstromdampfmaschine, sondern für jede Dampfmaschine Geltung, sofern die Änderung des gesamten Innenvolumens während des Ausströmvorgangs nicht bedeutend ist; bei gewöhnlichen Dampfmaschinen ist also Gl. 11 auf die Vorausströmung (Beginn der Ausströmung bis Ende des Kolbenhingangs) beschränkt.

Es handelt sich nun in Gl. 11 noch um die Bestimmung des mittleren verhältnismäßigen Austrittsquerschnitts f_m/F während der Vorausströmung. Bei der Gleichstrommaschine ist der freie Auslaßquerschnitt in irgendeiner Stellung proportional dem Wert $r(\cos \varphi_0 - \cos \varphi)$, der Projektion des vom Beginn der Ausströmung an zurückgelegten Bogens auf die Schubrichtung.¹⁾ Man hat daher nur die Werte $\cos \varphi_0 - \cos \varphi$ als Ordinaten zu den Winkeln φ_0 bis φ

¹⁾ Die Abweichung infolge der endlichen Schubstangenlänge wird hier vernachlässigt, um mittlere Verhältnisse für beide Zylinderseiten zu erhalten.

als Abszissen aufzutragen, um die Eröffnungskurve zu erhalten, Fig. 106. Aus dieser folgt durch Planimetrieren die mittlere Eröffnungsweite von Anfang bis Totlage bei 12 v. H. Vorausströmung, also $s_3 = 0,12$, zu

$$f_m/F' = 0,665.$$

Mit $p_a = 0,1$ at ist $p_{i_{kr}} = 1,73 \cdot 0,1 = 0,173$, daher $\log p_0/p_{i_{kr}} = 0,8411$ mit $p_0 = 1,2$.

Der Dampfgehalt x_0 zu Beginn der Ausströmung bewegt sich je nach der Überhitzung und Frischdampfspannung etwa in den Grenzen 0,7 und 1. Wir

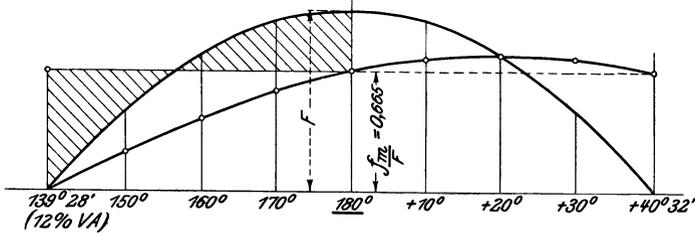


Fig. 106.

werden als Mittelwert $x_0 = 0,85$ setzen. Der schädliche Raum betrage 2,5 v. H., also $s_0 = 0,025$. Der Ausflußkoeffizient μ dürfte nach sonstigen Erfahrungen kaum den Wert 0,7 überschreiten. Hiermit ergibt Gl. 11

$$u = \frac{0,638 \cdot 0,665 \cdot 40,53 \cdot 0,7 \cdot 0,92}{0,905 \cdot 0,8411} = \underline{14,8 \text{ m/sek.}}$$

Bei den gewöhnlichen Dampfmaschinen wird $u = 20$ bis 30 m/sek gesetzt, also der Auslaßquerschnitt nur etwa $\frac{2}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ so groß ausgeführt.

Mit $u = 14,8$ wird nun z. B. für eine Gleichstromdampfmaschine von 400 mm Zylinderdurchmesser, 600 mm Hub und 150 Umdr. mit $c_m = 0,6 \cdot 150/30 = 3$ m/sek, $O = 1257$ qcm

$$F' = 1257 \cdot 3/14,8 = 254 \text{ qcm.}$$

Bei 12 v. H. Vorausströmung wird die Schlitzlänge $0,12 \cdot 600 = 72$ mm, also die Ringfläche, auf der die Schlitze liegen, $7,2 \cdot \pi \cdot 40 = 905$ qcm. Die Schlitze selbst beanspruchen von dieser Fläche $254/905 = 0,28$ Bruchteile.

2. Beispiel. Wie weit sind die Auslaßschlitze der Gleichstromdampfmaschine auszuführen, wenn die Bedingung gestellt wird, daß der Druck im Dampfzylinder nach Abschluß der Schlitze gleich dem Kondensatordruck von 0,1 at sein soll?

Da der Druck im Zylinder aus dem Hochdruckgebiet über den kritischen Druck ins Niederdruckgebiet fällt, so ist Gl. 9 anzuwenden. Setzt man zur Vereinfachung und mangels genauere Kenntnis $\mu_1 = \mu_2 = \mu$, so erhält man auf dem gleichen Wege wie im 1. Beispiel eine der Gl. 11 analoge Gleichung aus

Gl. 9. An Stelle von $\frac{2,303}{\psi_{max}} \log \frac{p_0}{p_{i_{kr}}}$ tritt nur, wie Gl. 9 zeigt, der Ausdruck

$$\frac{2,303}{\psi_{max}} \log \frac{p_0}{p_{i_{kr}}} + z_i,$$

worin z_i aus der Zahlentafel Abschn. 50 gemäß dem Verhältnis p_a/p_i anzunehmen ist. Da in unserem Fall am Ende $p_a/p_i = 1$ wird, so ist $z_i = 0,4$. Somit wird nun, wenn in Gl. 10 der eine Ausdruck durch den andern ersetzt wird,

$$u = \frac{f_m}{F'} \frac{(\varphi - \varphi_0) \mu \sqrt{p_0} v_0}{30 \cdot 6 \cdot (1 + s_0 - s_3) \cdot \left(\frac{2,303}{\psi_{max}} \cdot \log \frac{p_0}{p_{i_{kr}}} + z_i \right)}$$

und mit

$$\begin{aligned} \sqrt{p_0 v_0} &= 132 \sqrt{x_0} \\ \psi_{max} &= 2 \\ u &= 0,734 \frac{f_m}{F} \frac{(\varphi - \varphi_0) \cdot \mu \sqrt{x_0}}{1 + s_0 - s_3} \cdot \frac{1}{1,151 \log(p_0/p_{i_{kr}}) + z_i} \dots \quad (12) \end{aligned}$$

In unserem Falle wird nun für $s_3 = 0,12$

$$\varphi - \varphi_0 = 2 \cdot 40,53^\circ = 81,06^\circ,$$

aus dem Eröffnungsdiagramm, Fig. 106

$$\frac{f_m}{F} = 0,665,$$

ferner wie in Beispiel 1

$$\log p_0/p_{i_{kr}} = 0,8411.$$

Mit $z_i = 0,4$ und dem etwas kleineren Wert $\mu = 0,6$, weil der Druckausgleich zum Teil im Niederdruckgebiet verläuft, wird

$$u = \frac{0,734 \cdot 0,665 \cdot 81,06 \cdot 0,6 \cdot 0,92}{0,905 \cdot (1,151 \cdot 0,8411 + 0,4)} = \underline{17,8} \text{ m/sek.}$$

Die Schlitzlöcher können hiernach etwas enger sein als nach Beispiel 1. Bemerkenswert ist, daß die Schlitzlöcher trotzdem nach Beispiel 1, so fällt der Druck schon vor Abschluß der Schlitzlöcher auf den Kondensatordruck.

Ob und wie weit die angenommenen Werte von μ den Verhältnissen bei Gleichstrommaschinen entsprechen, kann nur durch unmittelbare Versuche an solchen Maschinen entschieden werden. In den gewöhnlichen Flach-, Kolben-, Drehschieber- und Ventilsteuerungen pflegen die Werte von μ wesentlich kleiner zu sein. Der größte vom Verfasser an einer Dörfelschen Maschine berechnete Wert ist $\mu = 0,66$, andere Maschinen zeigten Werte zwischen 0,4 und 0,5. Die obigen Schlitzlöcherquerschnitte werden zweckmäßig als die mindestens erforderlichen angesehen.

3. Beispiel. Der Auslaß der Zweitakt-Gasmaschinen und Ölmaschinen wird nach Fig. 105 ebenfalls durch den Kolben und Schlitzlöcher im Zylinder gesteuert. Es fragt sich, wie weit unter normalen Verhältnissen die Schlitzlöcher zu bemessen sind, wenn z. B. verlangt wird, daß der Druck im Zylinder schon 30° vor Hubende bis auf den Gegendruck gefallen ist. Die Eröffnung und der Schluß der Schlitzlöcher sollen 15 v. H. vor Hubende erfolgen. Enddruck der Expansion 2,5 at Überdruck.

Hier ist Gl. 8 zu benutzen und es kann angenommen werden, daß die Gasrückstände im Zylinder nach $p \cdot v^m = \text{konst.}$ mit etwa $m = 1,25$ expandieren. Mit $(m - 1)/2m = 0,1$, mit $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ wird dann die Grundgleichung

$$\frac{f_m}{F} \cdot (t - t_0) = \frac{V}{\mu F \sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left\{ \frac{2}{0,25} \frac{1}{\psi_{max}} \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p_i} \right)^{0,1} - 1 \right] + \frac{1}{1,25} \left(\frac{p_a}{p_i} \right)^{0,1} \cdot z_i \right\}$$

Ist nun s_0 der Verdichtungsraum in Bruchteilen des Hubraums, s_3 der verhältnismäßige Vorausströmungsweg, so wird mit H als Kolbenhub, O als Kolbenfläche

$$V = (1 + s_0 - s_3) O H.$$

Wie in Beisp. 1 setzen wir

$$\frac{O H n}{30 F} = \frac{O c_m}{F} = u$$

und

$$t - t_0 = \frac{\varphi - \varphi_0}{6 n}.$$

Dann wird

$$\frac{V}{F(t-t_0)} = \frac{6(1+s_0-s_3)OH \cdot n}{(\varphi-\varphi_0)F} = \frac{180(1+s_0-s_3)u}{\varphi-\varphi_0}$$

Mit diesem Wert geht die Grundgleichung über in

$$\frac{f_m}{F}(\varphi-\varphi_0) = \frac{180(1+s_0-s_3)}{\mu\sqrt{p_0v_0}}u \left\{ \frac{8}{\psi_{max}} \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p_i} \right)_{kr}^{0,1} - 1 \right] + 0,8 \cdot \left(\frac{p_a}{p_i} \right)^{0,1} \cdot z_i \right\} \quad (13)$$

Für ψ_{max} ist, da es sich um Feuergase von etwa 900° mit $k \cong 1,3$ handelt, ungefähr 2,1 zu setzen, wie für Heißdampf. Ferner ist

$$\sqrt{p_0v_0} = \sqrt{RT_0}$$

Hierin ist $R \cong 31$ und $T_0 \cong 273 + 900 \cong 1173$, daher

$$\sqrt{p_0v_0} = 215.$$

Mit diesen Werten wird aus Gl. 13

$$\frac{f_m}{F}(\varphi-\varphi_0) = \frac{6,7u(1+s_0-s_3)}{\mu} \left\{ 0,477 \left[\left(\frac{p_0}{p_i} \right)_{kr}^{0,1} - 1 \right] + 0,1 \left(\frac{p_a}{p_i} \right)^{0,1} \cdot z_i \right\} \quad (14)$$

Diese Gleichung gilt für Verbrennungskraftmaschinen allgemein, auch wenn der Auslaß durch Ventile gesteuert wird.

Für das Beispiel wird die Eröffnungslinie wie im Beisp. 1 Fig. 106, nur beginnt sie wegen $s_3 = 0,15$ schon $45^\circ 40'$ vor dem Totpunkte und nach Fig. 107 wird bis zur Kurbelstellung 30° vor Totlage

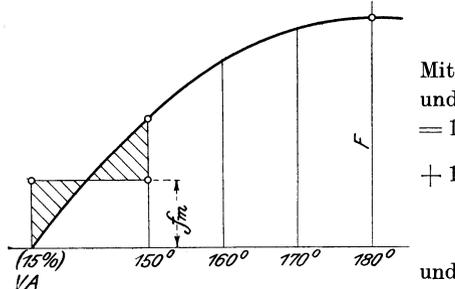


Fig. 107.

$$\frac{f_m}{F} = 0,291$$

Mit $(p_i/p_a)_{kr} \cong 1,83$ wird $p_{i_{kr}} = 1,83 \cdot p_a$ und mit $p_a = 1,03$ daher $p_{i_{kr}} = 1,83 \cdot 1,03 = 1,89$ at abs.

In Gl. 14 wird daher mit $p_0 = 2,5 + 1,03 = 3,53$

$$\left(\frac{p_0}{p_i} \right)_{kr} = \frac{3,53}{1,89} = 1,868$$

und

$$\left(\frac{p_0}{p_i} \right)_{kr}^{0,1} = 1,065.$$

Ferner

$$\frac{p_a}{p_i} = 1$$

$$\left(\frac{p_a}{p_i} \right)^{0,1} = 1.$$

Für z_i erhält man mit $p_a/p_i = 1$ aus der Zahlentafel Abschn. 50 $z_i = 0,42$. Daher wird in Gl. 14

$$\begin{aligned} 0,477 \left[\left(\frac{p_0}{p_i} \right)_{kr}^{0,1} - 1 \right] + 0,1 \left(\frac{p_a}{p_i} \right)^{0,1} z_i &= 0,477 \cdot 0,065 + 0,1 \cdot 0,979 \cdot 0,42 \\ &= 0,031 + 0,041 = 0,072. \end{aligned}$$

Setzt man ferner, etwa entsprechend dem Gasmaschinenendiagramm Fig. 37 Bd. I mit Verdichtung bis ca. 13 at Überdruck $s_0 = 0,171$, so wird $1 + s_0 - s_3 = 1 + 0,171 - 0,15 = 1,021$.

Schätzt man den Ausflußkoeffizienten $\mu = 0,65$, so wird schließlich aus Gl. 14

$$u = \frac{0,291 \cdot 15,67 \cdot 0,65}{6,7 \cdot 1,021 \cdot 0,072} = \underline{6} \text{ m/sek.}$$

Bei einer Gasmaschine mit 400 mm Zylinderdurchmesser und 600 mm Hub (also einer Schlitzlänge von $0,15 \cdot 600 = 90$ mm) mit $n = 90$ Umdr. i. d. M. würden somit die Schlitze einen Gesamtquerschnitt von

$$\frac{1}{6} \frac{\pi \cdot 40^2}{4} \cdot \frac{0,6 \cdot 90}{30} = 377 \text{ qcm}$$

besitzen müssen, also von der Ringfläche, auf der sie liegen, $377/\pi \cdot 40 \cdot 9 = 1/3$ ausschneiden.

Die Frage, ob diese Fläche auch für die Spülung (und ev. Ladung) ausreichend ist, muß hier offen bleiben.

52. Entleerung eines Gefäßes mit veränderlichem Rauminhalt durch eine Mündung von veränderlichem Querschnitt.

Die für alle Fälle gültige Grundgleichung Gl. 5 a, Abschn. 49 lautete

$$\frac{1}{m} \cdot \frac{p_0}{p_i} d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = - \frac{\mu \psi f}{V_i} \sqrt{p_0 v_0} \cdot \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} dt - \frac{dV_i}{V_i} \quad (1)$$

Hierin sind jetzt V_i , der Gefäßraum, und f , der Mündungsquerschnitt, beliebige Funktionen der Zeit t , während ψ im Hochdruckgebiet eine Konstante, im Niederdruckgebiet eine Funktion von p_a/p_i mit stark veränderlichem Wert ist. Gl. 1 ist also eine Differentialgleichung mit den beiden Veränderlichen p_0/p_i (bzw. p_a/p_i) und t .

Die Lösung dieser Gleichung in allgemeiner Form ist nicht möglich. Für einen im Dampfmaschinenbau wichtigen Sonderfall, die Ausströmung aus den Zylindern der Kondensationsmaschinen während des Rückgangs des Kolbens ergibt sich jedoch eine einfache Lösung ohne weiteres. Zunächst kann hier

$$m = 1$$

gesetzt werden, wie schon früher mehrfach erwähnt. Dann wird

$$\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} = \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^0 = 1.$$

Solange ferner der Dampfdruck im Zylinder nicht unter den dem Kondensatordruck p_a (als Außendruck) entsprechenden kritischen Druck gefallen ist, d. h. solange die Ausströmung noch im Hochdruckgebiet liegt, ist $\psi = \text{konst.} = \psi_{max}$. Dann wird aus Gl. 1

$$\frac{p_0}{p_i} d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = - \frac{\mu \psi_{max} \cdot \sqrt{p_0 v_0}}{V_i} \cdot f dt - \frac{dV_i}{V_i}$$

Alle drei Glieder dieser Gleichung können einzeln integriert werden und man erhält

$$\left[\ln \frac{p_i}{p_0} \right]_{p_0}^{p_i} = -\mu \psi_{max} \sqrt{p_0 v_0} \cdot \int_{t_0}^t \frac{f dt}{V_i} - [\ln V_i]_{V_0}^{V_i}$$

oder

$$\ln \frac{p_i}{p_0} = -\mu \psi_{max} \sqrt{p_0 v_0} \cdot \int_{t_0}^t \frac{f dt}{V_i} - \ln \frac{V_i}{V_0}$$

oder

$$\log \frac{p_i V_i}{p_0 V_0} = -0,4343 \mu \psi_{max} \sqrt{p_0 v_0} \cdot \int_{t_0}^t \frac{f dt}{V_i} \dots (2)$$

Diese Beziehung gilt für jede Strömung im Hochdruckgebiet mit veränderlichem Innenvolumen und Expansion der Restmenge nach dem Gesetz $p v = \text{konst.}$ Im besonderen Fall der Ausströmung aus Dampfzylindern, Fig. 108, wird

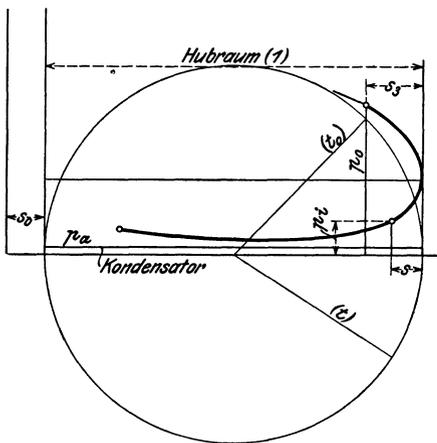


Fig. 108.

$$\frac{V_i}{V_0} = \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_3},$$

also

$$\frac{p_i V_i}{p_0 V_0} = \frac{p_i}{p_0} \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_3}.$$

Ferner wird mit

$$V_i = V_0 \cdot \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_3}$$

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t \frac{f dt}{V_i} &= \frac{1}{V_0} \cdot \int_{t_0}^t f \cdot \frac{1 + s_0 - s_3}{1 + s_0 - s} dt \\ &= \frac{F}{V_0} \cdot \int_{t_0}^t \frac{f}{F} \cdot \frac{1 + s_0 - s_3}{1 + s_0 - s} dt. \end{aligned}$$

Dieser Integralwert kann, sobald der Verlauf der Kanaleröffnung f mit der Zeit t (oder dem Kurbelmittel φ) gegeben ist, auf graphischem Wege ähnlich wie im vorigen Abschnitt ermittelt werden. Trägt man nämlich in das Eröffnungsdiagramm noch die Kurve der Werte

$$\frac{f}{F} \cdot \frac{1 + s_0 - s_3}{1 + s_0 - s} = \frac{f'}{F}$$

ein, so ist

$$\int_{t_0}^t \frac{f}{F} \frac{1 + s_0 - s_3}{1 + s_0 - s} dt = \int_{t_0}^t \frac{f'}{F} dt$$

die unter der Kurve OAB Fig. 103 liegende Fläche. Ist f'_m/F die mittlere Höhe dieser Fläche, so ist der Wert des Integrals gleich

$$\frac{f'_m}{F} \cdot (t - t_0).$$

Hiermit wird nun aus Gl. 2

$$\log \left(\frac{p_i}{p_0} \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_3} \right) = -0,4343 \mu \psi_{max} \sqrt{p_0 v_0} \cdot \frac{F}{V_0} \cdot \frac{f'_m}{F} (t - t_0). \quad (3)$$

Wie in Abschn. 51 ist wieder

$$\begin{aligned} V_0 &= (1 + s_0 - s_3) OH \\ t - t_0 &= \frac{\varphi - \varphi_0}{6n} \\ \frac{V_0}{F(t - t_0)} &= \frac{180(1 + s_0 - s_3)u}{\varphi - \varphi_0} \end{aligned}$$

mit u als sog. „mittlerer Dampfgeschwindigkeit“

$$u = \frac{Oc_m}{F}.$$

Daher erhält man aus Gl. 3 mit

$$\begin{aligned} \psi_{max} &= 2,0, \quad \sqrt{p_0 v_0} \cong 132 \sqrt{x_0} \\ \log \frac{p_i}{p_0} &= -0,638 \cdot \frac{(\varphi - \varphi_0) \sqrt{x_0}}{(1 + s_0 - s_3)u} \cdot \mu \frac{f'_m}{F} - \log \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_3}. \quad (4) \end{aligned}$$

Mittels dieser Beziehung kann die Ausströmlinie nach Aufzeichnungen der reduzierten Kanaleröffnungskurve punktweise berechnet werden bis zu dem Augenblick, wo der Druck im Zylinder gleich dem 1,7fachen Kondensatordruck geworden ist. Von da an tritt die Strömung ins Niederdruckgebiet über. Bei Kondensationsmaschinen wird häufig diese Grenze gar nicht erreicht und die Ausströmlinie verläuft bis zum Beginn der Kompression im Hochdruckgebiet.

In Gl. 4 treten alle für den Druckausgleich zwischen Zylinder und Kondensator wichtigen Größen auf. Die Hauptabmessungen der Maschine und der größte Steuerungs- bzw. Kanalquerschnitt F sowie die Umlaufszahl n sind in u enthalten. Die Geschwindigkeit des Öffnens, überhaupt der ganze zeitliche Verlauf des Steuerungsvorgangs ist durch f'_m/F , die mittlere reduzierte Kanaleröffnung, ausgedrückt, die Zeitdauer des Vorgangs im Kurbelwinkel $\varphi - \varphi_0$. Mit $\sqrt{x_0}$ ist dem Umstand Rechnung getragen, daß der Ausströmdampf zu Beginn feucht ist. Der Quotient $1 + s_0 - s / 1 + s_0 - s_3$, der übrigens auch in f'_m/F enthalten ist, drückt aus, daß der Druckabfall nicht allein durch das Ausströmen, sondern auch durch die Raumänderungen im Zylinder (Expansion während der Vorausströmung, Kompression während des Ausschubs) bedingt wird.

Bei weitem die größte Rolle spielt der Wert $u = Oc_m/F$, da bei bestimmtem Drehwinkel $\varphi - \varphi_0$ der Wert f'_m/F in bestimmten, nicht allzu weiten Grenzen liegt, während u alle möglichen Werte annehmen kann, je nach der Kanalweite und Kolbengeschwindigkeit. u muß daher, mittlere Steuerungsverhältnisse vorausgesetzt, geradezu als die für die Raschheit des Druckausgleichs charakteristische Größe der Maschine angesehen werden, und daher erscheint ihre übliche Verwendung zur Berechnung der Steuerungsquerschnitte F nach der Formel

$$F = \frac{Oc_m}{u}$$

theoretisch als durchaus berechtigt. Die zulässigen Werte von u , die bisher rein empirisch angenommen wurden, können nach Gl. 4 nun allerdings unter Berücksichtigung aller Umstände berechnet werden, wie unter Vernachlässigung der Kolbenbewegung in Abschn. 51 für die Vorausströmung bereits geschehen. Fig. 109 zeigt den Ver-

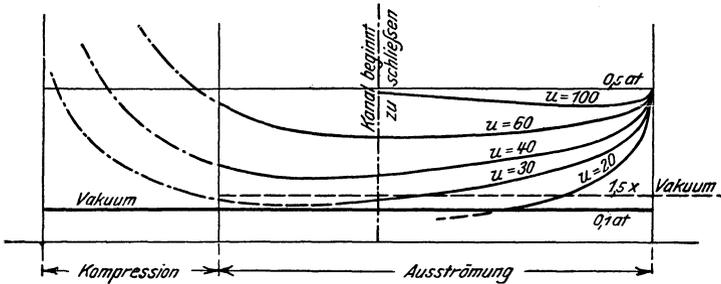


Fig. 109.

lauf der Ausströmlinie beim Rückgang des Kolbens für eine Reihe von Werten von u unter der Voraussetzung, daß der Druck am Hubende bereits auf 0,5 at abs. gesunken ist; das zugehörige, sehr günstige Eröffnungsdiagramm zeigt Fig. 110.

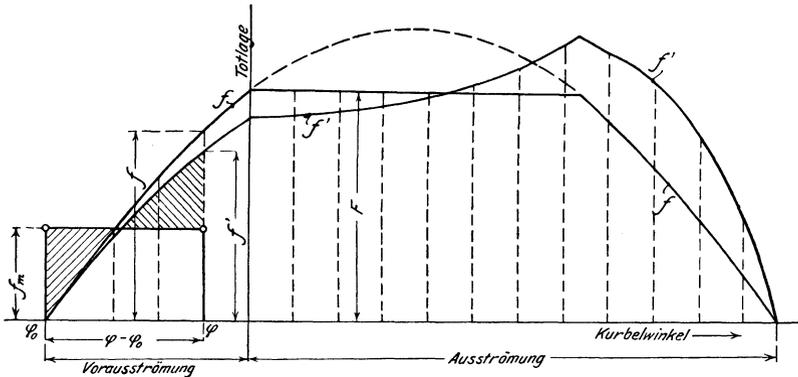


Fig. 110.

Den nach Gl. 4 berechneten Verlauf der Ausströmlinien bei der gleichen Maschine, aber mit verschiedenen öffnenden (jedoch gleichzeitigschließenden) Schiebersteuerungen zeigt Fig. 111.

Im Niederdruckgebiet, z. B. bei der Ausströmung aus Auspuffdampfmaschinen und Viertakt-Gasmaschinen während des Kolbenrückgangs wird die Lösung verwickelter. Die Integration von Gl. 1 ist wegen des veränderlichen Wertes von ψ nicht möglich. Trotzdem können die Ausströmlinien streckenweise mit Hilfe der Differentialbeziehung Gl. 1 gezeichnet werden, wie Verf. an anderer Stelle¹⁾ ausgeführt hat. In Fig. 112 ist dies für eine Schiebersteuerung durchgeführt, die obere Kurve mit $u = 50$ m/sek. und dem Gegendruck p_a' , die untere

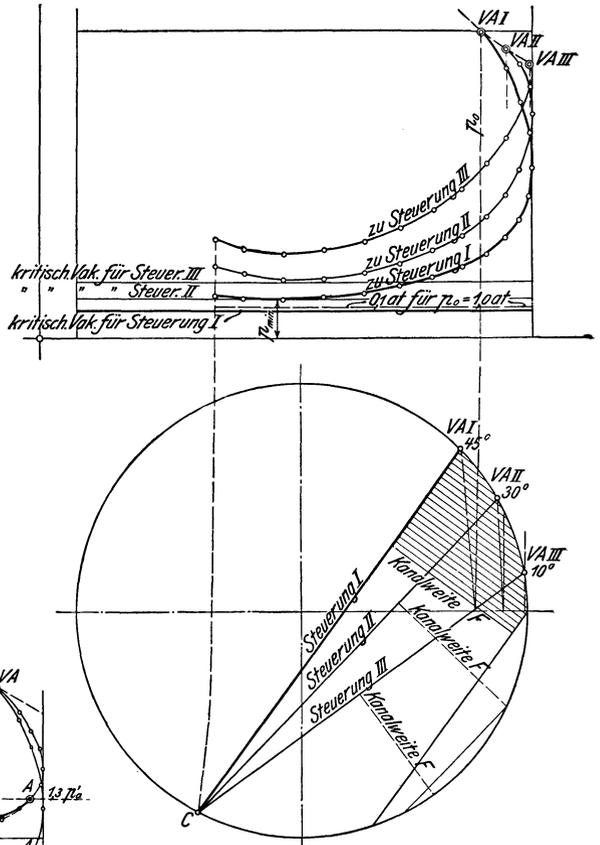


Fig. 111.

Kurve mit $u = 25$ m/sek. und dem kleineren Gegendruck p_a . Die Ausströmung beginnt bei VA und verläuft bis A im Hochdruckgebiet. Bis dahin sind die Kurven wie oben berechnet. Von da an sind sie weiter verlängert, indem die Kurve immer auf ein kurzes Stück durch ihre Tangente ersetzt ist, die sich aus Gl. 1 ermitteln läßt. Aus Fig. 112 ist insbesondere auch der sehr allmähliche Übergang der Ausströmlinie in die Kompression ersichtlich.

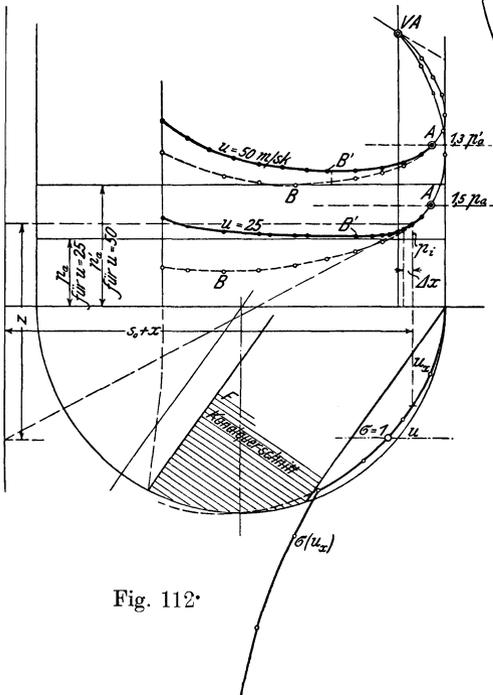


Fig. 112.

¹⁾ Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1906, Zur Dynamik der Dampfströmung in der Kolbendampfmaschine; auch Dingers Pol. Journ. 1905, Die Bemessung der Auslaß-Steuerung der Dampfmaschinen auf Grund der Ausströmungsgesetze.

Werte von Ausströmoeffizienten für Dampfmaschinen-Steuerungen.

Mit Hilfe der oben abgeleiteten Beziehungen können aus Indikator-
diagrammen von Dampfmaschinen, wenn die Steuerungs-Verhältnisse,
der schädl. Raum und der Dampfverbrauch bekannt sind, die (unbe-
kannten) Werte der Ausströmoeffizienten für die Steuerorgane er-
mittelt werden, wie Verf. an einer größeren Zahl von Maschinen erst-
mals gezeigt hat¹⁾. Folgende Werte wurden ermittelt.

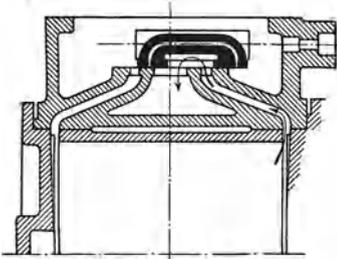


Fig. 113.

$\mu = 0,45$, Flachschiebersteuerung
nach Fig. 113.

$\mu = 0,50$, Dreh-Muschelschieber
nach Fig. 114.

$\mu = 0,64$, Drehschieber nach Fig. 115.

$\mu = 0,66$, Corliß-Drehschieber nach
Fig. 116.

$\mu = 0,32$ für Kolbenschieber.

$\mu = 0,42$ und $0,40$ an Auslaß-Ventil-
Steuerungen.

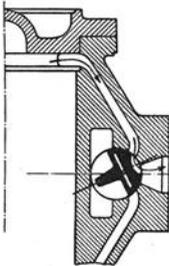


Fig. 114.

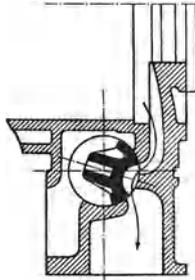


Fig. 115.

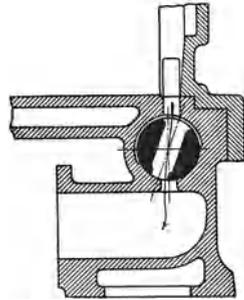


Fig. 116.

Ferner wurde ermittelt von E. Heinrich²⁾ für eine Auslaß-
Ventilsteuerung $\mu = \text{rd. } 0,8$ zu Beginn bis rd. $0,4$ zu Ende der
Ausströmperiode, mit μ als Augenblickswerten, und $\mu = 0,8$ bis $0,62$
mit μ als Summenwerten.

Auf die Erörterung der Einströmung in geschlossene Räume
muß hier verzichtet werden. Vgl. hierüber die auf S. 255 Fußbem.
angeführten Arbeiten.

¹⁾ Fußbem. S. 255. Der Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. sind auch Fig. 109
bis 116 entnommen. Vgl. auch die gleiche Zeitschr. 1907, S. 229.

²⁾ Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1912, S. 1191, E. Heinrich, Strömungswider-
stände in den Steuerungsventilen einer Kolbendampfmaschine. Mitteilung aus
dem Ingenieurlaboratorium der Techn. Hochschule Stuttgart.

Verflüssigung der Gase.

53. Der Idealprozeß der Gasverflüssigung.

Die Verflüssigung der sogenannten permanenten (beständigen) Gase, insbesondere der Luft, des Sauerstoffs, Stickstoffs, Wasserstoffs und Kohlenoxyds ist an die Vorbedingung geknüpft, daß die Stoffe auf Temperaturen gebracht werden, die unter ihrer kritischen Temperatur t_k liegen (Abschn. 46, Bd. I). Da diese z. B. bei Luft -140° , bei Sauerstoff -118° , bei Stickstoff -146° beträgt, so handelt es sich um außerordentlich tiefe Temperaturen. Bei diesen Temperaturen sind die Dampfdrücke über den Flüssigkeiten noch 40,4 bzw. 52,5 und 36,2 at. Soll die Verflüssigung unter atmosphärischem Druck erfolgen, so müssen noch erheblich tiefere Temperaturen, nämlich bzw. -191° , -183° , -196° C, angewendet werden.

Das nächstliegende Mittel, solche tiefen Temperaturen zu erreichen, ist die arbeitsverrichtende Ausdehnung der verdichteten Gase unter möglichster Fernhaltung von Wärmezufuhr aus der Umgebung (adiabatische, genauer isentropische Expansion). Läßt man z. B. Druckluft von 80 at und 20° C adiabatisch expandieren bis auf 1 at, so erhält man gemäß

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

die Endtemperatur

$$T = 293 \cdot \left(\frac{1}{80} \right)^{1,4} = 84^{\circ} \text{ abs.} = -189^{\circ} \text{ C.}$$

Diese Temperatur liegt der Sättigungstemperatur der Luft von -191° schon sehr nahe. Würde man Druckluft von 100 at verwenden, so würden rechnermäßig -194° erreicht, d. h. die Sättigungstemperatur bei 1 at unterschritten. In Wirklichkeit würde die Endtemperatur -191° werden und die Luft Teilchen von Flüssigkeit enthalten. Bei noch höherem Drucke wäre der Flüssigkeitsgehalt (die Dampfnässe) größer, aber doch immerhin nur in fein zerteilter Nebelform vorhanden und daher schwer abscheidbar.

Man kann aber zeigen, daß es durch außerordentliche Steigerung des Anfangsdruckes wenigstens grundsätzlich möglich ist, auch reine Flüssigkeit als Endprodukt zu erhalten. Fig. 117 stellt in schematischer Form das Wärmediagramm (Entropie-Temperaturdiagramm) der Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten dar. Die schrägen Kurven darin sind Kurven gleichen Druckes, der für jede Kurve um so höher ist, je näher sie der Temperaturachse liegt. Der obenerwähnte erste Fall, Luft von 80 at, wird schematisch durch die Adiabate I 1 dargestellt. Im Endpunkt 1 ist der „Luftdampf“ noch leicht überhitzt. Der

Diese Arbeit wird durch die Fläche des Druck-Volumen-Diagramms, Fig. 118, dargestellt. Darin ist

- Fläche $ABCD$ die isothermische Kompressorarbeit,
 „ $BEDC$ die Nutzarbeit der adiabatisch arbeitenden Expansionsmaschine (Druckluftmotor).

Der Unterschied dieser Flächen, also Fläche ABE , ist der gesuchte Arbeitsaufwand. Sein Wert kann aus dem Wärmediagramm als die dieser Fläche äquivalente Wärme-Fläche $AB'E'F'$ berechnet werden, wie man erkennt, wenn man das Druckvolumendiagramm als Darstellung eines Kreisprozesses (Kälteprozesses) auffaßt. Seine Abbildung $AB'E'F'$ im Wärmediagramm schließt dann nach bekannten Regeln (Abschn. 94, Bd. I) die der Arbeit gleichwertige Wärme-Fläche ein. Bei diesem Kälteprozeß, dessen Endergebnis wieder gasförmige Luft von atmosphärischem Druck wäre,

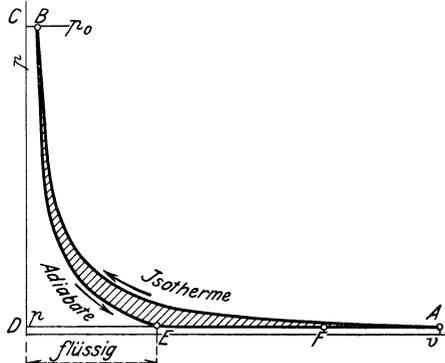


Fig. 118.

würde eine Wärmemenge gleich der unter $E'F'A$ Fig. 117 liegenden Fläche von dem tiefen Temperaturniveau der flüssigen Luft auf das gewöhnliche Temperaturniveau unter Aufwand der Arbeit ABE heraufgeschafft, oder eine „Kältemenge“ in diesem Betrage erzeugt.

Die gesuchte Fläche $AB'E'F'$ erhält man als Unterschied des Rechtecks unter AB' bis zur Abszissenachse und der Fläche unter $E'F'A$. Die letztere Fläche ist die Summe aus dem unter $E'F'$ liegenden Rechteck, das die Verdampfungswärme r beim unteren Drucke p darstellt, und der unter $F'A$ liegenden Fläche, der „Überhitzungswärme“ $c_{pm}(T_0 - T)$ der Luft vom Sattdampfzustand an bis zum Gaszustand. Die ganze Fläche unter $E'F'A$ (die „Kälteleistung“) ist also

$$r + c_{pm}(T_0 - T).$$

Das Rechteck unter AB' ist das Produkt aus der Temperatur T_0 und der Entropieabnahme bei der isothermischen Kompression von p auf p_0 . Da jedoch p_0 , die Druckluftspannung, nicht bekannt ist, so muß die Entropieabnahme als Summe aus den Änderungen der Entropie von A nach B' und von F' nach E' berechnet werden. Der erstere Wert ist wegen

$$TdS = c_p dT$$

$$dS = \frac{c_p}{T} dT$$

gleich

$$S_A - S_{F'} = \int_T^{T_0} \frac{c_p}{T} dT$$

und sofern man c_p als wenig mit der Temperatur veränderlich ansehen kann,

$$c_p \int_T^{T_0} \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_0}{T};$$

im anderen Falle gleich

$$\left(\frac{c_p}{T} \right)_m (T_0 - T).$$

Von F' nach E' nimmt die Energie ab um

$$\frac{r}{T}.$$

Daher ist die gesamte Entropieänderung

$$c_p \cdot \ln \frac{T_0}{T} + \frac{r}{T}$$

oder genauer

$$\left(\frac{c_p}{T} \right)_m (T_0 - T) + \frac{r}{T}$$

und die Rechteckfläche unter AB' (die Kompressorarbeit oder die Kühlwasserwärme des Kompressors)

$$T_0 \left[c_p \cdot \ln \frac{T_0}{T} + \frac{r}{T} \right].$$

Daher wird nun der Arbeitsaufwand für 1 kg flüssiges Gas vom Drucke p in Cal

$$AL = T_0 \cdot \left[c_p \ln \frac{T_0}{T} + \frac{r}{T} \right] - r - c_{p_m} (T_0 - T)$$

oder

$$AL = (T_0 - T) \left(\frac{r}{T} - c_{p_m} \right) + c_p T_0 \ln \frac{T_0}{T}; \quad \dots \quad (1)$$

wenn c_p veränderlich ist

$$AL = (T_0 - T) \left(\frac{r}{T} - c_{p_m} \right) + \left(\frac{c_p}{T} \right)_m \cdot T_0 (T_0 - T)$$

oder

$$AL = (T_0 - T) \cdot \left[\frac{r}{T} - c_{p_m} + T_0 \left(\frac{c_p}{T} \right)_m \right] \quad \dots \quad (1a)$$

Die Druckluftspannung ergibt sich aus der Bedingung, daß die Entropie auf dem direkten Wege AB' ebensoviel abnimmt wie auf dem Wege $AF'E'B'$. Die erstere Abnahme bei der isothermischen Kompression wäre, wenn diese dem Gesetz

$$pv = \text{konst.}$$

von Anfang bis Ende folgte (was besonders für die sehr hohen Drücke nicht zutrifft) gleich

$$AR \ln \frac{p_0}{p}$$

(Bd. I, Abschn. 29). Daher wäre

$$AR \ln \frac{p_0}{p} = c_p \ln \frac{T_0}{T} + \frac{r}{T}$$

oder

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{c_p}{c_p - c_v} \log \frac{T_0}{T} + \frac{0,4343}{AR} \frac{r}{T}$$

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{k}{k-1} \log \frac{T_0}{T} + \frac{0,4343}{AR} \frac{r}{T} \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (2)$$

Hieraus ergibt sich wenigstens eine Schätzung der Größenordnung der Vorverdichtung des zu verflüssigenden Gases.

Für Luft wird nun z. B. nach Gl. 1, wenn die Verflüssigung unter atmosphärischem Druck erfolgen soll, mit

$$T = 273 - 191 = 82^\circ \text{ abs.}, \quad c_p = 0,242^1), \quad r = 44^2) \text{ Cal./kg}, \\ T_0 = 273 + 20 = 293$$

$$AL = (293 - 82) \left(\frac{44}{82} - 0,242 \right) + 0,242 \cdot 293 \cdot 2,303 \log \left(\frac{293}{82} \right) = 152 \text{ Cal./kg}.$$

Für 1 kg stündlich herzustellende flüssige Luft sind daher $152/632 = 0,24$ PS Dauerleistung erforderlich. Der Luftkompressor verlangt für sich allein eine wesentlich größere Arbeit, dafür gibt der Expansionszylinder wieder Nutzarbeit ab; der Unterschied dieser beiden Arbeiten entspricht den berechneten 0,24 PS.

Für die Druckluftspannung p_0 wird mit $AR = 29,27/427 = 0,069$

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{1,4}{0,4} \log \frac{293}{82} + \frac{0,4343}{0,069} \cdot \frac{44}{82} = 1,94 + 3,38 = 5,32.$$

Mit $p = 1$ wird daher p_0 die ungeheuer hohe Spannung von rd. 210 000 at! Es ist also praktisch unmöglich, auf diesem Wege die Gase zu verflüssigen.

Wesentlich günstiger werden die Verhältnisse, wenn man die Verflüssigung unter einem höheren Druck als dem atmosphärischen erfolgen läßt, wie in Fig. 117 in Höhe der Temperatur T , Linie $E'F'$. Sämtliche maßgebenden Größen in der Arbeitsgleichung Gl. 1, nämlich $T_0 - T$, T_0/T und r/T , werden

¹⁾ Nach Scheel und Heuse, Annalen d. Physik 1913, ist für

$$\begin{array}{ccc} + 20^\circ & - 76^\circ & - 181^\circ \\ c_p = 0,2406 & 0,2430 & 0,2496 \end{array}$$

²⁾ Landolt und Börnstein 1905, nach Shearer.

dann kleiner und somit auch der Arbeitsaufwand. Auch die Druckluftspannung wird erheblich kleiner, wie Gl. 2 zeigt, z. B. mit $T = 273 - 160 = 113$, und schätzungsweise $r/T = 30/113 = 0,266$

$$\log \frac{p_0}{p} = 3,11, \quad p_0 = 1290 \text{ kg/qcm.}$$

Damit rückt die Verflüssigung in das Bereich des praktisch Denkbaren. Von der unter dem hohen Druck, z. B. 25 at, stehenden flüssigen Luft verdampft allerdings beim Ablassen gegen atmosphärischen Druck (Drosseln) ein Bruchteil wieder.

54. Das Verflüssigungsverfahren nach Claude.

Das im vorigen Abschnitt beschriebene „ideale“ Verflüssigungsverfahren bedingt außerordentlich hohe Anfangsdrücke (von beiläufig über 1000 at), wenn das Endprodukt zum größeren Teile flüssig sein soll. Mit mäßigen Anfangsdrücken erhält man nur wenig Flüssigkeit und diese in fein zerteilter Nebelform.

Um nun mit praktisch leicht erreichbaren Drücken auszukommen und doch Flüssigkeit, nicht feuchten Dampf zu erhalten, verfährt Claude wie folgt. Von der aus dem Kompressor kommenden Druckluft wird zwar der größere Teil im Expansionszylinder bis auf den äußeren Druck ausgedehnt, wobei ihre Temperatur äußersten Falles bis auf die sehr tiefe Siedetemperatur bei diesem Drucke fällt, für Luft bis -191° . Der kleinere Teil der Druckluft,

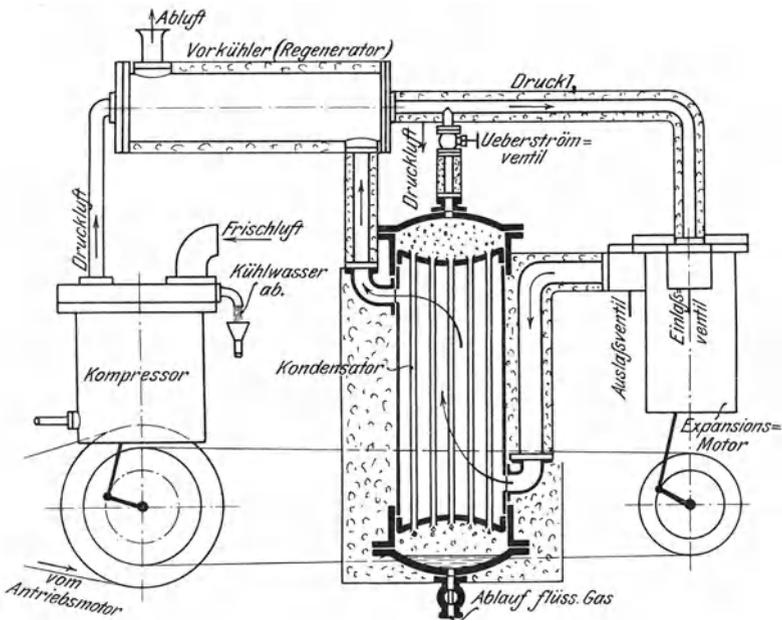


Fig. 119.

z. B. $\frac{1}{5}$, wird unter Beibehaltung ihres Druckes in einen Röhrenkondensator geführt und kann in diesem mit Hilfe der sehr kalten, vom Expansionszylinder ausgestoßenen Luft, vollständig verflüssigt werden. Ihre Verflüssigungstemperatur liegt ja des höheren Druckes wegen höher als die der entspannten Luft und die Hochdruckluft kann bei ihrer Verflüssigung selbst unter ihre Siedetemperatur abgekühlt werden. Es bleibt daher kein Dampfrest übrig und die entstandene Flüssigkeit hat keine Neigung zu verdampfen. Beim Ablassen an die Atmosphäre (Drosseln) muß allerdings ein Bruchteil wieder verdampfen.

Der Vorgang wird durch Fig. 119 schematisch dargestellt, links der Kompressor, rechts der Expansionszylinder, der seine Nutzarbeit an den Kompressor zurückgibt; in der Mitte der Kondensator mit dem Drucklufteinlaß in die obere Kammer und dem Sammelgefäß für flüssige Luft unten. Der Vorkühler oben links für die frische Druckluft wird mit der aus dem Kondensator abziehenden Kaltluft beschickt, um die Kälte, die sie aus dem Kondensator noch mitbringt, für den Vorgang nutzbar zu machen. Hinter dem Vorkühler verzweigt sich die Druckluftleitung nach dem Arbeitszylinder einerseits und dem Kondensator andererseits.

Der Antriebsmotor muß eine Arbeit $abcd$ Fig. 120 leisten, die gleich dem Unterschied der Arbeit des Kompressors und Expansionsmotors ist.

Näheren Aufschluß über den Arbeitsvorgang gibt das Wärmediagramm Fig. 121. Bei A liege 1 kg Luft von atmosphärischer Temperatur T_0 und atmosphärischem Drucke p vor, die zu verflüssigen sei. Die Luft wird zunächst im Kompressor isothermisch verdichtet bis B . Der Verdichtungsdruck p_0 sei so hoch, daß bei der nachfolgenden adiabatischen Ausdehnung BD im Expansionsmotor die Auspufftemperatur T der Luft noch tiefer liegt, als die zum gleichen Drucke p_0 gehörige Sättigungstemperatur T' . Im Kondensator darf sich nun die Auspuffluft im besten Falle von T bis T' erwärmen, um dabei eine gewisse (kleine) Druckluftmenge zu verflüssigen. Die Kälte, welche 1 kg Auspuffluft hierbei abgibt, ist gleich dem unter E_1D liegenden Flächenstreifen. Die Wärmeentziehung für 1 kg zu verflüssigende Luft ist gleich der Fläche unter BEF . Zunächst wird also nur eine sehr geringe Luftmenge verflüssigt werden.

Die aus dem Kondensator mit der Temperatur T austretende Auspuffluft kühlt nun im Vorkühler die frische Druckluft um einen gewissen Betrag ab, so daß diese jetzt sowohl im Expansionsmotor als im Kondensator mit tieferer Temperatur anlangt. Bei der nach-

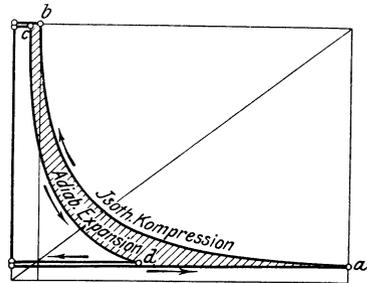


Fig. 120.

folgenden Expansion wird daher auch die Endtemperatur tiefer sein und im Kondensator braucht die Druckluft nicht mehr von T_0 aus abgekühlt zu werden. Einerseits ist also eine größere Kältemenge in der Auspuffluft zum Zwecke der Kondensation verfügbar, andererseits wird auch die notwendige Wärmeentziehung bei der Kondensation kleiner. Die Folge wird sein, daß jetzt eine größere Luftmenge

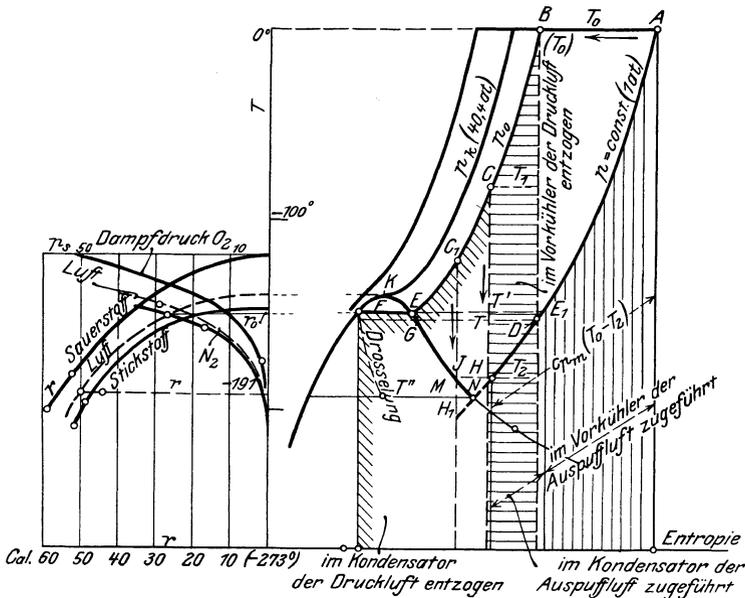


Fig. 121.

verflüssigt wird. Schließlich wird ein Beharrungszustand eintreten, derart, daß in gleichen Zeiten (bzw. bei gleicher Anzahl von Arbeitspielen des Kompressors) immer gleiche Flüssigkeitsmengen entstehen. In diesem Zustand sei T_1 , Punkt C, die Austrittstemperatur der Druckluft aus dem Vorkühler, und T_2 die Auspufftemperatur am Ende der adiabatischen Ausdehnung nach CH. In der Auspuffluft ist dann für den Kondensationsvorgang eine Kältemenge gleich der Fläche unter HE_1 verfügbar, d. h. für 1 kg Auspuffluft

$$c_{pm} \cdot (T' - T_2),$$

mit c_{pm} als mittlerer spez. Wärme beim Druck p zwischen den Temperaturen T' und T_2 . Werden nun von 1 kg durch den Kompressor gelieferter Druckluft y kg im Kondensator verflüssigt, so hat die Auspuffluft ein Gewicht von $1 - y$ kg und ihre verfügbare Kälte ist

$$(1 - y) \cdot c_{pm} (T' - T_2).$$

Zur Kondensation vom Punkte C aus ist andererseits eine Wärme-

entziehung nötig gleich der unter CEF liegenden Fläche, die sich aus der unter EC liegenden Überhitzungswärme

$$c_{p_0 m} \cdot (T_1 - T')$$

und der unter EF liegenden Verdampfungswärme r_o zusammensetzt. Da y kg verflüssigt werden, so ist die wirkliche Wärmeentziehung

$$y \cdot [c_{p_0 m} \cdot (T_1 - T') + r_o].$$

Daher gilt

$$(1 - y) c_{p_m} (T' - T_2) = y [c_{p_0 m} (T_1 - T') + r_o]$$

oder

$$\frac{y}{1 - y} = \frac{c_{p_m} (T' - T_2)}{c_{p_0 m} (T_1 - T') + r_o} \dots \dots \dots (1)$$

Die verflüssigte Menge verhält sich also zur nicht verflüssigten wie die Flächen unter $E_1 H$ und CEF .

Eine weitere Beziehung folgt daraus, daß die im Vorkühler der gesamten Druckluft entzogene Wärme, für 1 kg die Fläche unter BC , bei Vermeidung aller Wärmeverluste gleich sein muß der von der Auspuffluft im Vorkühler abgegebenen Wärme, Fläche unter $A E_1$ für 1 kg. Die erstere Wärme ist

$$c'_{p_0 m} \cdot (T_0 - T_1),$$

die letztere

$$(1 - y) \cdot c'_{p_m} \cdot (T_0 - T'),$$

also gilt

$$(1 - y) c'_{p_m} \cdot (T_0 - T') = c'_{p_0 m} (T_0 - T_1) \dots \dots \dots (2)$$

Hierin sind c'_{p_m} und $c'_{p_0 m}$ die spezifischen Wärmen bei den Drücken p und p_0 , zwischen den Temperaturen T_0 und T' , bzw. T_0 und T_1 . Diese Werte sind im allgemeinen nicht identisch mit den obigen c_{p_m} und $c_{p_0 m}$, sondern kleiner als diese, weil die Temperaturgrenzen weiter von der Sättigung abliegen.

Aus Gl. 1 und 2 können die unbekanntenen Werte y , T_1 und T_2 berechnet werden, da zwischen T_1 und T_2 außerdem die Beziehung besteht

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \varepsilon \dots \dots \dots (3)$$

Aus Gl. 1 erhält man

$$1 - y = \frac{c_{p_0 m} (T_1 - T') + r_o}{c_{p_0 m} (T_1 - T') + r_o + c_{p_m} (T' - T_2)}$$

und aus Gl. 2

$$1 - y = \frac{c'_{p_0 m} (T_0 - T_1)}{c'_{p_m} (T_0 - T')} \dots \dots \dots (2a)$$

Durch Gleichsetzen dieser beiden Ausdrücke folgt

$$\frac{c_{p_0 m} (T_1 - T') + r_o}{c_{p_0 m} (T_1 - T') + r_o + c_{p_m} (T' - T_2)} = \frac{c'_{p_0 m} (T_0 - T_1)}{c'_{p_m} (T_0 - T')} \dots \dots (4)$$

Mit $T_2 = \frac{T_1}{\varepsilon}$ wird diese Beziehung zu einer quadratischen Gleichung mit T_1 als Unbekannter. Die Lösung nimmt eine sehr verwickelte Form an, weshalb es vorzuziehen ist, im besonderen Falle die Zahlenwerte einzuführen und mit diesen die Unbekannte zu berechnen.

Der **Arbeitsaufwand** für 1 kg flüssige Luft. Es sei L_c die Kompressorarbeit, L_e die Arbeit des Expansionsmotors, je für 1 kg in jeder Maschine verarbeiteter Luft. L_c ist dann auch die Kompressorarbeit für y kg flüssige Luft; somit ist die Kompressorarbeit für 1 kg flüssige Luft

$$\frac{1}{y} \cdot L_c.$$

Die Arbeit des Expansionsmotors ist, für 1 kg flüssige Luft gerechnet,

$$\frac{1-y}{y} \cdot L_e.$$

Die Arbeit des Antriebsmotors auf 1 kg flüssige Luft ist als Unterschied dieser beiden Werte

$$L = \frac{1}{y} L_c - \frac{1-y}{y} L_e.$$

Hierin ist die isothermische Kompressorarbeit

$$L_c = RT_0 \ln \frac{p_0}{p}.$$

Die adiabatische Nutzarbeit des Expansionsmotors ist als Unterschied der Wärmeinhalte für konstanten Druck am Anfang (C) und am Ende (H) der Ausdehnung (Bd. I, Abschn. 90)

$$L_e = \frac{1}{A} c_p \cdot (T_1 - T_2),$$

wenn die Veränderlichkeit von c_p vernachlässigt wird (vgl. hierzu auch Bd. I, Abschn. 30a, und die *TVIS*-Tafel für Luft, die allerdings nur bis -50° reicht).

Daher ist nun der gesuchte Arbeitsaufwand in Calorien!

$$AL = \frac{A}{y} RT_0 \ln \frac{p_0}{p} - \frac{1-y}{y} \cdot c_p (T_1 - T_2) \quad . \quad . \quad (5)$$

Darin ist y , sowie T_1 und T_2 mit den früher berechneten Werten einzusetzen. Die analytischen Ausdrücke werden jedoch sehr umständlich. Für die zahlenmäßige Ausrechnung genügt Gl. 5.

Hierbei ist nun vorausgesetzt, daß die flüssige Luft mit dem hohen Druck p_0 , unter dem sie verflüssigt wird, verwendet werden könne. Ist dies nicht der Fall, sondern muß die Flüssigkeit erst

Ferner wird aus Gl. 2a

$$1 - y = \frac{0,27 \cdot (273 - 171)}{0,24 \cdot (273 - 123)} = 0,76$$

$$y = 0,24.$$

Von der ganzen durch den Kompressor gehenden Luftmenge wird also rd. $\frac{1}{4}$ verflüssigt und $\frac{3}{4}$ verlassen den Vorkühler wieder mit Außentemperatur.

Der Arbeitsaufwand für 1 kg flüssige Luft im Kompressor beträgt

$$\frac{AR T_0}{y} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{29,27 \cdot 273 \cdot 2,303}{427 \cdot 0,24} \cdot \log 21 = \underline{180} \text{ Cal.}$$

Der Arbeitsgewinn im Expansionsmotor ist

$$\frac{1 - y}{y} c_p (T_1 - T_2) = \frac{0,24}{0,76} \cdot 0,26 \cdot 99,5 = \underline{8,2} \text{ Cal.}$$

Der Arbeitsmotor muß also für jedes Kilogramm verflüssigte Luft von 21 at und Siedetemperatur

$$AL = 180 - 8,2 = 171,8 \text{ Cal.}$$

Arbeit verrichten. 1 kg stündlich erzeugte flüssige Luft (von 21 at Druck und Siedetemperatur) bedingt also

$$\frac{171,8}{632} = 0,27 \text{ PS}$$

vom Antriebsmotor abzugebende Arbeit. Ferner wird

$$x' = \frac{0,4 \cdot (123 - 82)}{50} = 0,33,$$

somit

$$AL' = \frac{171,8}{0,67} = 256 \text{ Cal.},$$

$$N' = 0,4 \text{ PS.}$$

Bemerkungen hierzu. Die Auspufftemperatur der Luft im Beharrungszustand sinkt nach der obigen Berechnung auf $T_2 = 71,6^\circ$ abs., während doch die Sättigungstemperatur bei der Auspuffspannung von 1 at 82° abs. beträgt. Dies beweist, daß die Luft bereits im Expansionszylinder in den Sättigungszustand übergeht und beim Austritt aus diesem feucht ist. An die Stelle der in der allgemeinen Ableitung angenommenen Adiabate CH , die im Überhitzungsgebiet endet, tritt also eine Adiabate C_1H_1 , die mit dem Endpunkt H_1 im Sättigungsgebiet liegt. In Wirklichkeit wird die Auspufftemperatur nicht $71,6^\circ$, sondern 82° abs. betragen. Ist nun die Feuchtigkeit bei H_1 noch nicht sehr bedeutend, wie es im Beispiel zutrifft, so kann man, wie ein Blick auf das Wärmediagramm zeigt, den obigen Rechnungsweg beibehalten. Man kann sich denken, die Expansion verlaufe unter Vermeidung der Flüssigkeitsbildung bis H_1 und die Erwärmung der Auspuffluft im Kondensator von diesem „unterkühlten“ Zustand aus nach H_1N . Dann ändern sich die Formeln gar nicht und der begangene Fehler in den Wärmemengen ist von der geringen Größenordnung des kleinen Dreiecks MH_1N .

Der Arbeitsgewinn aus dem Expansionsmotor ist mit 8,2 Cal. sehr klein gegenüber dem ganzen Arbeitsaufwand von 171,8 Cal. Trotzdem muß dieser Motor Abmessungen haben, die ihn befähigen, die Anlaufperiode zu überwinden, während der er eine bedeutend größere Arbeit verrichtet. Dazu kommt der Umstand, daß die Expansion, wenn sie beim Anlauf bis zum Atmosphärendruck fortgesetzt wird, im Beharrungszustand erheblich unter die Atmosphäre sinken muß; beim Auspuff hebt sich die Spannung allerdings auf

1 at; jedoch treten im Zylinder während der Expansion unnötig tiefe Temperaturen auf und die Schleife (in Fig. 122 schraffiert) bedeutet einen Arbeitsverlust.

Um diese Übelstände zu vermeiden, kann man den Anlauf mit erhöhter Anfangsspannung vor sich gehen lassen, so daß die Endspannung der Expansion bei gleichzeitig vergrößerter Füllung des Motors höher wird und trotzdem die nötige Anlauf-Auspufftemperatur erreicht wird. Der Motor erhält dann kleinere Abmessungen, die beim Dauerbetrieb ein richtiges Arbeiten ermöglichen.

Das Claudesche Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die Verflüssigung mit verhältnismäßig niedrigen Druckluftspannungen erreicht wird und vermeidet damit die größte Schwierigkeit des „idealen“ Verflüssigungsverganges, Abschn. 53.

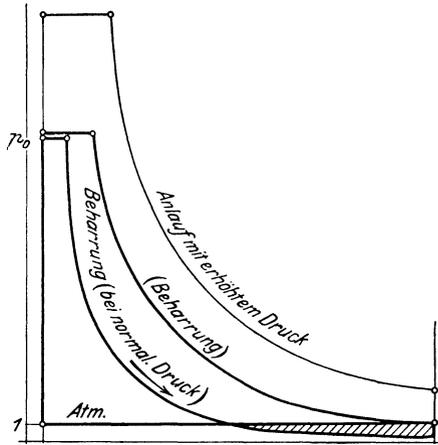


Fig. 122.

55. Das Verflüssigungsverfahren nach Linde.

a) Einleitung. Die sehr tiefen, zur Verflüssigung der Gase nötigen Temperaturen erreichte Linde durch Anwendung des Thomson-Jouleschen Kühleffekts bei der Drosselung dieser Körper von hohem auf niedrigen Druck, in Verbindung mit einem Gegenstromkühler, durch den das erstmals von Siemens zur Erzielung beliebig tiefer Temperaturen vorgeschlagene Regenerativ-Prinzip seine Verwirklichung fand (Bd. I, 48).

Der Drossel-Effekt (Abschn. 11) besteht bekanntlich darin, daß unter hohem Druck ausströmendes Gas, nachdem es sich bei dem niedrigen Drucke wieder beruhigt hat, eine bleibende Abkühlung zeigt, die im Verhältnis zu dem vorübergehenden, dem Druckabfall bis zur Drosselstelle entsprechenden Temperatursturz¹⁾ allerdings sehr klein ist.

Für sehr geringe Druckunterschiede wird die elementare Drossel-Abkühlung

$$dT = \alpha dp, \dots \dots \dots (1)$$

worin

$$\alpha = (a - bp) \left(\frac{273}{T} \right)^2 \dots \dots \dots (2)$$

¹⁾ Dieser tritt in der Drosselstelle selbst an dem Ort der größten Ausströmungsgeschwindigkeit auf und kann als Abkühlung bei der adiabatischen Ausdehnung berechnet werden. Er verschwindet wieder mit der Vernichtung der Geschwindigkeit. Wird ein Teil der Strömungsgeschwindigkeit beibehalten, so bleibt auch eine Abkühlung zurück, die aber mit dem obigen Drosseleffekt nichts zu tun hat. Vgl. Bd. I, Abschn. 47, S. 242.

Für Druckunterschiede bis zu einigen Atmosphären kann diese Veränderlichkeit von α mit Druck und Temperatur vernachlässigt werden und es wird daher

$$\Delta T = \alpha \Delta p. \quad (3)$$

Vernachlässigt man zwar die Änderung von α mit dem Druck, berücksichtigt aber seine Änderung mit der Temperatur, so wird

$$\Delta T = T_1 \cdot \left(1 - \sqrt[3]{1 - 3 a' \cdot \left(\frac{273}{T} \right)^2 \cdot \frac{p_1 - p_2}{T_1}} \right) \quad . . (4)$$

mit

$$a' = a - b p.$$

Berücksichtigt man Gl. 2 vollständig, so wird

$$\Delta T = T_1 \cdot \left[1 - \sqrt[3]{1 - 3 a \left(\frac{273}{T_1} \right)^2 \cdot \frac{p_1 - p_2}{T_1} + \frac{3}{2} b \left(\frac{273}{T_1} \right)^2 \cdot \frac{p_1^2 - p_2^2}{T_1}} \right] \quad (5)$$

Für Luft ist z. B.

$$\alpha = (0,268 - 0,00086 p) \cdot \left(\frac{273}{T} \right)^2 \quad (6)$$

woraus für gewöhnliche Temperatur und nicht zu hohen Druck folgt

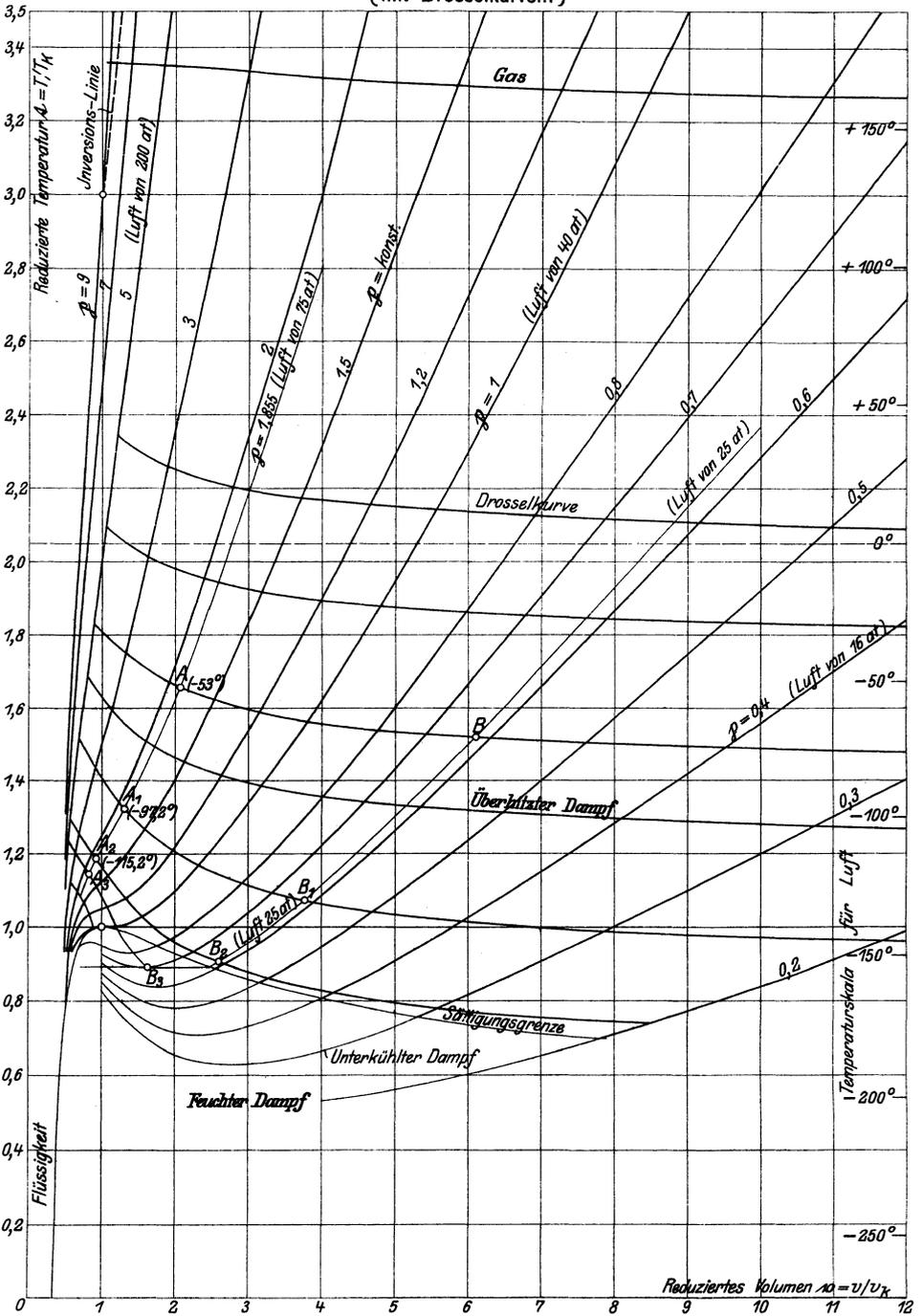
$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = 0,26^\circ$$

Temperaturabfall für Drosselung um je 1 at. Der Gültigkeitsbereich der Ausdrücke und Zahlenwerte Gl. 2 bis 6 ist auf Temperaturen beschränkt, die nicht allzutief unter der gewöhnlichen Lufttemperatur liegen, da die bisherigen Versuche nur bei Temperaturen über 0° (Thomson und Joule zwischen $+4^\circ$ und $+95^\circ$) angestellt sind. Die untere Gültigkeitsgrenze ist bisher nicht bekannt.

Jedoch kann aus dem allgemeinen Verhalten der Gase gefolgert werden, daß der Kühleffekt bis zur Sättigungsgrenze wächst, also jedenfalls in einem umgekehrten Verhältnis zur Temperatur steht. Eine Übersicht über das Verhalten des Drosselkoeffizienten im ganzen Gebiet gewähren die in Abschn. 13—15 auf Grund der von der Waalschen Zustandsgleichung angestellten Berechnungen und die hiernach gezeichnete Fig. 29.

Die Drossel-Abkühlungen für endliche, beliebig große Druckunterschiede, für die verschiedensten Gase im ganzen Gebiet bis zur Sättigungsgrenze, können aus der graphischen Tafel II entnommen werden. Die Ordinaten in dieser Tafel sind die reduzierten, d. h. mit der absoluten kritischen Temperatur dividierten Temperaturen $t = T/T_k$, die Abszissen die reduzierten Volumina $v = v/v_k$. Die schiefe von unten nach rechts oben durchlaufenden Kurven sind solche gleichen (reduzierten) Druckes $p = p/p_k$, dessen jeweiliger Wert den Kurven beige geschrieben ist. Die mehr wagrechten Kurven sind Drosselkurven. Geht man einer solchen Kurve entlang von oben

Temperatur - Volumen - Tafel
 nach van der Waals
 (mit Drosselkurven.)



nach unten, so geben ihre Schnittpunkte mit den Druckkurven an, wie tief bei der Drosselung der Druck gefallen ist und die Ordinaten-Änderung ist die Abkühlung Δt infolge dieser Drosselung, gemessen als reduzierte Temperatur. Für einen bestimmten Stoff mit bekannten kritischen Werten p_k , T_k wird die wirkliche Abkühlung

$$\Delta T = \Delta t \cdot T_k$$

und die zugehörige Druckänderung

$$\Delta p = \Delta p \cdot p_k,$$

wobei die Zeichen Δ endliche, beliebig große Änderungen bedeuten.

Diese Tafel soll also nicht nur für Luft, sondern auch z. B. für Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff gelten, allerdings mit der Maßgabe, daß eine zahlenmäßig genauere Übereinstimmung mit den voraussichtlichen wirklichen Werten der Drossel-Abkühlung nur in gewisser Entfernung vom Sättigungsgebiet zu erwarten ist. In der Sättigungsnähe wird jedoch wenigstens grundsätzlich der Charakter der Drosselkurven nach Tafel II richtig dargestellt, denn es ist ja eine Haupteigenschaft der zu Grunde liegenden van der Waals'schen Gleichung, daß sie das Gasgebiet in grundsätzlich richtiger Weise mit dem Sättigungsgebiet verbindet.

In Abschn. 13 wurde gezeigt, daß die aus der van der Waals'schen Gleichung berechenbaren Drosselkoeffizienten gut mit den Versuchswerten übereinstimmen. Für die sehr tiefen Temperaturen ermöglicht ein von Schröter veröffentlichter Versuch¹⁾ Lindes an einer der ersten Luftverflüssigungsmaschinen eine Prüfung, in wie weit die nach der Tafel II berechenbaren Abkühlungen mit den wahren übereinstimmen. Fig. 123 zeigt diesen Versuch. Die Ordinaten der beiden Kurven stellen gleichzeitige Temperaturen nach und vor der Drosselstelle dar; als Abszissen sind die Zeiten aufgetragen. Der Ordinaten-Unterschied zu irgend einer Zeit gibt daher die Abkühlung infolge der Drosselung an, abzüglich eines etwaigen Kälteverlustes durch Leitung und Strahlung im Sammelgefäß. Für die Abszisse 10,5 (10h30) ist die Temperatur vor der Drosselung -20° , nach der Drosselung -28° . Die Drücke sind zu 75 und 25 at angegeben. Für diese Drücke und $T_1 = 273 - 20$ folgt nun nach den neuesten Drosselkoeffizienten Gl. 6 aus Gl. 5

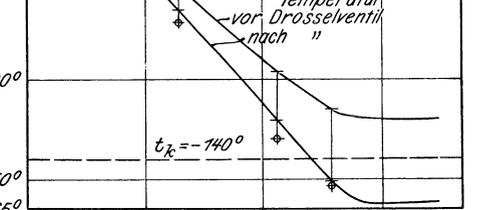


Fig. 123.

$\Delta T = 13,1^\circ$,

also erheblich mehr als 8° , wie nach dem Versuch; ein Zeichen dafür, daß die

¹⁾ Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1895.

Temperatur im Sammelgefäß durch Wärmemitteilung aus diesem beeinflusst, d. h. erhöht wird, was für die Beurteilung des Folgenden wesentlich ist.

In Tafel II sind nun die den Luftdrücken 75 und 25 at entsprechenden Kurven gleichen Druckes eingetragen; wegen $p_k = 40,4$ at ist für 75 at $p = 75/40,4 = 1,855$, für 25 at $p = 25/40,4 = 0,620$. Eine beliebige Drosselkurve schneide diese Druckkurven in A und B , dann ist der Ordinatenunterschied dieser Punkte die Abkühlung bei der Drosselung von 75 auf 25 at, ausgedrückt als reduzierte Temperatur Δt , in Wirklichkeit also $\Delta T = T_k \cdot \Delta t$, für Luft wegen $T_k = 133$

$$\Delta T = 133 \cdot \Delta t.$$

Im Punkte A ist die reduzierte Temperatur

$$t_1 = 1,650,$$

also die wahre Temperatur für Luft

$$T_1 = 133 \cdot 1,650 = 220^\circ \text{ abs.}$$

oder

$$t_1 = 220 - 273 = -53^\circ \text{ C.}$$

Im Versuch tritt diese Temperatur zwischen 1^h30 und 2^h auf, Fig. 123.

Nach der Tafel ist nun

$$\Delta t = 0,132,$$

also

$$\Delta T = 0,132 \cdot 133 = 17,5^\circ.$$

Im Versuch beträgt die Abkühlung nur 12° , also um $5,5^\circ$ weniger als nach der Tafel. Dies ist fast genau der Unterschied wie bei -20° . Die Berechnung nach der Tafel zeigt damit bei dieser Temperatur die gleiche Übereinstimmung, wie die Berechnung nach Gl. 6 bei -20° .

Die tiefer liegende Drosselkurve $A_1 B_1$ ergibt auf dem gleichen Wege eine Temperatur bei A_1 von $-97,2^\circ$ und eine Abkühlung bis B_1 um $\Delta t = 0,25$, also

$$\Delta T = 0,25 \cdot 133 = 33,2^\circ.$$

Der Versuch zeigt dagegen nur 25° , also um $8,2^\circ$ weniger; wieder im Sinne der Übereinstimmung mit der Rechnung, wenn durch Abkühlung $8,2^\circ$ verloren gehen.

Die noch tiefere Drosselkurve $A_2 B_2$, die gerade noch an der Sättigungsgrenze vorbeiführt, und der bei A_2 eine Temperatur von $-115,2^\circ$ entspricht, ergibt nach der Tafel $\Delta t = 0,28$, $\Delta T = 37,2$; der Versuch zeigt $36,5^\circ$, also fast ebenso viel. Hier ist zu beachten, daß um diese Zeit der Beharrungszustand in der Maschine nahezu erreicht war, so daß der geringere Temperaturverlust erklärlich wird.

Die Übereinstimmung zwischen diesem Versuch und der Rechnung könnte kaum besser sein und man kann daraus schließen, daß die nach der van der Waalsschen Gleichung berechnete Tafel II die Drosselabkühlung bei Luft bis in unmittelbare Nähe der Sättigung nicht nur qualitativ, sondern sogar quantitativ im wesentlichen richtig wiedergibt. Bezeichnend für die gute Übereinstimmung ist auch der Umstand, daß in der Tafel die Drosselkurve $A_2 B_2$ noch nicht ins Sättigungsgebiet eintritt, und an entsprechender Stelle im Versuch Fig. 123 der Beginn der Verflüssigung fast, aber noch nicht ganz erreicht ist.

Der tiefsten vor der Drosselung erreichten Temperatur von -120° entspricht in Tafel II Punkt A_3 . Die von da ausgehende Drosselkurve schneidet die Sättigungslinie; hier tritt die Verflüssigung ein, wie auch der Versuch zeigt. Die Fortsetzung der Drosselkurve im Sättigungsgebiet ist

nur schätzungsweise eingetragen; auf den erreichten Temperaturabfall ist sie ohne Einfluß. Die Endtemperatur muß die Sättigungstemperatur der Luft bei 25 at sein. Selbst diese letzte, konstant bleibende Abkühlung geht aus der Tafel noch annähernd hervor, obwohl sie zur Hälfte im Gebiet der sehr nassen Dämpfe liegt. Man erhält

$$\Delta t = 0,26, \Delta T = \text{rd. } 35^\circ,$$

wogegen der Versuch 41° ergibt.

b) Erreichung sehr tiefer Temperaturen durch wiederholte Drosselung. Die Regenerativ-Methode.

Durch einmalige Drosselung kann die Temperatur eines Gases auch bei Anwendung sehr großer Druckunterschiede nicht entfernt so tief erniedrigt werden, daß Sättigung erreicht würde. Tafel II zeigt, daß die Temperatur eines Gases nur etwa $1,2 T_k$ sein darf, wenn bei einem Druck gleich $3 p_k$ die Drosselkurve überhaupt die Sättigungslinie schneiden soll. Nun liegt für alle beständigen Gase die kritische Temperatur T_k sehr tief unter der gewöhnlichen Lufttemperatur, so daß die Temperaturen $T = 1,2 T_k$ für jedes dieser Gase tiefe Kältegrade sind.

Dem Regenerativ-Prinzip, nach dem es Linde gelungen ist, diese tiefen Temperaturen durch oft wiederholte Drosselung zu erreichen, liegt der Gedanke zugrunde, die bei jeder vorangehenden Drosselung erzielte Abkühlung für die folgende Drosselung nutzbar zu machen, so daß eine „Selbststeigerung“ der Abkühlung eintritt. Es sei Luft von 1 at und $t = 20^\circ \text{C}$ gegeben. Sie werde auf einen hohen Druck verdichtet, z. B. 100 at, und dann wieder gedrosselt auf 1 at. Man kann sich die Druckluftmenge in einem Druckspeicher A_1 denken, Fig. 124, in dem der Druck konstant auf 100 at erhalten wird; die gedrosselte Luft wird in ein zweites Gefäß A_2 geleitet, in dem in gleicher Weise der niedrige Druck aufrecht erhalten wird. Die übergeströmte Luftmenge besitzt nun im Gefäß A_2 die Temperatur $t_0 - \Delta_1 t$. Nun wird der Druckspeicher A_1 mit einer neuen, ebenso großen Druckluftmenge aufgeladen. Vor ihrem Eintritt wird aber diese Druckluft in wärmeleitende Verbindung mit der abgekühlten Niederdruckmenge gebracht. Dies kann so geschehen, daß der nach

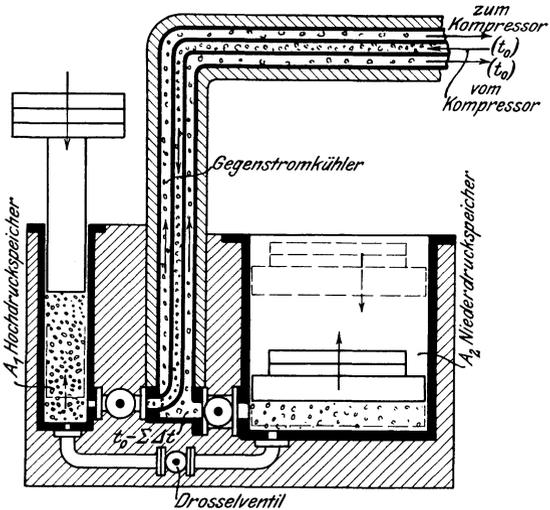


Fig. 124.

Öffnung eines Verschlusses niedergehende Belastungskolben von A_2 , die unter ihm befindliche abgekühlte Gasmenge durch eine Leitung hinausschiebt, in deren Innerem sich die engere Preßluftleitung befindet, wie Fig. 124 zeigt. Sind nun die beiden Strömungsrichtungen entgegengesetzt, so ist es bei hinreichender Länge der Röhren möglich, daß die beiden Gasmenge ihre Temperaturen fast vollständig austauschen, derart, daß die neue Preßluft nahezu mit der Temperatur $t_0 - \Delta_1 t$ in den Akkumulator A_1 einströmt und die Niederdruckluft am anderen Ende nahezu mit der ursprünglichen Temperatur t_0 der frischen Preßluft austritt. Würden die Gasmenge im Gleichstrom geführt, so würde sich zwar die Preßluft auch abkühlen, aber nur so tief, als der Mischungstemperatur der beiden Gasmenge entsprechen würde.

Da nun die neue Preßluftfüllung in A_1 die tiefere Temperatur $t_0 - \Delta_1 t$ besitzt, so nimmt sie nach ihrer Drosselung als Niederdruckluft die Temperatur $t_0 - \Delta_1 t - \Delta_2 t$ an. Läßt man diese unter dem Niederdruckkolben befindliche Luft wieder ausströmen, so gibt sie im Gegenstromkühler ihre Kälte an die neue Preßluft von der Temperatur t_0 ab, die also mit der Temperatur $t_0 - \Delta_1 t - \Delta_2 t$ in A_1 eintritt. Wird diese Preßluft wieder gedrosselt, so nimmt sie in A_2 die Temperatur an $t_0 - \Delta_1 t - \Delta_2 t - \Delta_3 t$. So kann der Vorgang beliebig oft wiederholt werden und man erhält beliebig tiefe Temperaturen, die nur dadurch begrenzt werden, daß das jeweilige Arbeitsgas in den Sättigungszustand eintritt.

Anstatt den Hochdruckspeicher jeweils bis zu einer bestimmten Grenze zu entleeren und den Niederdruckspeicher entsprechend zu füllen, kann man auch ohne Unterbrechungen arbeiten. Man führt Druckgas aus dem Kompressor in gleichförmigem Strome nach A_1 und läßt das entspannte Gas gleichförmig ausströmen. Je länger die Strömung andauert, um so tiefer sinkt die Temperatur in beiden Druckspeichern. Im Niederdruckspeicher ist sie stets um die jeweilige Drosselabkühlung niedriger als im Hochdruckspeicher. Das allmähliche Sinken beider Temperaturen mit der Zeit zeigt sehr anschaulich Fig. 123.

Zufuhr frischer Luft. Da die in der Vorrichtung zirkulierenden Gasmenge zwischen dem Ende des Gegenstromkühlers und der Drosselstelle immer kälter werden, so wird ihr Rauminhalt bei gleichem Druck kleiner und beide Kolben A_1 und A_2 müssen mit zunehmender Abkühlung niedersinken. In Wirklichkeit, wo die belasteten Kolben, die für unveränderlichen Druck sorgen, nicht vorhanden sind, muß der Druck durch Zufuhr neuer Druckgasmenge aufrecht erhalten werden und zwar nicht erst von dem Zeitpunkt an, wo die Verflüssigung beginnt. Dadurch erst werden die Druckspeicher, die Veranlassung zu Kälte- und Undichtigkeitsverlusten geben würden, entbehrlich.

Im Volumen-Temperatur-Diagramm wird der fortschreitende Abkühlungsvorgang nach Fig. 125 dargestellt. AB ist die iso-

thermische Verdichtung, die nach jeder Drosselung wiederholt wird. B_1 ist die erste Drosselung, durch welche die Temperatur um Δ_1 erniedrigt wird. Auf dem Weg durch den Gegenstromkühler erwärmt sich die Niederdruckluft wieder um Δ_1 , Strecke $1A$, während die Hochdruckluft um Δ_1' abgekühlt wird, Strecke BI . Δ_1' wird im allgemeinen etwas kleiner sein als Δ_1 , weil die spezifische Wärme bei dem hohen Druck größer ist als bei dem niedrigen und die Bedingung erfüllt sein muß

$$c_p \cdot \Delta_1 = c_{p0} \cdot \Delta_1'$$

Darauf folgt die zweite Drosselung I_2 , durch welche die Temperatur gegenüber I um Δ_2 erniedrigt wird. Die Niederdruckluft ist jetzt um $\Delta_1' + \Delta_2$ abgekühlt, erwärmt sich im Kühler auf die Anfangstemperatur der neuen Druckluft und kühlt diese um Δ_2' ab, wobei wegen

$$c_p (\Delta_1' + \Delta_2) = c_{p0} \cdot \Delta_2'$$

$$\Delta_2' = \frac{c_p}{c_{p0}} \cdot (\Delta_1' + \Delta_2) < \Delta_1' + \Delta_2.$$

Nun folgt die dritte Drosselung II_3 usw. Der Linienzug $EAABCD$ stellt den Vorgang in einer beliebigen Zwischenzeit dar. EA ist die Erwärmung der Niederdruckluft im Gegenstromkühler auf Anfangstemperatur, AB die darauffolgende Kompression, BC die Abkühlung der Hochdruckluft, CD die Drosselung.

Schließlich schneidet eine Drosselkurve, in Fig. 125 die Kurve VII, die Grenzkurve in der Nähe des kritischen Punktes und endet auf der Sättigungsgeraden, d. h. bei der zur Niederdruckspannung gehörigen Siedetemperatur, Punkt 8. Die Strecke $8F$ stellt in ihrem Verhältnis zu FG den Flüssigkeitsgehalt des feuchten Dampfes dar. Ein weiterer Kreislauf, wobei sich die Niederdruckluft auf der Strecke $8FDA$ unter Wiederverdampfung der Flüssigkeit erwärmt und die Hochdruckluft auf der Strecke $BVIII$ bis in die Nähe der Sättigungstemperatur abkühlt, endet mit der letzten Drosselung, Strecke $VIII_9$, im Punkte 9, wo fast reine Flüssigkeit vorliegt. Nun ist die Verflüssigung erreicht und der Vorgang auch zu Ende. Ein weiteres Sinken der Temperatur ist nicht möglich.

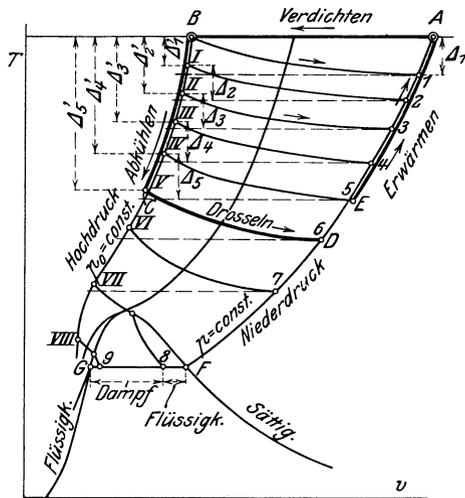


Fig. 125.

Mechanische Arbeit beim Anlauf. Der obigen Entwicklung liegt der Prozeß nach Fig. 124 zugrunde, wobei mit sinkender Temperatur keine neue Luft in die Vorrichtung eintritt, sondern immer die gleiche Luftmenge zirkuliert und ein Luftgewicht verflüssigt wird gleich dem zu Anfang im Hochdruckspeicher enthaltenen. Beträgt dieses Gewicht 1 kg, so ist die zur Herstellung von 1 kg flüssiger Luft aufgewendete mechanische Arbeit das sovielfache der einmaligen Kompressorarbeit für 1 kg gasförmige Luft, als Kreisläufe nötig waren, um die Verflüssigung zu erreichen; bei n Kreisläufen also

$$L = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_0}{p}.$$

Die bei einem Kreislauf aufgewendete Arbeit

$$RT \ln \frac{p_0}{p}$$

ist um so kleiner, je kleiner das Verhältnis p_0/p der Drücke ist. Die Zahl der Kreisläufe ist um so kleiner, je größer der Unterschied $p_0 - p$ der Drücke ist. Der gesamte Arbeitsaufwand L wird also um so kleiner, je kleiner bei angenommenem Druckunterschied das Druckverhältnis ist, wie Linde erkannt hat.

Hat man z. B. $p_0 - p = 100$ at, so wird mit $p = 1$, $p_0 = 101$, $p_0/p = 101$, $\log p_0/p \cong 2$. Wählt man dagegen $p = 25$ als untere Druckgrenze, so wird der obere Druck $p_0 = 125$, $p_0/p = 125/25 = 5$, $\log p_0/p \cong 0,7$. Der Arbeitsaufwand ist daher im letzteren Falle beiläufig nur $0,7/2 = 0,35$ mal so groß wie im ersten. Die neueren Lindeschen Maschinen arbeiten mit 200 at oberem, 16 at unterem Druck, also $p_0/p = 12,5$.

Der obere Druck p_0 muß übrigens auf alle Fälle größer als der kritische Druck sein, da Drosselkurven, die auf der Sättigungsgrenze entspringen, ins Überhitzungsgebiet laufen; ebenso Drosselkurven, die mit feuchtem Dampf beginnen (Abschn. 47, Fig. 85, Bd. I). Nur in Nähe des kritischen Punktes verlaufen die Drosselkurven, die vom Dampfzweig der Grenzkurve ausgehen, zunächst in Gebiete zunehmender Feuchtigkeit, wie z. B. aus der JS-Tafel für Wasserdampf hervorgeht (Anhang). Der untere Druck p muß selbstverständlich kleiner als der kritische sein.

In Wirklichkeit ist die Zahl der Kreisläufe bis zur Erreichung einer bestimmten Temperatur viel größer, als nach der obigen Berechnungsweise, die von Kälteverlusten absieht. Da die Metallmassen des Gegenstromkühlers auf alle Fälle ein vielfaches der darin zirkulierenden Gasmasse betragen, so geht von der Kälteleistung jedes Einzelkreislaufs ein großer Teil, im Anfang alles, an diese Massen über. Dadurch wird die „Anlaufzeit“ und die für den Anlauf nötige Arbeitsleistung gegenüber den idealen Beträgen vervielfacht.

e) Die Verflüssigung im Beharrungszustand der Lindeschen Maschine.

Nachdem beim Anlauf der Maschine der Zustand erreicht ist, wo die Verflüssigung eintritt, scheidet sich nach dem Durchgang durch das Drosselventil ein Teil der Massen als Flüssigkeit ab und

von der Sättigungsgrenze bis zum Frischluftzustand, Strecke HA ; in ihrem dampfförmigen Teil

$$(1 - y) \cdot c_{p_m} \cdot (T_0 - T);$$

im ganzen also

$$xyr + c_{p_m} \cdot (T_0 - T) \cdot (1 - y + xy).$$

Die Wärmemenge, die andererseits der dem Drosselventil zuströmenden Hochdruckluft von 1 kg im Gegenstromkühler entzogen werden muß, damit diese aus dem Zustand B Fig. 126 nach C gelangt, ist

$$c_{p_0 m} \cdot (T_0 - T_1),$$

mit $c_{p_0 m}$ als spez. Wärme beim oberen Druck p_0 zwischen den Temperaturen T_0 und T_1 . Beide Wärmemengen müssen bei vollkommener Wirkung des Gegenstromkühlers und Vermeidung von Wärmeverlusten gleich sein, also

$$xyr + c_{p_m} (T_0 - T) (1 - y + xy) = c_{p_0 m} (T_0 - T_1) \quad (1)$$

Der Wert von y ist hierin als Endzustand der Drosselung durch den Anfangszustand, d. h. den Druck und die Temperatur bei C und den Enddruck p bei F bestimmt. Nun tritt die Drosselkurve erst bei D in das Satttdampfgebiet ein. Wird die Lage dieses Punktes zunächst als bekannt angenommen, so gilt nach den Regeln Bd. I, Abschn. 47 über die Drosselung von Flüssigkeiten (falls D links vom kritischen Punkt liegt)

$$1 - y = \frac{q_1' - q}{r} + \frac{A(p_1' - p)}{r} \sigma$$

mit q_1' , und q als Flüssigkeitswärmen bei D und E , r als Verdampfungswärme beim unteren Druck p . Das zweite Glied spielt hierin immer eine untergeordnete Rolle; im ersten Glied setzen wir, um eine Lösung der Aufgabe zu ermöglichen

$$q_1' - q = c \cdot (T_1' - T)$$

mit c als mittlerer spez. Wärme der Flüssigkeit zwischen den Temperaturen T_1' und T . Dann wird

$$1 - y = \frac{c \cdot (T_1' - T)}{r} \quad \dots \dots \dots (2)$$

eine Beziehung, die ausdrückt, daß die zur Verdampfung der Menge $1 - y$ bei der Drosselung aufgewendete Wärme $r(1 - y)$ gleich der Abnahme der inneren Wärme der Flüssigkeit $c(T_1' - T_1)$ ist.

Nun wird die Temperatur T_1' im allgemeinen in der Nähe der kritischen Temperatur liegen und sich von dieser wenig unterscheiden. Setzt man daher $T_1' \cong T_k$, so überschätzt man $1 - y$, oder unterschätzt die gebildete Flüssigkeitsmenge y nur wenig. Unter dem

Vorbehalt, daß die Lösung die Annahme $T_1' = T_k$ annähernd bestätigen muß, setzen wir daher

$$1 - y = \frac{c \cdot (T_k - T)}{r} \quad \dots \dots \dots (2a)$$

Da hiernach y bekannt ist, nämlich

$$y = 1 - \frac{c(T_k - T)}{r} \quad \dots \dots \dots (2b)$$

so folgt aus Gl. 1 der Wert der unbekanntenen Temperatur T_1 vor dem Drosselventil

$$T_1 = T_0 - \frac{xyr}{c_{p_0,m}} - \frac{c_{pm}}{c_{p_0,m}} (T_0 - T) (1 - y + xy)$$

oder

$$T_1 - T = \left(1 - \frac{c_{pm}}{c_{p_0,m}}\right) (T_0 - T) + \frac{y}{c_{p_0,m}} \cdot [c_{pm} (T_0 - T) (1 - x) - xr] \quad (3)$$

Die zahlenmäßige Auswertung stellt bei der Unsicherheit der physikalischen Grundlagen, insbesondere der spezifischen Wärmen $c_{p_0,m}$ des Gases bei sehr hohen Drücken und der Flüssigkeit (c) nur eine Schätzung dar.

Wählt man als oberen Druck $p_0 = 75$, als unteren $p = 1$ at, $T_0 = 273$ abs. $= 0^\circ \text{C}$ als obere Temperatur, so ist die untere Temperatur $T = 82^\circ$ abs. und $r \cong 50$ (Nebenfigur Fig. 121). Ferner kann etwa $c_{pm} = 0,245$, $c_{p_0,m} = 0,4$, $c = 0,4$ gesetzt werden.

Dann folgt aus Gl. 2b mit $T_k = 133$

$$y = 1 - \frac{0,4 \cdot (133 - 82)}{50} \cong 0,6$$

und aus Gl. 3

$$T_1 - T = \left(1 - \frac{0,245}{0,4}\right) (273 - 82) + \frac{0,6}{0,4} \cdot [0,245 \cdot (273 - 82) (1 - x) - x \cdot 50]$$

$$T_1 - T = 74 + 1,5 (46,8 - 96,8 x) = 144,3 - 145,2 x.$$

Mit $x = 0$ (keine Wiederverdampfung) würde

$$T_1 - T = 144,3, \quad T_1 = 82 + 144,3 = 226,3 = -46,7^\circ.$$

Dies ist ein unmögliches Ergebnis, da hiermit die letzte Drosselkurve weit ins Gasgebiet fällt. Ohne Wiederverdampfung eines Teiles der gebildeten Flüssigkeit ist also ein Beharrungszustand mit Verflüssigung nicht möglich.

Je größer der wiederverdampfte Bruchteil x gewählt wird, um so tiefer rückt die Temperatur T_1 . Soll z. B. $T_1 = 1,15 T_k$ werden, wie bei der in Tafel II von A_3 ausgehenden Drosselkurve, so muß sein

$$1,15 \cdot 133 - 82 = 144,3 - 145,2 x$$

$$x = 0,5,$$

d. h. die Hälfte der nach der Drosselung vorhandenen Flüssigkeit muß wiederverdampft werden.

Mit $T_1 = 1,1 T_k$ tritt nach Taf. II die Drosselkurve durch den kritischen Punkt ins Sättigungsgebiet; dafür wird

$$x = 0,55.$$

Hiermit sind die Rechnungsgrundlagen insofern am besten erfüllt, als die Annahme $T_1' = T_k$ zutrifft und auch $y = 0,6$ einen möglichen Wert darstellt.

Man kann hiernach schließen, daß außer dem Dampf noch reichlich die Hälfte der Flüssigkeit durch den Gegenstromapparat zurückgeführt werden muß, wenn ein Beharrungszustand eintreten soll. Die gewonnene Flüssigkeit (von 1 at) wäre hiermit

$$y(1-x) = 0,6 \cdot 0,55 = 0,33$$

also rd. $\frac{1}{3}$ der in der gleichen Zeit vom Kompressor verarbeiteten, der Drosselstelle zuströmenden Druckluft, während $\frac{2}{3}$ durch den Gegenstromapparat zurückströmen.

Der **Arbeitsbedarf** im Beharrungszustand ist die Summe der Betriebsarbeiten beider Kompressoren (vgl. S. 281). Für 1 kg geförderter Luft beträgt die Arbeit des Hochdruckkompressors

$$RT_0 \cdot \ln \frac{p_0}{p},$$

die des Niederdruckkompressors

$$RT_0 \cdot \ln \frac{p}{p'}.$$

Da nun von jedem kg der durch den Hochdruckkompressor gehenden Luft $y(1-x)$ kg verflüssigt werden, so ist der Arbeitsaufwand in diesem Kompressor, gerechnet für 1 kg flüssige Luft

$$L_H = \frac{1}{y(1-x)} RT_0 \cdot \ln \frac{p_0}{p}.$$

Im Niederdruckkompressor wird nur so viel Luft verdichtet, als verflüssigt wird; also ist die Niederdruckarbeit für 1 kg flüssige Luft

$$L_N = RT_0 \cdot \ln \frac{p}{p'}.$$

Somit ist der gesamte Arbeitsbedarf für 1 kg flüssige Luft, Verluste nicht mitgerechnet,

$$L = L_H + L_N,$$

also in Cal.

$$AL = 2,303 ART_0 \left[\frac{1}{y(1-x)} \cdot \log \frac{p_0}{p} + \log \frac{p}{p'} \right] \dots (4)$$

oder in PS für 1 kg stündlich verflüssigte Luft

$$N = \frac{AL}{632} \dots (5)$$

Ist $p = p'$ und daher kein Niederdruckkompressor vorhanden, so wird $\log p/p' = 0$.

Im obigen Beispiel mit $p_0 = 75$, $p = p' = 1$ wird mit $y = 0,6$, $x = 0,55$, $T_0 = 273$

$$\begin{aligned} AL &= \frac{2,303 \cdot 29,27 \cdot 273}{427} \cdot \frac{1}{0,6 \cdot 0,45} \cdot \log 75 \\ &= 300 \text{ Cal. ,} \end{aligned}$$

oder

$$N = 0,48 \text{ PS.}$$

Das Hochdruckverfahren nach Linde. Die atmosphärische Luft oder andere Gase, die verflüssigt werden sollen, stehen in der Regel unter atmosphärischem Druck zur Verfügung. Dieser Druck bildet also die untere Druckgrenze des Vorgangs. Nun wurde schon auf S. 276 gezeigt, daß der Verflüssigungsvorgang günstiger, d. h. mit kleinerem Arbeitsverbrauch verläuft, wenn bei gegebenem Druckunterschied der Drosselung das Verhältnis der Drücke möglichst klein ist. Dies führt zu der Forderung, den eigentlichen Verflüssigungsvorgang bei höherem als atmosphärischem Druck vorzunehmen, wie

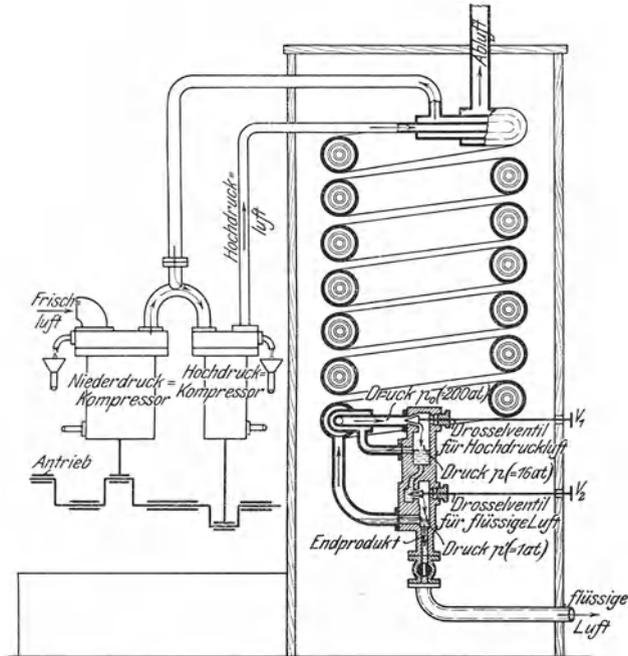


Fig. 127.

schon bei der ersten Lindeschen Maschine mit 75 at oberem und 25 at unterem Druck. Dann muß im Beharrungszustand eine Luftmenge gleich derjenigen, die verflüssigt wird, in gleicher Zeit von 1 auf 25 at verdichtet werden, wozu ein Kompressor, in Fig. 127 als Niederdruckkompressor bezeichnet, nötig ist. Ein zweiter Kompressor, der Hochdruckkompressor, hat nicht nur die zu verflüssigende Luftmenge von 25 auf 75 at zu verdichten, sondern außerdem die größere Luftmenge von 25 at, die aus dem Verflüssigungsraum durch den Gegenstromapparat zurückkehrt. Nun steht aber die flüssige Luft unter einem Druck gleich dem Förderdruck des Niederdruckkompressors und besitzt die Siedetemperatur für diesen Druck. Beim Ablassen an die Atmosphäre verdampft daher ein Teil

dieser flüssigen Luft wieder, wodurch der Gewinn an flüssigem Produkt um so mehr herabgesetzt wird, je höher sein Druck ursprünglich war.¹⁾ Nun führt Linde diesen Dampf, um seine Kälte nutzbar zu machen, in einer dritten Spirale durch den Gegenstromkühler zurück, wo sie sich bis zum Austritt annähernd auf Frischlufttemperatur erwärmt. Das Verfahren verläuft dann nach dem Schema der Fig. 127.

Der Hochdruckkompressor fördert Luft von 200 at durch das innerste Rohr des Gegenstromkühlers zum Drosselventil V_1 , durch das sie bis auf 16 at entspannt in den Raum zwischen den Ventilen V_1 und V_2 gelangt. Aus diesem Raum kehrt der bei der Drosselung durch V_1 nicht verflüssigte Teil der Hochdruckluft und ein Teil der Flüssigkeit durch das mittlere Rohr des Gegenstromkühlers zum Saugstutzen des Hochdruckkompressors zurück. Der Niederdruckkompressor fördert so viel Luft aus der Atmosphäre mit 16 at zum Saugstutzen des Hochdruckkompressors, als aus dem Verflüssigungsraum nicht wieder zurückkehrt, so daß der Hochdruckkompressor im Beharrungszustand immer die gleiche Luftmenge fördert. Die nicht zurückkehrende flüssige Luft wird durch das Drosselventil V_2 auf atmosphärischen Druck entspannt und, soweit sie dabei nicht verdampft, einem Sammelgefäß oder ihrem sonstigen Verwendungszweck zugeführt. Der dampfförmige Teil dagegen fließt durch das äußere Rohr des Gegenstromkühlers zurück und tritt am Ende desselben ins Freie aus.

Bemerkung. Über den wirklichen Arbeitsverbrauch von Luftverflüssigungsmaschinen werden von C. Linde folgende Angaben gemacht (Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1900, S. 69): In den kleinsten Vorrichtungen kann nahezu 1 kg flüssige Luft mit 3 PS-Stunden gewonnen werden. Eine große Verflüssigungsmaschine für 50 kg stündl. Luft brauchte nicht ganz 2 PS-Stunden für 1 kg. Von der weiteren Vervollkommnung könne erwartet werden, daß der Arbeitsverbrauch auf 1,5 PS-Stunden herabsinke. Es erscheine nicht unmöglich, ihn bis auf 1 PS herabzumindern. Nach R. Linde (Z. f. Kälteindustrie 1911, S. 132) ist zur Herstellung von 1 l flüssiger Luft bei Temperaturen bis -193° mindestens 1 PS-Stunde nötig.

In unserem oben berechneten Beispiel, dessen Druckverhältnisse erheblich ungünstiger liegen als bei den neuen Lindeschen Maschinen, ergaben sich 0,48 PS-Stunden für 1 kg, ohne alle Kälteverluste. Das Hochdruckverfahren würde auf einen noch kleineren Wert führen. Darnach würden die Lindeschen Maschinen ein Güteverhältnis bis höchstens 40 v. H. erreichen.

Nach Ewing, Die mechanische Kälteerzeugung, S. 163, sollen die Claudeschen Maschinen einen Arbeitsbedarf von 1,5 bis 1,2 PS-Stunden für 1 l flüssige Luft besitzen, also ungefähr so viel wie die neuen Lindeschen Maschinen. In unserem Beispiel Abschn. 54 ergab sich für das Claudesche Verfahren ein verlustfreier Arbeitsbedarf von 0,4 PS-Stunden, so daß der Gütegrad der Maschine höchstens 33 v. H. erreichen würde. Diese Zahlen müssen aber unter allem Vorbehalt betrachtet werden, da weder die genaueren Verhältnisse bei den Verbrauchsversuchen bekannt, noch auch die physikalischen Grundzahlen der Rechnung sicher genug sind.

¹⁾ Vgl. dieselbe Erscheinung bei dem Verfahren nach Claude, S. 262.

56. Der Kraftgas-Prozeß.

Der thermochemische Wirkungsgrad des Kohlegenerators kann wesentlich verbessert werden, wenn man der Betriebsluft Wasserdampf beimischt. An Stelle des Luftgases (Beisp. 3, Abschn. 21) erhält man dann ein Gas, das neben CO noch freien Wasserstoff H_2 enthält (Mischgas, Kraftgas). Bei der Bildung von H_2 , die nach der Reaktion erfolgt ¹⁾



und mit Wärmeverbrauch verbunden ist, wird ein Teil der Verbrennungswärme der Kohle, die bei der Kohlenoxydbildung frei wird,

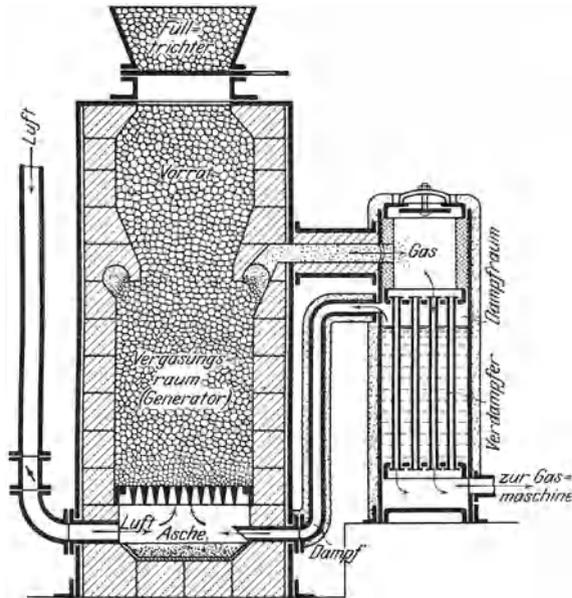
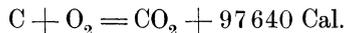


Fig. 128.

wieder chemisch gebunden. Das Kraftgas enthält daher, bei richtigem Betrieb des Generators, mehr chemisch gebundene Energie und weniger freie Wärme (Hitze) als das Luftgas. Der Vorgang ist also folgender, Fig. 128: Unmittelbar über dem Rost verbrennt Kohle vollständig zu Kohlensäure gemäß

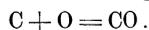


Durch die glühende Kohlensäure wird auch die weiter oben liegende

¹⁾ Nach Ferd. Fischer, Kraftgas, S. 61, ist die ebenfalls denkbare Reaktion



ebenso häufig, wie die unmittelbare Bildung von CO nach



Kohle zum Glühen gebracht, und nun reagiert die Kohlensäure mit der glühenden Kohle gemäß



Aber auch der Wasserdampf reagiert zu gleicher Zeit mit der Kohle gemäß



Die dabei gebildete CO_2 kann wieder mit C Kohlenoxyd bilden, während der Wasserstoff frei bleibt. In Wirklichkeit enthält das Kraftgas immer auch CO_2 und Wasserdampf, sowie geringe Mengen CH_4 .

Die Grenzen für die räumliche Zusammensetzung des trockenen Generatorgases nach dem Schema

$$v(CO) + v(H_2) + v(CO_2) + v(N_2) = 1 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

folgen aus den Betriebsbedingungen des Generators:

1. Der Generator werde mit wasserstofffreier Kohle, atmosphärischer Luft und Wasserdampf betrieben.

2. Der Betrieb soll ein ununterbrochener sein. Dies ist nur möglich, wenn das Endprodukt an chemischer Energie und freier Wärme zusammen nicht mehr enthält, als die chemische Energie des verbrauchten Brennstoffs beträgt. Im anderen Falle wird der Generator allmählich kalt und müßte immer wieder neu angeblasen werden (wie der Wassergasgenerator). Der thermochemische Wirkungsgrad muß also kleiner als 1 sein.

3. Der Wasserdampf für den Generatorbetrieb wird mittels der im Generatorgas enthaltenen Abhitze aus Wasser von ca. 10^0 erzeugt.

Die 1. Bedingung ergibt nun für die Zusammensetzung folgendes.

Der Wasserstoffgehalt des Gases stammt vollständig aus zersetztem Wasserdampf. Da gemäß



zu 1 cbm Wasserstoff 1 cbm Wasserdampf nötig ist, so ist der Wasserverbrauch für 1 cbm Generatorgas

$$v(H_2) \text{ cbm Wasserdampf}$$

oder

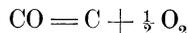
$$\frac{18}{22,4} \cdot v(H_2) \text{ kg} \quad , \quad .$$

Aus 1 cbm zersetztem Wasserdampf wird außer dem Wasserstoff noch $\frac{1}{2}$ cbm Sauerstoff frei. Zu $v(H_2)$ cbm Wasserstoff gehören daher

$$\frac{1}{2} v(H_2) \text{ cbm Sauerstoff,}$$

der nicht von der Luft geliefert zu werden braucht.

Der gesamte Sauerstoffbedarf des Prozesses ist der im CO und CO_2 des Gases enthaltene Sauerstoff. Gemäß



sind in jedem cbm CO enthalten $\frac{1}{2}$ cbm Sauerstoff und gemäß

$$\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2$$
 in jedem cbm CO₂ 1 cbm Sauerstoff. Daher enthält 1 cbm Kraftgas

$$\frac{1}{2} v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2) \text{ cbm Sauerstoff (gebunden).}$$

Von der Betriebsluft des Generators braucht nicht diese ganze Menge Sauerstoff geliefert zu werden, sondern weniger um den vom Wasserdampf gelieferten Anteil $\frac{1}{2} v(\text{H}_2)$ cbm. Also muß die Betriebsluft an Sauerstoff enthalten

$$\frac{1}{2} v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2) - \frac{1}{2} v(\text{H}_2) \text{ cbm,}$$

und die für 1 cbm Generatorgas verbrauchte Luftmenge ist daher

$$\frac{100}{21} \cdot \left[\frac{1}{2} v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2) - \frac{1}{2} v(\text{H}_2) \right] \text{ cbm.}$$

Mit dieser Luftmenge gelangen an Stickstoff in den Generator

$$v(\text{N}_2) = \frac{79}{21} \left[\frac{1}{2} v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2) - \frac{1}{2} v(\text{H}_2) \right] \text{ cbm.}$$

Setzt man diesen Wert in Gl. 1 ein, so wird

$$v(\text{CO}) + v(\text{H}_2) + v(\text{CO}_2) + \frac{79}{21} \left[\frac{1}{2} v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2) - \frac{1}{2} v(\text{H}_2) \right] = 1,$$

oder

$$v(\text{CO}) - 0,306 \cdot v(\text{H}_2) + 1,653 v(\text{CO}_2) = 0,347 \quad (2)$$

Mit $v(\text{H}_2) = 0$, wie beim Luftgas, und $v(\text{CO}_2) = 0$, wird $v(\text{CO}) = 0,347$ wie im kohlenstofffreien Luftgas. Beim Kraftgas schwanken die Werte von $v(\text{CO})$ und $v(\text{H}_2)$ je nach der Menge des zugesetzten Wasserdampfs. Enthält jedoch der Brennstoff selbst keinen Wasserstoff, so müssen die Gasanalysen der Bedingung Gl. 2 entsprechen.

Für das Durchschnittsgeneratorgas, Bd. I, Abschn. 8 (aus Koks) wird z. B.

$$0,276 - 0,306 \cdot 0,07 + 1,653 \cdot 0,048 = 0,334,$$

statt 0,347, also in guter Übereinstimmung mit Gl. 2.

Enthält jedoch der Brennstoff selbst Wasserstoff, so stimmt Gl. 2 nicht mehr. Für die drei Generatorgase aus Anthrazit, Braunkohlenbriketts und Torf (an gleicher Stelle) wird z. B. die linke Seite von Gl. 2 statt 0,347 gleich 0,255, 0,266 und 0,300, also kleiner als bei wasserstofffreier Kohle. — Der Methan-gehalt des wirklichen Generatorgases stammt wohl zumeist aus dem ursprünglichen Wasserstoffgehalt der Kohle, ist also als Destillationsprodukt zu betrachten. Ein anderer Teil dieses Wasserstoffs wird jedoch als freier Wasserstoff im Gas erscheinen und ist dann von $v(\text{H}_2)$ zu subtrahieren, wenn man, wie eingangs, auf den Wasserzusatz des Prozesses schließen will. Der letztere fällt dann kleiner aus. In Gl. 2 erscheint in diesem Falle also $v(\text{H}_2)$, das den Sauerstoffanteil des Wasserdampfs ausdrückt, zu groß, somit die linke Seite zu klein, d. h. kleiner als 0,347.

Um die zweite obige Bedingung auszudrücken, ist der Heizwert des Kraftgases und die Verbrennungswärme des in ihm enthaltenen Kohlenstoffs zu ermitteln. Ihr Verhältnis, der thermo-

chemische Wirkungsgrad η_{ch} des Generatorprozesses, muß kleiner als 1 sein.

Nun enthalten $v(\text{CO})$ cbm Kohlenoxyd in 1 cbm Kraftgas $\frac{68000}{22,4} \cdot v(\text{CO})$ Cal. und $v(\text{H}_2)$ cbm Wasserstoff $\frac{68200}{22,4} \cdot v(\text{H}_2)$ Cal. Somit ist der obere Heizwert von 1 cbm Kraftgas (ohne Methan)

$$\xi_{gas} = \frac{1}{22,4} \cdot [68000 \cdot v(\text{CO}) + 68200 \cdot v(\text{H}_2)] \text{ Cal.}$$

Ferner sind an Kohlenstoff enthalten in 1 Mol CO = 22,4 cbm 12 kg C, also in $v(\text{CO})$ cbm

$$\frac{12}{22,4} \cdot v(\text{CO}) \text{ kg C.}$$

Ebenso in $v(\text{CO}_2)$ cbm Kohlensäure

$$\frac{12}{22,4} \cdot v(\text{CO}_2) \text{ kg C.}$$

Im ganzen enthält 1 cbm Kraftgas also an Kohlenstoff

$$\frac{12}{22,4} \cdot [v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)] \text{ kg}$$

mit einer Verbrennungswärme von

$$\xi' = \frac{12}{22,4} \cdot [v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)] \cdot \frac{97640}{12} \text{ Cal.}$$

Man erhält mit diesen Werten $\eta_{ch} = \xi_{gas} / \xi'$

$$\eta_{ch} = \frac{68000 v(\text{CO}) + 68200 v(\text{H}_2)}{97640 \cdot [v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)]}$$

oder

$$\eta_{ch} = 0,697 \cdot \frac{v(\text{CO}) + 1,003 v(\text{H}_2)}{v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)} < 1 \quad \dots \quad (3)$$

Mit $v(\text{H}_2) = 0$, also Luftgas, und $v(\text{CO}_2) = 0$, geht η_{ch} in den bei Luftgas ohne CO_2 -Gehalt ermittelten Wert 0,7 über.

Gl. 3 zeigt ferner, daß ein Wasserstoffgehalt des Gases bei gleichem CO_2 -Gehalt den thermochemischen Wirkungsgrad unter allen Umständen über den des Luftgasprozesses erhöht. Dies rechtfertigt die Einführung des Wasserdampfs in den Generator.

Für das erwähnte Durchschnittsgas aus Koks mit

$$v(\text{CO}) = 0,276, \quad v(\text{H}_2) = 0,070, \quad v(\text{CO}_2) = 0,048$$

wird z. B.

$$\eta_{ch} = 0,745.$$

Für die drei anderen Gase, aus Anthrazit, Briketts und Torf, wird dagegen

$$\eta_{ch} = 0,916 \text{ bzw. } [1,08] \text{ bzw. } 0,92.$$

Diese Werte sind allerdings sämtlich beeinflußt durch den Wasserstoffgehalt des Brennstoffs, wie schon oben erwähnt.

Berücksichtigt man diesen und den Methangehalt des Gases, so wird der Heizwert des Gases um

$$\frac{213800}{22,4} \cdot v(\text{CH}_4) \text{ Cal./cbm}$$

größer, während sich der Heizwert des zugrunde liegenden Brennstoffs wie folgt ergibt.

Es seien $g(\text{C})$ und $g(\text{H})$ die Gewichtsanteile von C und H in 1 kg Brennstoff. Dann steht auch der in 1 cbm Kraftgas enthaltene, aus dem Brennstoff selbst stammende Wasserstoff zum Kohlenstoff im Verhältnis $g(\text{H}_2)/g(\text{C})$. Sein Gewicht in 1 cbm Gas beträgt daher

$$\frac{12}{22,4} \cdot [v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)] \frac{g(\text{H})}{g(\text{C})}$$

und sein Heizwert

$$\frac{12}{22,4} \cdot [v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)] \frac{g(\text{H})}{g(\text{C})} \cdot \frac{68200}{2} \text{ Cal.}$$

Dadurch ändert sich der Ausdruck für η_{ch} vor Gl. 3 im Zähler um $213800 v(\text{CH}_4)$

im Nenner um $34100 \frac{g(\text{H}_2)}{g(\text{C})} \cdot [v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)]$.

Man erhält somit

$$\eta_{ch} = 0,697 \frac{v(\text{CO}) + 1,003 \cdot v(\text{H}_2) + 3,14 \cdot v(\text{CH}_4)}{[v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)] \left(1 + 4,2 \cdot \frac{g(\text{H}_2)}{g(\text{C})}\right)} \quad (3a)$$

Hierin ist $g(\text{H}_2)/g(\text{C})$ für Anthrazit ungefähr $3,2/92 = 0,035$, für Braunkohle 0,07, für Torf 0,09; für Koks nur etwa 0,008. Mit diesen Werten würde z. B. für das Kraftgas aus Braunkohlenbriketts (Bd. I, Abschn. 8) mit

$$v(\text{CO}) = 0,171, \quad v(\text{H}_2) = 0,259, \quad v(\text{CH}_4) = 0,021, \quad v(\text{CO}_2) = 0,105$$

$\eta_{ch} = 0,97$, was immer noch sehr hoch erscheint. Bei Braunkohle kann jedoch $g(\text{H}_2)/g(\text{C})$ bis rd. 0,1 steigen. Damit würde $\eta_{ch} = 0,88$, was wohl möglich ist.

Aus der dritten Bedingung gehen folgende Beziehungen hervor.

Von der Abhitze des Kraftgases mögen η' Bruchteile zur Wasserverdampfung Verwendung finden. Die Abhitze von 1 cbm Generatorgas beträgt selbst $(1 - \eta_{ch})$ Bruchteile der Verbrennungswärme des auf 1 cbm Gas verbrauchten Brennstoffs. Ist dieser frei von Wasserstoff, so ist diese Verbrennungswärme, wie oben berechnet,

$$\frac{97640}{22,4} \cdot [v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)] \text{ Cal./cbm,}$$

und die Abhitze daher

$$(1 - \eta_{ch}) \cdot \frac{97640}{22,4} \cdot [v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)].$$

Die Wassermenge auf 1 cbm Kraftgas beträgt

$$\frac{18}{22,4} v(\text{H}_2) \text{ kg,}$$

bei wasserstofffreiem Brennstoff (andernfalls weniger). Für jedes kg Wasser können rd. 620 Cal. zur Erwärmung und Verdampfung gerechnet werden. Man hat daher die Beziehung

$$\eta'(1 - \eta_{ch}) \cdot \frac{97640}{22,4} [v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)] = 620 \cdot \frac{18}{22,4} \cdot v(\text{H}_2),$$

oder

$$v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2) = 0,114 \cdot \frac{v(\text{H}_2)}{\eta'(1 - \eta_{ch})} \quad \dots \quad (4)$$

Die auf 1 kg Brennstoff verbrauchte Wassermenge ergibt sich als Verhältnis des auf 1 cbm Gas verbrauchten Wassers zu dem auf diese Gasmenge verbrauchten Brennstoffgewicht, also nach den früheren Ausdrücken dafür

$$\begin{aligned} \frac{\text{Wasser}}{\text{Kohle}} = q &= \frac{\frac{18}{22,4} \cdot v(\text{H}_2)}{\frac{12}{22,4} \cdot [v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)]} \\ &= 1,5 \cdot \frac{v(\text{H}_2)}{v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)} \text{ kg/kg} \quad \dots \quad (5) \end{aligned}$$

Mit Gl. 5 ergibt Gl. 4

$$\eta'(1 - \eta_{ch}) = \frac{0,144}{1,5} \cdot q,$$

oder

$$\eta' = 0,076 \frac{q}{1 - \eta_{ch}} \quad \dots \quad (6)$$

Nach Gl. 6 ist η' durch q (oder umgekehrt) bestimmbar. Wäre z. B. $q = 1$, d. h. 1 kg Wasser auf 1 kg Kohlenstoff und $\eta_{ch} = 0,85$, so wäre

$$\eta' = \frac{0,076}{0,15} = 0,51,$$

d. h. 51 v. H. der Abhitze wären auf Wasserverdampfung zu verwenden und würden dafür hinreichen. q ist dadurch begrenzt, daß bei angenommenem η_{ch} der Wert η' noch < 1 sein muß und zwar erheblich kleiner, wenn nicht ein Verdampfer mit großer Heizfläche vorgesehen ist. Wird z. B. der hohle Deckel des Generators als Verdampfungsgefäß verwendet, so wird schwerlich $\eta' > 0,25$ sein. Dafür wäre z. B. bei $\eta_{ch} = 0,85$

$$q = \frac{0,25 \cdot 0,15}{0,076} \cong 0,5.$$

Für das mehrfach erwähnte Gas aus Koks wäre z. B. die Wassermenge

$$q = 1,5 \frac{v(\text{H}_2)}{v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)} = 1,5 \frac{0,07}{0,276 + 0,048} = \underline{0,33} \text{ kg/kg}$$

und wegen $\eta_{ch} = 0,745$

$$\eta' = \frac{0,076 \cdot 0,33}{0,255} \cong 0,10,$$

also recht klein.

Verbindung der drei Betriebsbedingungen. Grenzen der Zusammensetzung des Kraftgases.

Als Ausdruck der drei grundlegenden Betriebsbedingungen ergaben sich die Gleichungen

$$v(\text{CO}) - 0,306 \cdot v(\text{H}_2) + 1,653 \cdot v(\text{CO}_2) = 0,347 \quad . \quad (\text{I})$$

$$\eta_{ch} = 0,697 \frac{v(\text{CO}) + v(\text{H}_2)^1}{v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2)} \quad . \quad . \quad . \quad (\text{II})$$

$$v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2) = 0,114 \frac{v(\text{H}_2)}{\eta'(1 - \eta_{ch})} \quad . \quad . \quad . \quad (\text{III})$$

Darin sind unbekannte Größen: $v(\text{CO})$, $v(\text{CO}_2)$, $v(\text{H}_2)$. Als gegeben können, in gewissen Grenzen, der thermochemische Wirkungsgrad η_{ch} und derjenige der Abhitzeverwertung η' betrachtet werden.

Die drei Gleichungen ermöglichen nun, die Zusammensetzung des Kraftgases in Abhängigkeit von η_{ch} und η' zu ermitteln.

Mit Gl. III wird aus Gl. II

$$\eta_{ch} = 0,697 \frac{v(\text{CO}) + v(\text{H}_2)}{0,114 \cdot v(\text{H}_2)} \cdot \eta' \cdot (1 - \eta_{ch}),$$

daher

$$\frac{v(\text{CO})}{v(\text{H}_2)} = 0,164 \frac{\eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})} - 1 \quad . \quad . \quad . \quad (\text{IV})$$

Nach Gl. III ist weiter

$$\frac{v(\text{CO}_2)}{v(\text{H}_2)} = \frac{0,114}{\eta'(1 - \eta_{ch})} - \frac{v(\text{CO})}{v(\text{H}_2)},$$

also mit Gl. IV

$$= \frac{0,114}{\eta'(1 - \eta_{ch})} - 0,164 \frac{\eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})} + 1,$$

oder

$$\frac{v(\text{CO}_2)}{v(\text{H}_2)} = \frac{0,114 - 0,164 \eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})} + 1 \quad . \quad . \quad . \quad (\text{V})$$

Mit Gl. IV und V folgt nun aus I

$$v(\text{H}_2) = \frac{1}{1 + \frac{0,545 - 0,309 \eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})}} \quad . \quad . \quad . \quad (\text{VI})$$

Mit diesem Wert sind auch nach Gl. IV und V $v(\text{CO})$ und $v(\text{CO}_2)$ bestimmt. Es wird

$$v(\text{CO}) = \left[0,164 \frac{\eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})} - 1 \right] \cdot v(\text{H}_2) \quad . \quad . \quad . \quad (\text{IVa})$$

$$v(\text{CO}_2) = \left[\frac{0,114 - 0,164 \eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})} + 1 \right] \cdot v(\text{H}_2) \quad . \quad . \quad (\text{Va})$$

¹⁾ Der Faktor 1,003 bei $v(\text{H}_2)$ wird gleich 1 gesetzt.

Für den Wasserstoffgehalt ergibt nun Gl. VI bei allen möglichen Werten von η_{ch} und η' positive Werte, ebenso Gl. IVa für das Kohlenoxyd bei den in Betracht kommenden Werten von η_{ch} und η' . Dagegen kann sich $v(\text{CO}_2)$ nach Gl. Va auch negativ ergeben. In Wirklichkeit kann es äußersten Falles null sein. Damit folgt aus Gl. Va die Grenzbedingung

$$\frac{0,114 - 0,164 \eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})} + 1 \geq 0,$$

daher

$$\eta_{ch} \leq \frac{\eta' + 0,114}{\eta' + 0,164} \quad (\text{VII})$$

Hiernach gehört zu jedem Werte von η' ein nicht überschreitbarer Wert von η_{ch} . In Fig. 129 sind diese Größtwerte des thermochemischen Wirkungsgrades als Ordinaten zu den Wirkungs-

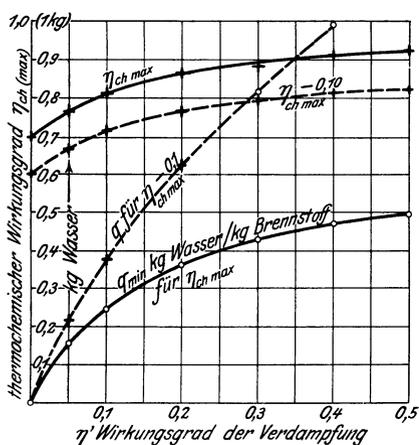


Fig. 129.

graden η' der Wasserverdampfung als Abszissen aufgetragen. Je höher die letzteren, desto höher liegen auch die Höchstwerte von η_{ch} .

Nach Gl. 6 wird ferner die Wassermenge für 1 kg Brennstoff

$$q = 13,16 \cdot \eta'(1 - \eta_{ch}).$$

Bei gegebenem Ausnutzungsgrad η' der Abhitze wird daher q um so kleiner, je größer η_{ch} ist, also am kleinsten für die in Fig. 129 aufgetragenen Werte von $\eta_{ch \max}$ nach Gl. VII. Fig. 129 enthält auch die Werte von q_{\min} als Ordinaten, die 0,5 kg (bis $\eta' = 0,5$) nicht übersteigen.

Zusammensetzung und Heizwert des Gases.

a) Für den jeweils größtmöglichen thermochemischen Wirkungsgrad η_{ch} (kohlenstoffsaurefreies Gas).

In Fig. 130 sind als Abszissen wie in Fig. 129 die Abhitze-Wirkungsgrade η' aufgetragen, als Ordinaten die Werte von $v(\text{CO})$ und $v(\text{CO}) + v(\text{H}_2)$ nach Gl. IVa und VI in Verbindung mit VII (ausgezogen).

Der Kohlenoxydgehalt verändert sich von 34,8 v. H. bis nur etwa 39 v. H., wenn η' von 0 (Luftgas) bis 0,60 wächst. Wesentlich mehr ändert sich $v(\text{H}_2)$ und zwar von 6,0 v. H. bei $\eta' = 0,1$ bis 13,2 v. H. bei $\eta' = 0,6$. Die Summe der brennbaren Bestandteile erreicht bei $\eta' = 0,6$ den Betrag von rd. 52 unter 100 Raumeinheiten.

Der Heizwert (obere Kurve Fig. 130) steigt von 1058 Cal/cbm bei Luftgas bis rd. 1600 Cal bei $\eta' = 0,6$ stetig an.

b) Für einen um 0,1 geringeren thermochemischen Wirkungsgrad als $\eta_{ch\ max}$. In Fig. 129 ist die für η_{ch} angenommene Kurve gestrichelt eingetragen; der kleinste Wert von η_{ch} mit rd. 0,6, der größte mit rd. 0,82.

In Fig. 130 sind als Ordinaten zu η' als Abszissen die Werte von $v(\text{CO})$, $v(\text{CO}) + v(\text{H}_2)$ und, da das Gas jetzt nach Gl. Va auch Kohlensäure enthält, von $v(\text{CO}) + v(\text{H}_2) + v(\text{CO}_2)$ aufgetragen. $v(\text{CO})$ nimmt von Anfang bis Ende ab, $v(\text{H}_2)$ dagegen zu. Bei $\eta' = 0,6$ hat das Gas nur noch rd. 10 v. H. Kohlenoxyd, dagegen rd. 26 v. H. Wasserstoff. Der CO_2 -Gehalt wächst bis auf rd. 20 v. H. an.

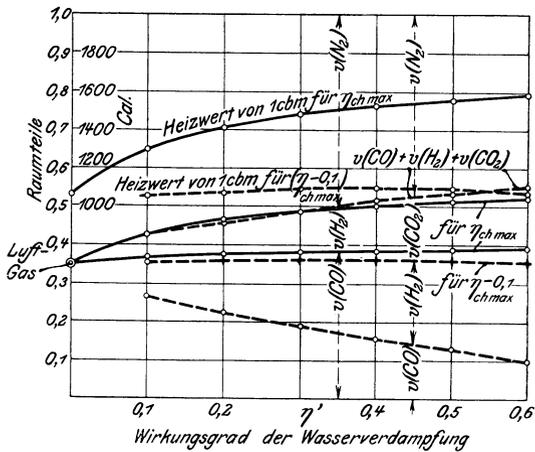


Fig. 130.

Der Heizwert steigt zunächst, um dann wieder abzunehmen. Im ganzen ändert er sich wenig; er unterscheidet sich nur unbedeutend von dem des Luftgases.

Die Wassermengen q für 1 kg Kohle in beiden Fällen zeigt Fig. 129. Für $\eta_{ch\ max}$ steigt q bis etwa 0,5 kg, für die kleineren Wirkungsgrade bis über 1 kg.

Die praktisch erzielten Ergebnisse dürften etwa zwischen den Fällen a) und b) liegen.

Bemerkung. Die vorstehenden Rechnungen haben zur selbstverständlichen Voraussetzung, daß die bezüglichen chemischen Reaktionen unter den Bedingungen des Generatorbetriebs überhaupt auftreten. Sie setzen mit anderen Worten den Generatorbetrieb als möglich und gegeben voraus und regeln nur die stöchiometrischen und Energieverhältnisse des Vorgangs¹⁾.

Verbrennungs-Vorgänge.

57. Die Entzündungs-Temperatur.

Die gewöhnliche, rasch verlaufende Verbrennung der brennbaren Gase, Flüssigkeiten und festen Körper mit Luft oder Sauerstoff muß, wie bekannt, durch Erhitzung dieser Körper eingeleitet

¹⁾ Bez. der chemischen Gleichgewichtsverhältnisse im Generatorbetrieb vgl. z. B. die sehr eingehenden experimentellen Untersuchungen von K. Neumann, Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1913, Nr. 8 u. 9.

werden. Die niedrigste Temperatur, die eben noch genügt, um die lebhafte Verbrennung herbeizuführen, heißt Entzündungstemperatur¹⁾.

Es ist seit Davy (1816) bekannt, daß eine sehr langsame, aber stetig fortschreitende Verbrennung in Gas-Sauerstoffgemischen auch schon unterhalb der Entzündungstemperatur auftritt, jedoch ohne Lichterscheinungen. Ferner ist bekannt, daß die Gegenwart fester Körper diesen Vorgang erheblich beschleunigen kann (katalytische Wirkung) und daß hierbei infolge der rascheren Wärmeentwicklung auch die lebhafte Verbrennung schon mit (anfänglich) tieferen Temperaturen als gewöhnlich hervorgerufen werden kann. Es ist leicht zu erkennen, welche Fehlerquellen sich hieraus für Versuche über die eigentliche Entzündungstemperatur ergeben können.

Die Frage nach der Entzündungstemperatur von Gemischen aus brennbaren Gasen und Luft oder Sauerstoff ist zuerst von Mallard und Le Chatelier entschieden worden²⁾, und zwar für Wasserstoff (H_2), Kohlenoxyd (CO) und Methan (CH_4 , Grubengas, Sumpfgas).

Die Methode der Untersuchung bestand darin, daß das brennbare Gemisch sehr rasch in ein kleines zylindrisches Porzellangefäß mit kapillarem Zuführungsrohr eingeführt wurde, das luftleer gemacht war und sich in einem Ofen mit gleichbleibender Temperatur befand. (Versuche mit der Durchleitung durch glühende Röhren ergaben unsichere Resultate.) Dabei entzündete sich das Gemisch oder es blieb unverbrannt; der wahrscheinlichste Wert der Entzündungstemperatur wurde durch öftere Wiederholung des Versuchs mit höheren und tieferen Temperaturen gefunden.

Ähnliche Versuche sind später auch von anderen Seiten ausgeführt worden, ohne wesentlich andere oder bessere Ergebnisse zu zeitigen.

Eine davon sehr verschiedene Methode wandte neuerdings G. Falk³⁾ an. Die Gasgemische wurden in einem Stahlzylinder sehr rasch so hoch verdichtet, daß sie sich infolge der Temperatursteigerung durch adiabatische Verdichtung entzündeten. Fig. 131 zeigt die Versuchsanordnung. Nachdem das Gas durch eine seitliche Öffnung in den Zylinder gebracht war, wurde der Kolben bis unter die Öffnung vorgeschoben. Die Verdichtung geschah durch schwere Gewichte, die aus einer gewissen Höhe frei auf das Ende der Kolbenstange herabfielen. Das kleinste erreichte Verdichtungs-volumen wurde durch die Stellung einer Scheibe auf der Kolbenstange angezeigt, die sich durch Reibung festhielt und beim Auf-

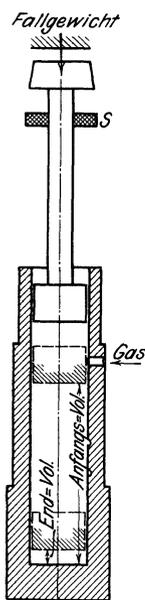


Fig. 131.

¹⁾ Auch Zündtemperatur, Zündpunkt, Entflammungstemperatur; nicht zu verwechseln mit dem „Flammpunkt“ verdunstbarer Brennstoffe.

²⁾ Annales des Mines 1883, S. 274.

³⁾ Annalen der Physik 1907, 24, S. 450. Die Versuche wurden auf Anregung von Nernst durchgeführt.

stoßen auf den oberen Rand des Zylinders solange verschob, als der Kolben abwärts ging. Die bei dieser Kompression entstandene Endtemperatur, die als Endzündungstemperatur betrachtet wurde, ließ sich aus dem Verhältnis des Anfangs- und Endvolumens berechnen, indem angenommen wurde, daß die Verdichtung adiabatisch verlaufe.

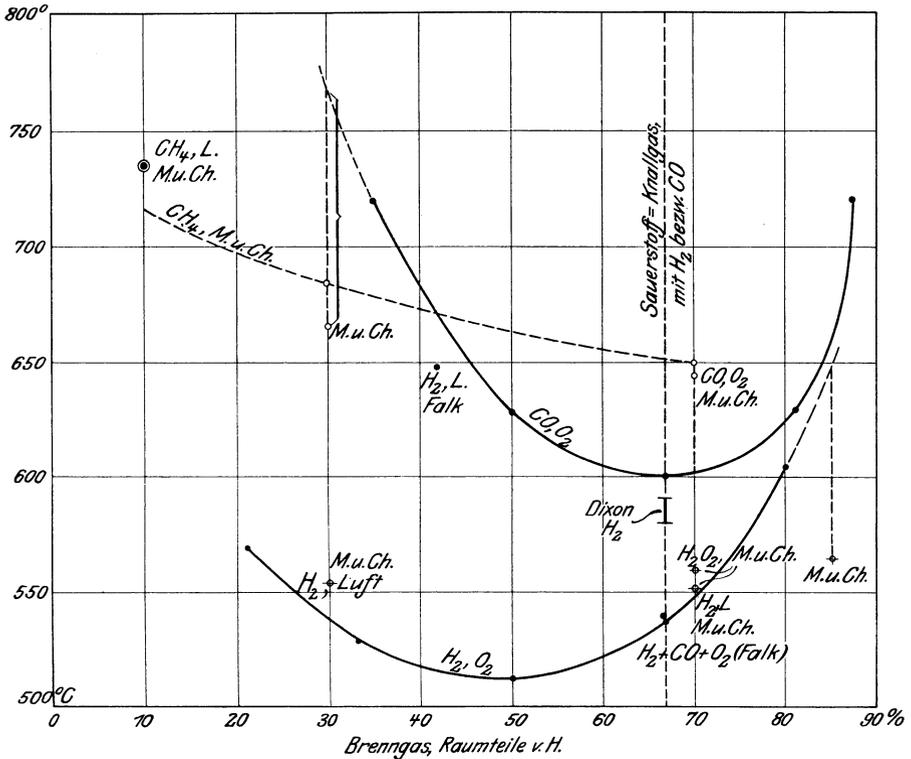
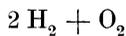


Fig. 132.

Die wichtigsten Ergebnisse beider Versuchsreihen sind in Fig. 132 eingetragen, in der die Ordinaten die Entzündungstemperaturen, die Abszissen die Raumanteile der jeweiligen Brenngase (H₂, CO, CH₄, H₂ und CO) sind.

Die zwei ausgezogenen Kurven zeigen die Ergebnisse von Falk mit H₂, O₂ und CO, O₂ Gemischen. Bei 66,7 Raumt. H₂ hat man die Knallgasmischung



die sich nach Falk bei 541° entzündet. Bei größeren Raumgehalten von H₂, also Sauerstoffmangel, wurden höhere Temperaturen gefunden. Dagegen entzündeten sich Mischungen mit Sauerstoff-

Überschuß, bis herab zu 50 Raamt. H_2 , wo die Entzündungstemperatur 512° beträgt, bei tieferen Temperaturen.

Bei noch schwächeren Mischungen stieg die Temperatur wieder, um bei 20 Raamt. H_2 570° zu erreichen.

Mallard und Le Chatelier fanden dagegen folgende Werte

H_2	O_2	t_e
85 Raamt.	15 Raamt.	565°
70 „	30 „	560°
35 „	65 „	530° .

Der Vergleich zeigt, daß die beiden Versuchsreihen bei den Gemischen mit 35 und 70 Raamt. H_2 sehr gut übereinstimmen. Dagegen ist der Wert von Mallard bei 85 Raamt. H_2 um etwa 80° niedriger als sich durch Extrapolation aus der Falkschen Kurve ergeben würde.

Für die **Kohlenoxyd**-Sauerstoffmischung mit 66,7 Raamt. CO, also das reine Knallgas, erhielt Falk 601° . Bei größeren und geringeren CO-Gehalten wird die Temperatur höher und steigt bei 35 Raamt. CO bis 720° .

Mallard und Le Chatelier fanden dagegen für Mischungen mit 70 bzw. 30 Raamt. CO Temperaturen von 645° und 665° . Diese Werte liegen zwar im Bereich der Falkschen, weichen aber bei den entsprechend gleichen Raumverhältnissen um etwa 42° bis 104° , also erheblich, von diesen ab.

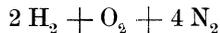
Dixon und Coward fanden nach einem anderen Verfahren (Zusammenleiten der vorher erhitzten Mischungsbestandteile) für CO, O_2 -Knallgas einen mit Mallard und Le Chatelier gut übereinstimmenden Wert. Dagegen liegt ihre Angabe für das Wasserstoff-Knallgas höher als bei Falk und Mallard.

Für **Methan**-Luftgemische wurden von Mallard und Le Chatelier die durch die gestrichelte Kurve verbundenen Werte gefunden. — Bei Methan fanden M. und Ch. außerdem folgende Merkwürdigkeit. Während sich die Mischungen von H_2 mit O_2 oder mit Luft unmittelbar entzündeten, sobald sie auf die Entzündungstemperatur gebracht waren, dauerte dies bei den Methangemischen noch eine gewisse Zeit, während der sie auf der Entzündungstemperatur oder einer höheren Temperatur zu halten sind. Die Verzögerung der Entflammung hat bei Methan-Luftgemischen um 650° bis zu 10 Sekunden betragen. Beim raschen Durchleiten durch ein glühendes Rohr, das die Entzündungstemperatur besitzt, kam es deshalb vor, daß das Gas sich nicht entzündete. Schon von Davy wurde beobachtet, daß ein Stück glühendes Eisen das Gas nicht zu entzünden vermochte. Mallard und Le Chatelier erklären mit diesem Verhalten des Methans die Erscheinung, daß glühende Gegenstände ein Grubengasgemisch häufig nicht entzünden, und zwar dann nicht, wenn die von dem glühenden Körper erhitzten Gasmenigen nicht während längerer Zeit mit diesem in Berührung bleiben.

Wenn man bedenkt, wie kurze Zeit z. B. in den Gasmaschinen das brennende Gemisch seine hohe Temperatur behält, so wird es auf Grund der gleichen Tatsache verständlich, weshalb sich in den Abgasen verschiedener Maschinen gelegentlich unverbranntes Methan finden kann; ähnlich, nur ungünstiger, liegen die Verhältnisse für die Methanverbrennung im Junkers-Kalorimeter.

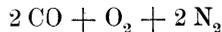
Gas-Luftgemische. Vom technischen Standpunkt sind diese Gemische noch wichtiger als die Sauerstoffgemische. Nach Mallard und Le Chatelier sollen sie wesentlich die gleichen Zündungstemperaturen wie die Sauerstoffgemische besitzen. In Fig. 132 sind einige ihrer Werte eingetragen.

Im Gegensatz dazu fand Falk, daß die Beimengung von Stickstoff, überhaupt von indifferenten Gasen, die Zündungstemperatur erhöht. Leider wurden von Falk keine Luftmischungen untersucht, sondern nur Sauerstoffmischungen mit Zusatz verschiedener Stickstoffmengen. Die Mischung



hat etwa die Zusammensetzung des Luft-Knallgases. Für diese fand Falk 649° , während Mallard für die schwächere Luftmischung mit 30 Raunt. H_2 nur 555° , also wenig mehr als für die Sauerstoffmischung erhielt.

Für eine Mischung



die weniger Stickstoff als Luftknallgas besitzt, fand Falk 644° ; Mallard dagegen für eine Mischung mit 30 Raunt. CO, die erheblichen Luftüberschuß besitzt, 654° , also kaum verschieden von dem viel schärferen Sauerstoffgemisch mit 30 Raunt. CO.

Falk gibt empirische Formeln an, mittels deren sich in Übereinstimmung mit seinen Versuchen die Entzündungstemperaturen von H_2 , O_2 und CO, O_2 Gemischen mit beliebigen indifferenten Beimengungen berechnen lassen. So einleuchtend es ist, daß die mit Stickstoff verdünnten Mischungen höhere Zündtemperaturen besitzen, so bleibt doch der Widerspruch der Falkschen Versuche mit denen von Mallard und Le Chatelier unaufgeklärt¹⁾. Auch Dixon und Coward stimmen mit Mallard darin überein, daß die Entzündungstemperaturen der Luftmischungen nicht merkbar höher liegen.

¹⁾ So ausgezeichnet die Falksche Methode sein mag, so dürfte es sich doch empfehlen, solche Versuche mit vollkommeneren Mitteln zu wiederholen. Es fand insbesondere keine Registrierung des Druckes statt und man kann sich vorstellen, daß besonders bei den weniger brisanten, verdünnten Gemischen der Kolben nicht sofort im Augenblick der Zündung zum Stillstand kommt, bzw. umkehrt, wie es die Falksche Berechnung annimmt. Es ist auch nach den Erfahrungen an Gasmotoren, deren Verdichtungszeiten sehr kurz sind, nicht unbedingt sicher, daß bei den Falkschen Versuchen die Verdichtung in allen Fällen hinreichend adiabatisch war.

Flüssige Brennstoffe.

Hierüber liegen zwei Versuchsreihen aus neuester Zeit vor, von Constam und Schläpfer¹⁾, sowie von Holm²⁾

Constam und Schläpfer haben eine sehr große Zahl von Ölen, die für den Dieselmotoren-Betrieb in Frage kommen, auf ihre wichtigsten Eigenschaften untersucht und hierbei auch die Entzündungstemperaturen dieser Öle in Sauerstoff und Luft unter atmosphär. Druck bestimmt. Zwei kleine Platintiegel wurden mit einem Zwischenraum von 3 mm ineinander gesteckt, der Hohlraum mit geglühtem Quarzsand ausgefüllt und das Ganze mittels einer Bunsenflamme erhitzt. Durch den Asbestdeckel des Tiegels wurde mittels eines bis zum Boden reichenden Rohres trockene Luft oder Sauerstoff eingeleitet. Die Temperatur wurde an der gleichen Stelle durch ein Thermolement gemessen. Im Beharrungszustand der Temperatur wurde in die Mitte des Tiegels ein Tropfen des Öles fallen gelassen und dies bei steigender Temperatur so oft wiederholt, bis Zündung eintrat.

In ähnlicher Weise, nur mit Benutzung eines Heraeus-Ofens und eines Porzellantiegeldeckels als Zündplatte verfuhr Holm.

Ergebnisse von Constam und Schläpfer.

Erdöle. 29 verschiedene Erdölsorten und zwar Rohöle und schwerere Motorenöldestillate zeigten im Sauerstoff bis auf ein Öl unterschiedslos eine Entzündungstemperatur von 350°.

Im Luftstrom waren größere Unterschiede festzustellen. Die Zündungstemperatur schwankte in den äußersten Grenzen zwischen 390° und 510° und betrug im Mittel 430°.

Pflanzenöle (Palmöl und Arachidenöl) 400° in Sauerstoff und Luft.

Braunkohlenteeröle. 8 verschiedene Sorten ergaben im Sauerstoff ohne Unterschied 350°, also ebensoviel wie die Erdöle; in Luft 400° bis 550°.

Steinkohlenteeröle. 16 verschiedene Sorten zeigten im Sauerstoff übereinstimmend 550°, also bedeutend mehr als die Erdöle; im Luftstrom 590° bis 650°.

Steinkohlenteer.

Horizontalofen-Teer 530° im Sauerstoff, 630° in Luft

Vertikalofen- " { 520° " " 610° " "

Kammerofen- " { 530° " " 630° " "

" " 480° " " 600° " "

Wassergasteere, unter 350° im Sauerstoff, 570° bis 660° in Luft.

Ergebnisse von Holm.

Sämtliche Zündungstemperaturen gelten für Luft.

Benzin 415° bis 460°, je nach Beschaffenheit

Petroleum 380°

Gasöl 350°

Rumän. Ölrückstände 380°

¹⁾ Z. Ver. deutsch. Ing. 1913, Nr. 38—43.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1913, Nr. 37. Über Entzündungstemp. von Brennstoffen. (Aus d. Laborat. der Maschinenf. Augsburg-Nürnberg.)

Schmieröle:

Maschinenöl	380 ⁰
Kompressorenöl	410 ⁰
Braunkohlenteeröl	370 ⁰
Steinkohlenteeröl	580 ⁰
Steinkohlenteer	500 ⁰
Alkohol	510 ⁰
Benzol	520 ⁰

Diese Werte weichen zum Teil nicht unerheblich von der anderen Versuchsreihe ab.

Feste Brennstoffe.

Holm gibt folgende Werte an:

Festes weißes Paraffin	310 ⁰
Zellulose	360 ⁰
Torf, lufttrocken	280 ⁰
Braunkohle	250 ⁰
Steinkohle (böhm.)	390 ⁰
Anthrazit	440 ⁰

Diese Beträge werden von Holm nur mit Vorbehalt mitgeteilt, da die Feststellung des Zündpunktes dadurch erschwert war, daß Flammenbildung nicht eintrat und die Zündung sich nur durch Glimmen kundgab.

58. Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Gasgemischen.

Wenn eine brennbare Gasmischung, z. B. Leuchtgas mit Luft, an einer Stelle durch eine Flamme oder einen elektrischen Funken entzündet wird, so teilt sich die Entzündung von hier aus allmählich der ganzen Gasmasse mit. Die Zeit vom Zündungsbeginn bis zur Entflammung der letzten Gasteilchen ist die Dauer des Verbrennungsvorgangs. Dividiert man die Entfernung irgend eines Punktes *B* des Gasraums vom Zündpunkt *A* durch die Zeit vom Zündbeginn bis zum Erscheinen der Flamme an dieser Stelle, so erhält man die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme zwischen *A* und *B*, oder die Verbrennungsgeschwindigkeit (auch Zündgeschwindigkeit).

In einer gleichförmigen (homogenen) und innerlich unbewegten Mischung breitet sich die Flamme, solange sie nicht Wandungen trifft, vom Zündpunkt nach allen Richtungen gleich schnell aus, d. h. die entflammte Masse hat in jedem Augenblick Kugelgestalt.

Die unmittelbare Messung der augenblicklichen Geschwindigkeit der Flamme in einem größeren Raum, etwa von Kugel- oder Zylinderform, in dessen Mitte der Zündpunkt liegt, ist bisher nicht versucht worden. Auch stellt sich bei näherer Betrachtung heraus, daß in diesem Fall der Vorgang schon recht verwickelt ist. Viel einfacher liegen die Verhältnisse in zylindrischen Röhren, deren Länge ein Vielfaches ihres Durchmessers ist.

Mallard und Le Chatelier haben an **Röhren**, die an einem Ende geschlossen, am anderen offen waren und hier entzündet wurden, das erste Grundgesetz gefunden, nach dem sich die Entzündung fortpflanzt. Sie fanden, daß Gasmischungen der verschiedensten Art solange eine gleichbleibende Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme besitzen, als diese nicht durch Nebenumstände, wie Wärmeabgabe an die Wände (z. B. in zu engen Röhren) oder innere Bewegungen der Gasmasse (Wirbelung) oder Schwingungen der Gasssäule, gestört wird.

Glasröhren von 10 bis 30 mm Lichtweite und 1 bis 3 m (und mehr) Länge wurden mit brennbaren Gemischen verschiedener Gase, hauptsächlich H_2 , CO , CH_4 , CS_2 , C_2N_2 mit Sauerstoff oder Luft gefüllt und am offenen Ende entzündet. Die Geschwindigkeit der Flamme im Rohr wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt. Als beste erwies sich die photographische Aufnahme des leuchtenden Flammenbildes auf einem rasch rotierenden Film. Jedoch zeigte nur die Flamme des Schwefelkohlenstoffs die hierzu nötige Leuchtkraft, während z. B. Kohlenoxyd-Mischungen, obwohl mit intensiv blauer Flamme brennend, keine photographischen Eindrücke ergaben. Dabei wurde erkannt, daß sich die Flamme zuerst, z. B. bis $\frac{1}{3}$ der ganzen Rohrlänge, mit gleichförmiger Geschwindigkeit fortbewegt und diese Geschwindigkeit erwies sich bei einer und derselben Gasmischung in aufeinanderfolgenden Versuchen als unveränderlich, vorausgesetzt, daß die Röhren nicht enger als 10 mm waren.

Die Geschwindigkeit ist besonders bei Gas-Luftmischungen sehr mäßig und beträgt z. B. bei 40 Vol. Wasserstoff mit 60 Vol. Luft 48, m/sek, bei schwächeren und stärkeren Mischungen weniger.

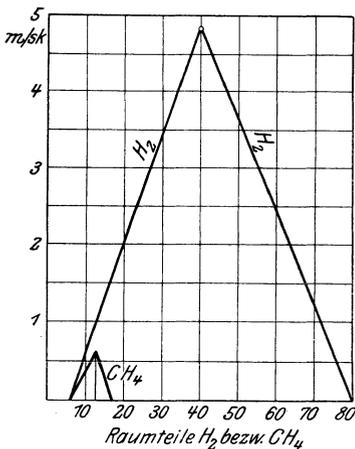


Fig. 133.

Mit dem Gasgehalt der Mischung nimmt die Geschwindigkeit proportional bis zum Größtwert zu, wie Fig. 133 für Wasserstoff und Methan zeigt, und dann wieder ab. Die größte Geschwindigkeit besitzen Mischungen, die den Sauerstoff ungefähr in der chemisch notwendigen Menge enthalten; jedoch liegt der Größtwert nach der Seite eines geringen Sauerstoffmangels. Größere Geschwindigkeiten als die Luftmischungen zeigen die Mischungen der Brenngase mit reinem Sauerstoff. Wasserstoff mit Sauerstoff erreicht bis 20 m/sek, ähnlich wie Methan und Schwefelkohlenstoff (22 m/sek).

Die Kohlenoxyd-Sauerstoffmischung ist mit 2 m/sek weitaus am langsamsten.

Die Methan (CH_4)-Luftmischungen sind noch weit langsamer; die Mischung mit 12,2 Vol. Methan erreicht den Höchstwert mit 0,62 m/sek.

Leuchtgas-Luftmischungen ergeben bei 17 Vol. Gasgehalt den Größtwert von 1,25 m/sek.

Diese erste und einfachste Art der Ausbreitung der Flamme wird nach Mallard und Le Chatelier durch die Wärmeleitung bedingt. Jede entflammte Gasschicht entzündet die ihr zunächst liegende, indem sie diese durch Abgabe eines Teiles ihrer Verbrennungswärme bis zur Entzündungstemperatur erhitzt.

Bei den gleichen Versuchen entdeckten nun Mallard und Le Chatelier eine **zweite Art der Flammenfortpflanzung**, die mit u. U. bedeutend größerer Geschwindigkeit erfolgt. Nach Zurücklegen eines gewissen Weges, z. B. bei Röhren von

30 mm Durchm. und 1 m Länge nach 0,4 m

10 „ „ „ 3 „ „ „ 0,75 m

wird die Gestalt der Flamme, die bis dahin als eine nur wenige mm dicke, stark glänzende Fläche von konvexer Form erscheint, eine völlig andere. Die Flamme wird gänzlich unstät, verlängert sich bis auf 10 cm und mehr und führt schwingende Bewegungen aus. Gleichzeitig beginnt die Röhre einen oft äußerst starken Ton von sich zu geben.

Das photographische Bild der Flamme auf dem gleichförmig rotierenden Film, das bis dahin durch eine genau gerade Linie begrenzt war, wird wellenförmig mit einer Schwingungszahl bis zu 100 und mehr in der Sekunde.

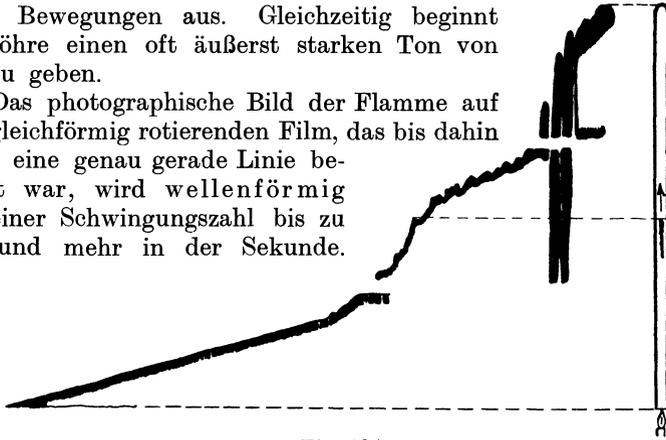


Fig. 134.

Fig. 134 zeigt die obere Begrenzung des Flammenbildes auf einem solchen Photographen. Der gerade Teil entspricht der gleichförmigen, der zackige der schwingenden Verbrennung.

Bei den in der ersten Periode langsam brennenden Mischungen dauert dieser Schwingungszustand („mouvement vibratoire“) so lange, bis die Flamme das geschlossene Ende der Röhre erreicht hat, worauf sie erlischt.

Die Geschwindigkeit, mit der die Flamme in dieser Periode fortschreitet, ist sehr veränderlich, wie auch Fig. 134 zeigt, aber immer größer als in der 1. Periode. So zeigte eine Mischung von CS_2 mit NO_2 in einer Röhre von 20 mm Lichtweite und 2 m Länge

während der 1. Periode (bis 0,8 m)	1,24 m/sek
„ „ 2. „ von 0,8—1,8 m	22,00 „
„ „ 2. „ „ 1,8—2,0 „	3,00 „

Die Geschwindigkeit in der Schwingungsperiode kann also bis zum 20fachen und noch mehr von derjenigen der 1. Periode anwachsen, aber sie ist äußerst unregelmäßig.

Bei nicht photographischen Untersuchungs-Methoden, die den Beginn der Schwingungen nicht erkennen lassen, wird deshalb die Bestimmung der Flammengeschwindigkeit sehr unsicher, weil stets die Gefahr vorliegt, daß die Schwingungsbewegung teilweise oder ganz innerhalb der gemessenen Zeit liegt.

Die Schwingungen werden nach M. und Ch. eingeleitet durch das Ausströmen der verbrannten Gase und sie werden gesteigert durch die größere Lebhaftigkeit der Verbrennung, die mit den vorübergehenden Druck- und Temperatursteigerungen in der noch nicht verbrannten Masse verbunden ist

Die Explosionswelle.

Bei den eben erwähnten Versuchen war bereits beobachtet worden, daß bei den in der 1. Periode schnell brennenden Gemischen die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit während der gesamten Verbrennungszeit gelegentlich bis auf mehrere 100 m/sek stieg. Die Messung noch höherer Geschwindigkeiten, wie sie offenbar in gewissen Phasen der Verbrennung auftreten mußten, war aber mit den Vorrichtungen von Mallard und Le Chatelier nicht möglich. Fast zu gleicher Zeit entdeckten nun Berthelot und Vieille die wichtige Tatsache, daß während einer gewissen Periode des Verbrennungsvorgangs die Geschwindigkeit bis auf einige 1000 m/sek anwachsen kann. Sie fanden z. B. für die Knallgasgemische von Sauerstoff mit

Wasserstoff	2810 m/sek
Kohlenoxyd	1089 „
Methan	2287 „

Diese Werte ändern sich, ganz im Gegensatz zu dem Verhalten während der Schwingungsperiode, während des Vorganges nicht; die Verbrennung pflanzt sich mit dieser ungeheuren Geschwindigkeit gleichförmig im Rohre fort. Spätere Versuche von Dixon¹⁾ und damit ausgeführte Rechnungen haben gezeigt, daß diese Geschwindigkeiten von der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit in dem verbrannten, sehr heißen Gase sind.

Von Berthelot ist diese Erscheinung als Explosions-Welle bezeichnet worden.

Nach Mallard und Le Chatelier entsteht die Explosions-Welle nicht durch allmähliche Steigerung der Verbrennungsgeschwindigkeit, sondern stets plötzlich. Sie tritt auch durchaus nicht bei allen Gasmischungen auf, sondern vorzugsweise bei den rasch brennenden Mischungen mit Sauerstoff. Allerdings kann sie auch bei Mischungen gewisser Gase mit Luft vorkommen; niemals konnte sie mit Methan-Luftgemischen erzeugt werden.

Ihre Entstehung ist bei den Sauerstoff- und den Luftgemischen (allgemeiner bei den in der 1. Periode schnell oder langsam brennenden Gemischen) eine ganz verschiedene.

¹⁾ Philosoph. Transactions, 1903. Bd. 200.

Bei den Sauerstoff-Gemischen folgt sie (in dem einerseits offenen Rohr mit Zündung an der Öffnung) unmittelbar auf die Periode der langsamen Verbrennung, wie Fig. 135 für die Mischung von Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff zeigt.

Bei den langsam brennenden Gemischen kann sie sich jedoch nur aus der Periode der heftigen Flammenschwingungen entwickeln, wie Fig. 136 für ein Gemisch aus CS_2 und NO_2 zeigt.

Die Explosionswelle ist stets von einer enormen, zerstörenden Druckentwicklung begleitet, wie sie beim gleichen Gemisch, wenn es im geschlossenen Gefäß in normaler



Fig. 135.

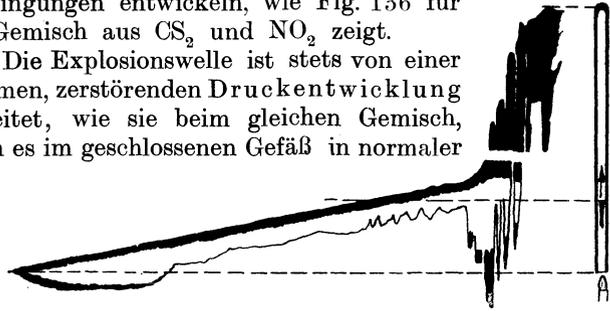


Fig. 136.

Weise verbrennt, nicht möglich ist. Selbst die offenen Glasröhren von Mallard und Le Chatelier, die einen Druck von 100 at aushalten konnten, wurden, sobald die Explosionswelle auftrat, stets in ihrer ganzen Länge in Stückchen von mm-Größe zersplittert. Die Wirkung der Explosionswelle ist also eine im eigentlichen Sinne explosive, wie sie auch gewisse feste und flüssige Explosivstoffe (Dynamit, Nitroglyzerin) besitzen.

Die ruhige und verhältnismäßig langsame Drucksteigerung, die man z. B. von der Verbrennungsperiode der Gasmaschine kennt und in einfacher Weise vorausberechnen kann, geht bei der Explosionswelle vollständig verloren. Sie weicht einer vielhundertfach rascheren und unberechenbaren, sehr hohen Druckentwicklung, die fähig ist, Zerstörungsarbeit zu verrichten. Ferner wird während der Dauer der Explosionswelle eine viel stärkere Lichtentwicklung beobachtet, die allerdings nur weniger als $\frac{1}{1000}$ Sek. andauert, während im gewöhnlichen Falle oft mehrere $\frac{1}{100}$ Sek. vergehen, ehe die Flamme verlöscht. Daraus folgt, daß während dieser Zeit auch höhere Temperaturen herrschen müssen als im gewöhnlichen Falle.

Die Entstehung der Explosionswelle wird von Mallard und Le Chatelier so erklärt, daß das noch nicht verbrannte Gemisch durch irgendwelche Umstände an einer Stelle so stark komprimiert wird, daß dort Selbstzündung mit entsprechend sehr hohem Verbrennungsdruck stattfindet. Von da aus pflanzt sich dann die Entzündung explosionsartig fort, da jede folgende Schicht durch die vorhergehende noch stärker komprimiert wird, und nicht mehr die Wärmeleitung, sondern die bei hohen Temperaturen sehr rasche Druck-Fortpflanzung die Verbrennungsgeschwindigkeit bedingt. Explosionsartige Drücke müßten demnach auch entstehen, wenn ein

brennbares Gasmisch adiabatisch so hoch komprimiert wird, daß in der ganzen Masse gleichzeitig Selbstzündung entsteht. Jedoch liegen die Verhältnisse im geschlossenen Gefäß anders als in der offenen Röhre (Abschn. 59). Versuche zur Messung der wirklich durch die Explosionswelle verursachten Drücke scheinen zu fehlen.

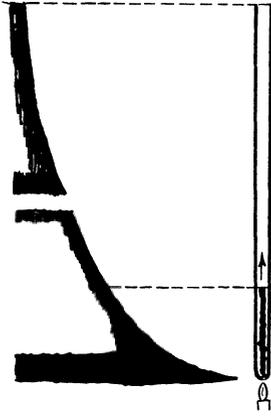


Fig. 137.

halten¹⁾. Dabei sind auch genaue Messungen der Geschwindigkeit gelungen, die in voller Übereinstimmung mit den Berthelotschen Werten stehen. Auch Dixons Versuche sind ausschließlich mit zylindrischen Röhren ausgeführt.

Ganz verschieden werden übrigens die Erscheinungen, wenn man die gleichen Gemische in der gleichen, einerseits offenen Röhre entzündet, aber nicht am offenen, sondern am geschlossenen Ende. Fig. 137 zeigt den zeitlichen Verlauf der Flammkuppe bei einem Versuch von Mallard und Le Chatelier. Man erkennt, daß hier die Bewegung der Flamme von Anfang an gleichförmig beschleunigt ist, da ihr Weg ungefähr mit dem Quadrat der Zeit wächst, ganz im Gegensatz zum Verlauf bei Entzündung am offenen Ende. Man versteht, daß hier leicht die Geschwindigkeit am Ende so groß werden kann, daß die Verbrennung explosiven Charakter erhält. Dixon hat auf diese Weise sehr schöne Bilder von der Entwicklung und dem Verlauf der Explosionswelle, sowie der gleichzeitig auftretenden oder reflektierten Kompressionswellen erhalten.

59. Verbrennungsgeschwindigkeit im geschlossenen Gefäß.

Versuche über die Verbrennung von Gasmischungen im geschlossenen Gefäß sind von vielen Seiten ausgeführt worden. Ihr Zweck war entweder, die bei dieser Art von Verbrennung entstehenden Maximaldrücke und Temperaturen oder die spezifischen Wärmen oder den Dissoziationsgrad bei hohen Temperaturen oder endlich die Verbrennungsdauer zu ermitteln. Die Dauer ergibt sich übrigens bei allen Versuchen, da immer der Druckverlauf in Funktion der Zeit festgestellt wird. Neuerdings ist es vielfach üblich geworden, aus Versuchen im Kugelgefäß die Verbrennungsgeschwindigkeit herzuleiten, ein Verfahren, das indessen nur Mittelwerte ergibt, die auf Kugelräume von anderem Durchmesser oder gar auf anders geformte Gefäße nicht übertragbar sind.

Wieder waren es Versuche und Rechnungen von Mallard und Le Chatelier, die zuerst nach allen erwähnten Richtungen zu grundlegenden Ergebnissen führten und vorbildlich auch für die neueren Versuche geblieben sind. Diese Forscher erkannten schon, daß die Kugelform des Verbrennungsraums am zweckmäßigsten für die Erforschung der Verbrennungsvorgänge im geschlossenen Gefäß sei. — „Wir gedachten natürlich unserem Untersuchungsgefäß kugelförmige Gestalt zu geben, die offenbar am rationellsten war. Aber wir ließen uns leider durch konstruktive Schwierigkeiten, die Verzögerungen veranlaßt hätten, davon abbringen. Wir dachten

¹⁾ Schemat. Darstellungen dieser Photogramme vgl. Nernst, Z. Ver. deutsch. Ing. 1905, S. 1426.

auch, offen gestanden, nicht, daß es besonders wichtig sei, gerade die Kugelform zu wählen. Überhaupt glaubten wir nicht, daß die Entflammung in einem weiteren Umfang auf regelmäßigen Kugelflächen erfolgen werde, — so unregelmäßig und sozusagen launenhaft war die von uns beobachtete Ausbreitung in Röhren. Die Erfahrung hat uns später gelehrt, daß zwischen diesen zwei Arten der Entflammung gar kein Zusammenhang besteht In einem Kugelraum ist in der Tat, wie wir erkannt haben, die Ausbreitung eine sehr regelmäßige und die Flamme berührt, wenn die Zündstelle gut zentral liegt, überall fast gleichzeitig die Gefäßwände.“

Das Verbrennungsgefäß von Mallard und Le Chatelier war ein eiserner Zylinder von 170 mm lichtem Durchmesser und gleicher lichter Höhe, also mit 3,86 Liter Inhalt. Die Verbreitung der Flamme in einem solchen Zylinderraum unterscheidet sich, wenn in der Mitte gezündet wird, nur wenig von derjenigen im Raume der einbeschriebenen Kugel. Bei diesen wie bei allen späteren Versuchen wurde der im Gefäß, d. h. an dessen innerer Wand herrschende Druck vom Augenblick der Zündung an bis zur erfolgten Abkühlung durch ein registrierendes Manometer (Indikator) auf einer gleichförmig rotierenden Trommel aufgezeichnet.

M. und Ch. benützten eine schraubenfederartige Manometerröhre, die mit Wasser gefüllt war, das bis in die Bombe reichte. Die Änderungen des Druckes bewirken Verdrehungen der Feder. Bei neueren Versuchen, z. B. denen von Langen¹⁾ und von Haeusser²⁾ wurden gewöhnliche Dampfmaschinen-Indikatoren benützt; empfindlicher und fast frei von Massenwirkungen erwies sich eine Plattenfeder, die möglichst nahe der Innenwand angeordnet ist und ihre Formänderung auf den Spiegel eines optischen Indikators überträgt (Naegel, Pier, Bjerrum).

An Genauigkeit und Betriebssicherheit dürfte der Mallardsche Indikator von keiner der anderen Anordnungen übertroffen werden. Die Diagramme bedingen jedoch eine rechnerische Korrektur wegen der Massenwirkung des Schreibhebels, um so mehr je rascher die Druckentwicklung ist. Bei sehr rasch brennenden Gemischen wurden sie gänzlich verzerrt, während das Membran-Manometer auch hier ganz klare Bilder gibt.

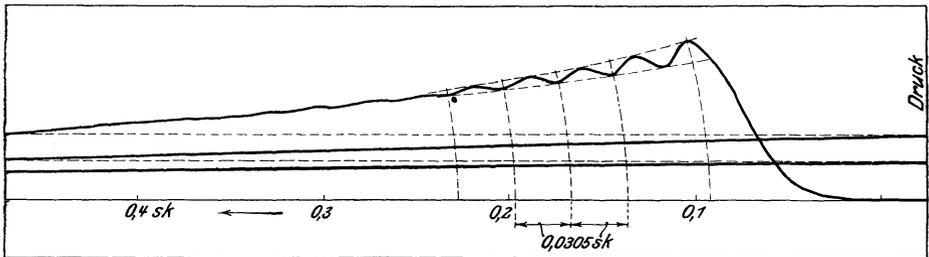


Fig. 138.

Fig. 138 zeigt ein Diagramm von Mallard und Le Chatelier (C_2N_2 mit Luft, Fig. 139 und Fig. 140 solche von der Bombe des Dresdener Laboratoriums³⁾).

¹⁾ Z. Ver. deutsch. Ing. 1903, S. 622.

²⁾ Forsch.-Arb. 25.

³⁾ Forsch.-Arb. 54, A. Naegel, Vers. über d. Zündgeschwindigkeit explos. Gasmische.

Bezüglich der Verbrennungsgeschwindigkeit fanden nun Mallard und Le Chatelier folgenden großen Unterschied gegenüber den Röhrenversuchen. Dividiert man die gemessene Verbrennungszeit (d. h. die Zeit vom Zündungsaugenblick bis zum höchsten Verbrennungsdruck) durch den größten im Zylinder zu durchlaufenden Weg von 0,12 m, so erhält man z. B. für eine Methanluftmischung mit 8⁰/₀ Methan ca. 0,94 m/sek gegen 0,23 m/sek im Rohr! Bei 10⁰/₀ Methan wird im Zylinder 2,65 m/sek, im Rohr 0,40 m/sek.

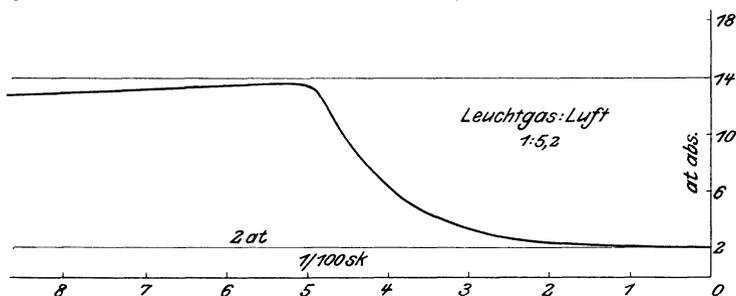


Fig. 139.

Die Geschwindigkeit im kurzen, geschlossenen Zylindergefäß ist also ein vielfaches von derjenigen im einerseits offenen, langen Rohr.

Dieses Ergebnis scheint für geschlossene Gefäße allgemeine Geltung zu haben. So erhielt z. B. Naegel in der Kugelbombe für ein Wasserstoffluftgemisch mit 21⁰/₀ H₂ und 1 at Anfangsdruck

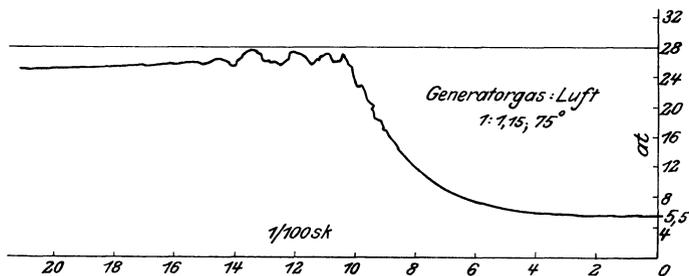


Fig. 140.

7,82 m/sek, Mallard dagegen im Rohr nur 2 m/sek. — Für ein Leuchtgasluftgemisch von 1,9 at mit 15⁰/₀ Gasgehalt fand Haeusser eine Verbrennungsdauer von 0,030 Sek. in einem zylindrischen Gefäß von 40 mm Durchmesser und 260 mm Länge, bei Zündung im Abstand 180 mm vom Boden. Dies ergibt eine mittlere Geschwindigkeit von $0,18/0,03 = 6$ m/sek. Naegel fand dagegen in der Kugelbombe von 400 mm Durchmesser für ein Leuchtgasgemisch von 16⁰/₀ Gasgehalt bei 2 at, also fast gleichem Gemischzustand, nur 3,85 m/sek. Im kurzen, beiderseits geschlossenen Rohr von Haeusser wäre also die Geschwindigkeit noch wesentlich größer

als in der Kugelbombe. Die Geschwindigkeit ist somit auch von der Form des geschlossenen Gefäßes stark abhängig. In welcher Weise sie bei gleicher Form von der absoluten Größe des Gefäßes abhängt, ist heute noch ganz unbestimmt. In zwei Kugeln von verschiedenem Durchmesser sind sicher die mittleren Geschwindigkeiten verschieden. Hätte z. B. die eine Kugel den doppelten Durchmesser der anderen, so müßte die Dauer der Verbrennung bei gleicher radialer Flammengeschwindigkeit in der größeren Kugel doppelt so groß sein wie in der kleineren. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich, weil die größere Kugel den achtfachen Inhalt hat, dessen Entflammung sicher wohl mehr als die doppelte Zeit beansprucht. Mallard fand, daß während eines großen Teiles der Ver-

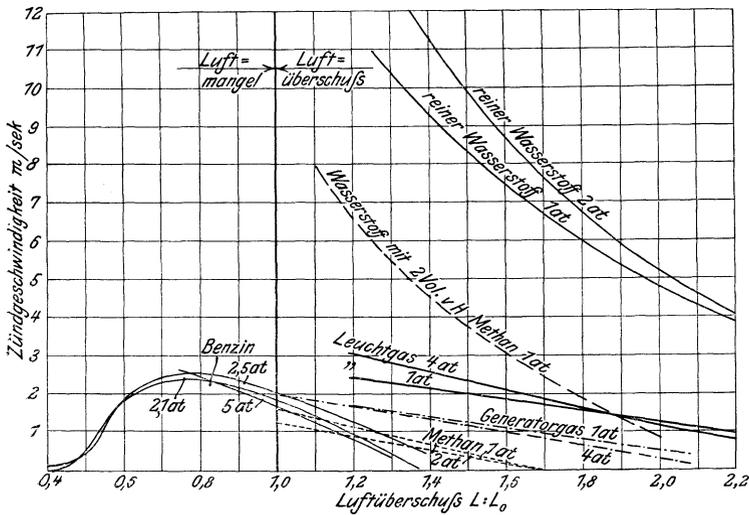


Fig. 140 a.

brennungszeit in gleichen Zeiten etwa gleiche Volumina verbrennen. Unsere Kenntnis von der Verbrennungsgeschwindigkeit im geschlossenen Gefäß ist also noch sehr unvollständig.

Fig. 140a zeigt die an der mehrfach erwähnten Dresdener Kugelbombe von mehreren Beobachtern (Naegel, Neumann, Bucher) bei verschiedenen Gelegenheiten gemessenen Geschwindigkeiten in Zusammenstellung.

Schon Mallard und Le Chatelier haben versucht, die zeitliche Ausbreitung der Verbrennung im Kugelgefäß theoretisch zu verfolgen. Man denke sich von der noch nicht entzündeten Masse eine innere Kugel vom Radius OA , Fig. 141, abgegrenzt. Im Augenblick, wo diese Menge eben verbrannt ist, wird sie infolge ihrer Ausdehnung durch die Erhitzung einen größeren Kugelraum mit dem Radius OA' einnehmen. Gleichzeitig wird die noch nicht verbrannte hohlkugelige Masse von der ursprünglichen radialen Stärke BA zu einer Hohlkugel von der kleineren Stärke BA' zusammengedrückt sein. Es findet sonach während der Verbrennung zuerst eine Ausdehnung der inneren

Schichten unter Zufuhr ihrer Verbrennungswärme und eine adiabatische Verdichtung der äußeren Schichten statt. Infolge der Ausdehnung wird die Verbrennungstemperatur zunächst kleiner als bei Verbrennung unter konstantem Volumen und somit kleiner als am Ende des Vorgangs. Andererseits werden die noch nicht verbrannten Schichten durch ihre Verdichtung vorgewärmt.

Von dem Augenblick an, wo die Kugelmasse bis A verbrannt und bis A' ausgedehnt ist, beginnt die Hohlkugelmasse $A'B$ zu brennen. Nachdem diese Masse (und mit ihr der ganze Kugelinhalt) verbrannt ist, muß sie infolge der Erhitzung und Ausdehnung wieder einen größeren Raum einnehmen, als zu Beginn ihrer Entzündung bei A' . Andererseits wird die Masse OA' hierdurch zusammengedrückt bis A'' . Irgendeine kugelige Teilmasse erfährt also zunächst eine Ausdehnung und dann wieder eine Zusammendrückung, so daß jedes Element der Gasmasse zuerst radial nach außen, dann wieder radial zurückgetrieben wird. Trägt man die Wege eines Elements als Ordinaten zu den zugehörigen Zeiten als Abszissen auf, so erhält man Kurven wie Fig. 142¹⁾.

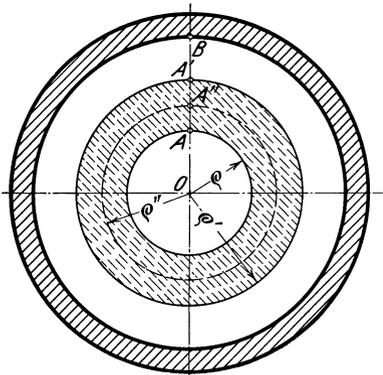


Fig. 141.

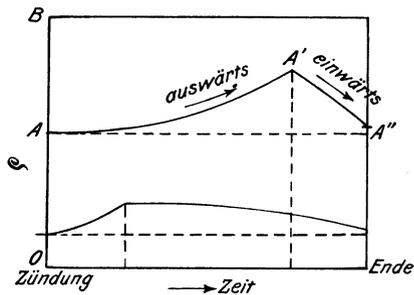


Fig. 142.

Bei näherer Verfolgung der Vorgänge findet man, daß die Endlage des Elements nicht mit der Anfangslage zusammenfällt. Wenn jedoch am Ende der Verbrennung im Inneren überall die gleiche Verbrennungstemperatur herrschen soll, so muß auch jedes Teilchen, da von Wirbelungen abgesehen wird, wieder an seinen alten Platz zurückgelangen. Aus diesem Widerspruch folgt, daß die Temperatur am Ende der Verbrennung zunächst ungleich im Inneren verteilt ist und sich erst später durch Leitung und Strahlung ausgleichen muß.

Dieser Vorgang ist neuerdings auch von Naegel¹⁾ theoretisch untersucht worden. Es zeigt sich, daß die Temperatur am Ende der Verbrennung im Kern zunächst erheblich höher sein kann als am Rand, z. B. innen 2150° C, außen 1450°, oder in einem anderen Falle innen 1180°, außen 850°.

Diese ungleiche Temperaturverteilung wird nicht nur im Kugelgefäß, sondern auch in anders geformten Verbrennungsräumen mit konstantem Volumen auftreten, falls die verbrennende Gasmasse von Anfang an in Ruhe war. In den Gasmaschinen z. B. ist gerade die letztere Bedingung nicht entfernt erfüllt und die sehr heftige Wirbelbewegung wird wesentliche Temperaturunterschiede nicht aufkommen lassen (außer an Stellen, die wirbelfrei sind).

Eine technisch sehr wichtige Frage ist nun, ob die beiden anderen, bei der Verbrennung im Rohr festgestellten Ausbreitungsarten

¹⁾ Nach A. Naegel, Forsch.-Arb. 54.

der Flamme, nämlich durch schwingende Bewegung der Gasmassen und durch die Explosionswelle auch im geschlossenen Gefäß vorkommen.

Wenn man an den oben geschilderten Verlauf der Verbrennung im Kugelgefäß denkt, so sollte man erwarten, daß infolge der unvermeidlichen und sehr schnell erfolgenden Auswärts- und Einwärtsbewegungen der Massenteilchen heftige Schwingungen in der brennenden Masse entstehen müßten.

Die verschiedenen Versuchsreihen, von Mallard und Le Chatelier bis heute, stimmen nun, soweit Mischungen von Brenngasen mit Luft in Betracht kommen, mit dem überein, was Naegel mit Bezug auf die eigenen Versuche ausspricht: „Das Auftreten der Explosionswelle konnte kein Mal bei den Versuchen festgestellt werden.“

Dagegen sind bei den Versuchen mit Kugelbomben von verschiedenen Beobachtern je nach dem Falle keine, mittelstarke oder sehr starke Schwingungen der verbrennenden Gasmasse festgestellt worden, die sich durch mehr oder weniger lautes Geräusch zu erkennen gaben. „Bei den mittleren Gasgehalten beobachtete man ein deutliches Geräusch, welches erst merklich später als die Verbrennung einsetzte, bedeutend länger dauerte als die Verbrennung selbst und in seiner Stärke bald als ein Heulen, bald als ein schrilles Pfeifen empfunden wurde“ (Naegel).

„Die Verbrennungslinien im Indikatordiagramm verlaufen in der Regel ohne Schwingungen. Nur in der Nähe der höchsten Zündgeschwindigkeit bei den (Benzin-Luft-) Gemischen, die 20 bis 30 v. H. Luftmangel besitzen, zeigen sich Schwingungen im Diagramm, die mit zunehmendem Anfangsdruck so rasch wachsen, daß es bei 5 at nicht mehr möglich war, einwandfreie Diagramme zu erhalten. In Verbindung damit treten bei der Explosion Zündgeräusche auf, deren Stärke mit steigendem Anfangsdruck ebenfalls zunimmt. Bei dem größten Anfangsdruck von 5 at wurde die Entflammung von einem starken, langanhaltenden Heulen begleitet“ (Neumann, F. A. 79). Auch an der Nernstschen Kugelbombe wurden ähnliche Wahrnehmungen gemacht (Bjerrum).

Dagegen finden sich in den Berichten Mallards und Le Chateliers (kurze zylindr. Bombe) und Haeussers (lange zylindr. Bombe) keine Bemerkungen über Zündgeräusche.

Hiernach ist sicher, daß in der Kugelbombe unter Umständen sehr heftige Schallschwingungen des Gasinhalts als Folge der Verbrennung auftreten können, die vergleichbar sind mit den von Mallard und Le Chatelier beobachteten lauten Tönen bei der schwingenden Verbrennung im einerseits offenen Rohr. Sicher hat man es in beiden Fällen mit verwandten Erscheinungen zu tun.

Mit diesen Schallschwingungen können auch vorübergehende, lokale Drucksteigerungen verbunden sein, die u. U. erhebliche Beträge erreichen. Bei Versuchen von Neumann mit solchen Benzin-

dampf-Luftgemischen (Kugelbombe), in denen Benzin im Überschuß vorhanden war (Luftmenge 0,67 bzw. 0,74 der theoretischen) zeigte sich, daß „bei 2,5 und 5 at Anfangsdruck der Druckanstieg den Charakter der Stetigkeit zu verlieren scheint. Nach einem Bruchteil der Verbrennungszeit zeigt die Drucksteigerung einen scharfen Knick, der die Folge eines heftigen Stoßes der Explosion ist, Fig. 143.

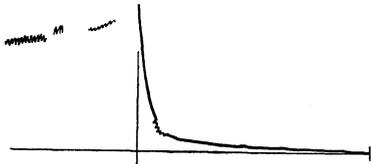


Fig. 143.

Dieser Stoß war so stark, daß es besonderer Maßnahmen bedurfte, um den durch die Membran betätigten Spiegel in seiner Lage zu erhalten.“

Die Frage ist nun, ob hier etwa die Ausbreitung der Flamme durch die Explosionswelle vorliegt. Dies ist zu verneinen. Die

Drucksteigerung in der zweiten Hälfte der Verbrennungszeit erscheint zwar stark beschleunigt, aber die von dem Stoß an gerechnete mittlere Verbrennungsgeschwindigkeit behält einen Wert, der auch im entferntesten nicht an die Geschwindigkeit der Explosionswelle heranreicht. Die ganze Verbrennungszeit beträgt 0,0972 sek, davon entfallen auf die stoßartige Verbrennung, in die fast der ganze Druckanstieg fällt, 0,0127 oder 1/80 sek. Wird der ganze Kugelradius von 200 mm als Flammenweg betrachtet, so wird die mittlere Verbrennungsgeschwindigkeit $0,2 \cdot 80 = 16$ m/sek. Dies ist das achtfache der gesamten mittleren Geschwindigkeit von 2,05 m/sek, aber von einer Explosionswelle, deren Geschwindigkeit ja 1000 m/sek weit übersteigt, ist keine Rede. Die Steigerung der Geschwindigkeit liegt vielmehr in den Grenzen, die Mallard und Le Chatelier für die „schwingende Verbrennung“ gefunden haben.

Praktisch von größtem Interesse ist die absolute Druckerhöhung über den berechenbaren Höchstdruck hinaus, die als Folge der „schwingenden Verbrennung“ entstehen kann. Hierauf erteilen die

neueren Versuche keine zahlenmäßig bestimmte Antwort. Dagegen lassen sich aus Versuchen von Mallard und Le Chatelier einige Grenzwerte dafür ableiten.

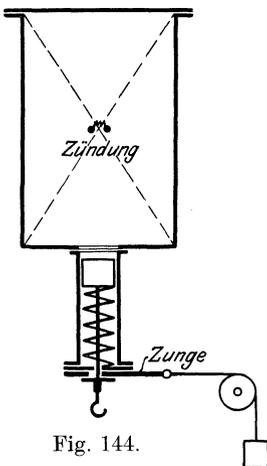


Fig. 144.

Diese Forscher begannen ihre Versuche über die Verbrennung in Gefäßen mit einem Apparat, der sich für ihren Zweck insofern als viel zu empfindlich erwies, als er jeden noch so kurz dauernden Druckstoß anzeigte, der über den Enddruck der ruhigen Verbrennung hinausging. An den Boden des verhältnismäßig kurzen Verbrennungszylinders war eine von Deprez angegebene Druckmeßvorrichtung angeschlossen. Sie bestand nach Fig. 144 aus einem mit einer gespannten Feder belasteten Indikatorkolben, deren Spannung durch ein außen angehängtes Gewicht geprüft wurde. Zwischen einen Bund auf der Kolbenstange und den Deckel des Indikator-Zylinders war eine querverschiebliche Zunge geklemmt, die nur durch die Reibung festgehalten war. Überstieg die Pressung

im Zylinder die Federbelastung, so wurde die Zunge, falls die Belastung lange genug andauerte, ganz verschoben. War der Druck nur ein sehr kurz andauernder, so verschob sich die Zunge um ein desto kürzeres Stück (z. B. 3, 2, 1 mm und weniger), je kürzer der Druckstoß dauerte.

Nun zeigte sich bei den rasch brennenden („brisanten“) Gemischen und zwar von

	Wasserstoff und Sauerstoff,
	„ „ Luft,
Kohlenoxyd „	Sauerstoff,
Methan „	„

wenn sie in der jeweiligen Knallgas-Mischung oder mit etwas überschüssigem Brenngas verbrannt wurden, folgende Eigentümlichkeit, die bei den langsamer brennenden Gemischen nicht gefunden wurde. Bei Federbelastungen, die bestimmt höher waren, als der normale Verbrennungsdruck, traten Bewegungen der Zunge in der Größe von 3—1 mm und weniger auf. So ergab sich z. B. bei einer Mischung von 40 Raumteilen Sauerstoff mit 60 Raumt. Wasserstoff, daß bei einer Federspannung entsprechend 23 Druckeinheiten die Zunge eben noch zuckte, beim Druck 22 sich um 1 mm, bei 21 um 1 mm, bei 20 um 2 mm, bei 19 um 3 mm bewegte und beim Druck 17 völlig ausgelöst wurde.

Während der Verbrennung müssen also Pressungen auf den Kolben wirken, die zwar genügen, um ihn unter Überwindung der Spannung 23 noch zu bewegen, jedoch zu kurze Zeit dauern, um die Zunge sich ganz auslösen zu lassen. Nur der kleinste Druck von 17 Einheiten hat die hierzu nötige Dauer gehabt. Setzt man diesen identisch mit dem normalen Verbrennungsdruck, so hat der höchste, vorübergehende Druck $23/17 = 1,35$ oder 35 v. H. mehr betragen. In einem anderen Falle, bei 85 v. H. Wasserstoff, 15 v. H. Sauerstoff, war dieses Verhältnis $19/13 = 1,45$.

Auch hiernach ist wohl als sicher anzunehmen, daß die in Röhren nachgewiesene Explosionswelle mit ihrer gewaltigen Druckentwicklung in geschlossenen Gefäßen von mäßig langer Zylinderform selbst bei den brisantesten Gemischen nicht vorkommt. Dagegen muß bei brisanten Mischungen immerhin mit gelegentlicher übernormaler Druckentwicklung gerechnet werden, wobei der normale Verbrennungsdruck um einen erheblichen Betrag, z. B. um 50 v. H. überschritten werden kann. Von großer Bedeutung ist jedenfalls neben der Zusammensetzung des Gemisches die Form und Größe des Verbrennungsraums und die Lage des Zündpunktes¹⁾. Diese technisch sehr wichtige Frage — man denke nur an die hoch beanspruchten Zylinder der Benzinmotoren für Automobile, Luftschiffe und Flugmaschinen — ist bis jetzt nur unzureichend geklärt. Auch sind in diesem Zusammenhang Versuche zu vermischen, die den Einfluß der Anfangstemperatur auf die Verbrennungsgeschwindigkeit und die etwaigen Drucküberschreitungen bei brisanten Gemischen erkennen ließen.

In seinen Veröffentlichungen zur Gasturbine hat neuerdings Holzwarth die Drucküberschreitungen bei brisanten Verbrennungen auf Grund eines Ge-

¹⁾ Auch die Wandungstemperatur, die durch die Kühlung mit bedingt wird, ist sicher von Bedeutung. Verf. hat einmal bei einem leerlaufenden Leuchtgasmotor, der unmittelbar nach längerem Betrieb wieder angelassen wurde, ohne das Kühlwasser anzustellen, derartig heftige Stöße beobachtet, daß nichts übrig blieb, als die Maschine sofort stillzusetzen. Vgl. hierzu auch das Folgende.

dankengangs zu berechnen versucht, der sich auch bei Mallard und Le Chatelier zur Erklärung der Explosionswelle findet¹⁾. Hierbei zeigte Holzwarth, wohl als erster, daß die Erscheinung der Drucküberschreitung keineswegs auf die sogenannten brisanten Mischungen beschränkt ist, sondern selbst bei den langsam brennenden Kraftgas-Luftgemischen vorkommen kann, vorausgesetzt, daß ihre Anfangstemperatur hoch genug ist.

Wie oben erläutert, wird während der allmählichen Verbrennung im geschlossenen Gefäß die jeweils noch nicht verbrannte Masse durch die schon verbrannten und sich ausdehnenden Massen adiabatisch komprimiert. Steigt nun hierbei die Temperatur der nicht verbrannten Massen bis auf ihre Entzündungstemperatur T_e — was um so leichter eintritt, je höher die Anfangstemperatur T_0 des Gemisches ist —, so entzünden sich diese Massen in allen ihren Teilen gleichzeitig; die allmähliche Verbrennung mit meßbarer Geschwindigkeit wird in diesem Augenblick durch eine plötzliche Verbrennung der Restmassen abgelöst, die mit höchster, nicht angegebbarer Geschwindigkeit vor sich geht und infolgedessen, wie wir sehen werden, explosiven Charakter trägt. Wenn nämlich diese Verbrennung so rasch erfolgt, daß die Gase keine Zeit haben sich auszudehnen, so erfahren sie eine Temperatursteigerung, die gleich ist derjenigen bei der Verbrennung unter konstantem Volumen. Wenn nun die in gewöhnlicher Weise berechenbare Endtemperatur für die Gesamtmasse der im Gefäß vom konstanten Rauminhalt V verbrennenden Gasmischung gleich T_1 ist, so ist die Steigerung der Temperatur $T_1 - T_0$ und so groß muß auch der Temperaturanstieg der bei konstantem Volumen explodierenden Restmasse sein. Die Endtemperatur dieser Massen ist daher, da ihre Anfangstemperatur T_e war, gleich

$$T_e + T_1 - T_0,$$

also um $T_e - T_0$ höher, als die normale Verbrennungstemperatur T_1 .

Diese Temperatur kann allerdings bei der sofort einsetzenden Ausdehnung der explodierenden Massen nur von äußerst kurzer Dauer sein, aber ihr Auftreten genügt, um auch den Druck dieser Teilmassen (nicht etwa den Druck im ganzen Gefäß) nach Maßgabe der Erhitzung bei konstantem Volumen zu steigern. Auch dieser explosive Druck kann nur (einen Augenblick lang) entstehen, wenn die Explosion rascher erfolgt, als sich der Druck in einer erhitzten Gasmasse fortpflanzt (Schallgeschwindigkeit).

Wird nun der kurz vor der Teilexplosion erreichte Druck der allmählichen Verbrennung mit p' bezeichnet (irgend ein Punkt auf

¹⁾ Holzwarth schreibt allerdings diese Drucküberschreitungen der Explosionswelle zu, was an sich seine Rechnungen nicht zu beeinflussen brauchte. Diese können jedoch leider infolge Verwendung einer unrichtigen Formel nicht als zutreffend anerkannt werden. Die nachfolgende Darstellung deckt sich daher nicht mit der Holzwarthschen.

dem Druck-Anstieg der Verbrennung nach Fig. 138—140), und ist p_e der bei der Explosion entstehende momentane Höchstdruck, so gilt

$$\frac{p_e}{p'} = \frac{T_e + T_1 - T_0}{T_e}$$

oder

$$p_e = p' \cdot \left(1 + \frac{T_1 - T_0}{T_e} \right) \dots \dots \dots (1)$$

Um nun p_e berechnen zu können, muß erst der Druck p' bekannt sein, mit dem die Explosion einsetzt, und dies führt gleichzeitig auf die Frage, unter welchen Bedingungen Teilexplosionen der beschriebenen Art überhaupt möglich sind.

Zu der durch adiabatische Verdichtung der noch nicht verbrannten Massen entstandenen Temperatur T_e gehört der Druck p' . Nach dem Gesetz der adiabatischen Verdichtung besteht der Zusammenhang zwischen diesen Werten und den Anfangsbeträgen T_0 und p_0

$$\frac{T_e}{T_0} = \left(\frac{p'}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} \dots \dots \dots (2)^1$$

oder

$$\frac{p'}{p_0} = \left(\frac{T_e}{T_0} \right)^{\frac{k}{k-1}} \dots \dots \dots (3)$$

Zwischen dem normalen Enddruck p_1 , der normalen Endtemperatur T_1 und den Anfangswerten p_0 und T_0 besteht ferner die Beziehung für konstantes Volumen

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{T_1}{T_0} \dots \dots \dots (4)$$

Nun ist p' stets ein Bruchteil von p_1 , die Teilexplosion kann mehr oder weniger früh einsetzen, bevor die ganze Verbrennung beendigt ist. Wir setzen daher

$$p' = \varphi \cdot p_1 \dots \dots \dots (5)$$

mit $\varphi < 1$.

Mit Gl. 5 wird aus Gl. 4

$$\frac{p'}{p_0} = \varphi \cdot \frac{T_1}{T_0}$$

Durch Gleichsetzen mit Gl. 3 folgt hieraus

$$\varphi \cdot \frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{T_e}{T_0} \right)^{\frac{k}{k-1}}$$

und hiermit

$$T_1 = \frac{T_0}{\varphi} \cdot \left(\frac{T_e}{T_0} \right)^{\frac{k}{k-1}} \dots \dots \dots (6)$$

¹⁾ Hier findet sich bei Holzwarth der Exponent $k-1$.

oder, wenn man T_0 in T_1 ausdrücken will

$$T_0 = \frac{T_1}{\varphi^{k-1}} \cdot \left(\frac{T_e}{T_1}\right)^k \dots \dots \dots (6a)$$

Die Gleichungen 6 und 6a stellen die Bedingung dar, die erfüllt sein muß, damit Teilexplosionen auftreten können. T_e hat in diesen Gleichungen die in Abschn. 57 für die Zündungstemperatur angegebenen Werte, ist also im wesentlichen nur von der Zusammensetzung des brennbaren Gemisches abhängig. Der Exponent k hat den gewöhnlichen Wert des adiabatischen Exponenten, der bei zweiatomigen Gasen bis zu einigen Hundert Grad nur wenig von 1,4 abweicht, bei mehratomigen Gasen (z. B. Methan-Luftmischungen) etwas kleiner ist. φ kann höchstens 1 erreichen. In diesem Falle findet keine Teilexplosion statt, weil gerade in dem Augenblick, wo diese eintreten könnte, der normale Höchstdruck erreicht, d. h. die Verbrennung zu Ende ist. Je kleiner φ wird, in um so größeren Bruchteilen der Masse findet explosive Verbrennung statt.

Um die Grenzen der Explosionsfähigkeit eines Gemisches festzustellen, haben wir daher $\varphi = 1$ zu setzen, womit Gl. 6 ergibt

$$T_{1min} = T_0 \cdot \left(\frac{T_e}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}} \dots \dots \dots (7)$$

Soll also ein Gemisch explosionsfähig sein, so muß es eine normale Verbrennungstemperatur ergeben, die mindestens den Wert nach Gl. 7 erreicht. Schreibt man Gl. 7 in der Form

$$T_{1min} = \frac{T_e^{\frac{k}{k-1}}}{T_0^{\frac{1}{k-1}}}, \dots \dots \dots (7a)$$

so erkennt man, daß diese Mindesttemperatur um so höher sein muß, je niedriger die Anfangstemperatur ist. Setzt man als Mittelwerte

$$T_e = 600 + 273 = 873 \quad k = 1,38,$$

so wird $\log T_{1min} = 10,70528 - 2,63 \cdot \log T_0 \dots \dots (7b)$

Hieraus folgt für

$t_0 =$	0^0	50^0	100^0	150^0	200^0	300^0	400^0
$T_0 =$	273	323	373	423	473	573	673 abs.
$t_{1min} =$	19600	12500	8500	6000	4400	2560	1580 °C
$t_{1min} - t_0 =$	19600	12450	8400	5850	4200	2260	1180 °C.

Damit also Gasgemische bei Anfangstemperaturen zwischen 0^0 und 100^0 C explosive Eigenschaften im obigen Sinne besitzen könnten, müßten durch den normalen Verbrennungsvorgang Temperatursteigerungen um 8400 bis 20000° eintreten. Solche Gemische existieren nicht. Jedoch wird schon bei 200 bis 300^0 Anfangstemperatur die Sachlage ganz anders. Bei 200^0 ist allerdings noch die ge-

waltige Temperatursteigerung von 4200° erforderlich, um nur die Grenze der Explosionsfähigkeit zu erreichen. Mallard und Le Chatelier gaben an, daß bei Verbrennung von C_2N_2 mit 1 Raumt. Sauerstoff die Endtemperatur 4190° war. Mit Wasserstoff-Knallgas wurden Temperaturen über $3300^{\circ}C$ erreicht. Temperatursteigerungen um 2000° sind, wie aus Taf. I, Bd. I zu entnehmen, bei technischen Gasgemischen gewöhnliche Werte.

Solche Gemische werden also explosionsfähig, sobald ihre Anfangstemperatur etwa 300° übersteigt.

Bei den oben an Versuchen nachgewiesenen Drucküberschreitungen lag die Anfangstemperatur immer weit unter 100° . Diese haben also eine andere Ursache, vermutlich die Schwingungen der brennenden Masse, durch die allerdings auch Teilexplosionen entstehen könnten.

Der andere Fall liegt in den Gas- und Benzinmaschinen vor. Kraftgas wird vor der Entzündung meist bis etwa 12 at verdichtet. Das angesaugte Gemisch hat wenigstens 70° Temperatur, so daß am Ende der Kompression eine Temperatur herrscht, die sich aus

$$\frac{T}{273 + 70} = 13^{1,38}$$

zu $441^{\circ}C$ berechnet. Die Mischung hat also, wenn sie 2000° normale Temperatursteigerung besitzt, eine ziemlich bedeutende Explosionsfähigkeit. Aus Gl. 6 folgt

$$\varphi = \frac{T_0}{T_1} \cdot \left(\frac{T_e}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}}$$

Setzt man $T_0 = 441 + 273 = 714$, $T_1 = 714 + 2000 = 2714$, $T_e = 650 + 273 = 923$, so wird $\varphi = \frac{2}{3}$. Die Explosion setzt ein, nachdem die Drucksteigerung $\frac{2}{3}$ des berechenbaren Wertes erreicht hat, also bei einem Druck

$$p' = \frac{2}{3} p_1$$

oder

$$p' = \frac{2}{3} p_0 \cdot \frac{T_1}{T_0} = \frac{2}{3} \cdot 13 \cdot \frac{2714}{714} = 33 \text{ at.}$$

Der momentane Explosionsdruck¹⁾ müßte nach Gl. 1 steigen bis

$$p_e = 33 \cdot \left(1 + \frac{2000}{923}\right) = 105 \text{ at!}$$

Wenn nun auch in Wirklichkeit so hohe Drücke nicht erreicht werden, schon weil die Abkühlung durch die Wände die Temperaturen herabsetzt, so erkennt man doch, daß in den Gasmaschinen mit hoher Kompression, besonders bei scharfen Gemischen, eine Neigung zu erheblichen örtlichen Drucküberschreitungen vorliegt. Im praktischen Gasmaschinenbetrieb vermeidet man mit Recht das Arbeiten mit zu scharfen Gemischen, da hierbei unter Umständen die heftigsten Stöße entstehen. Gefährlich wird aber die Sachlage erst, wenn die Temperatur der Wandungen infolge ungenügender Kühlung das er-

¹⁾ Der Indikator braucht die Höchstdrücke nicht unbedingt anzuzeigen, da diese u. U. an anderen Stellen des Innenraums entstehen, als da wo die Indikatorbohrung sitzt, und sich nicht im ganzen Raum verbreiten. Die ungeheure kurze Dauer dürfte überhaupt ihren Nachweis äußerst erschweren. Daß die Reaktionsgeschwindigkeit die nötigen Beträge erreichen kann, zeigt das Auftreten der Explosionswelle in Röhren.

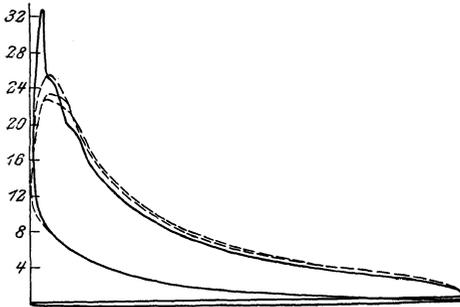


Fig. 145.

fahrungsgemäß zulässige Maß übersteigt¹⁾, wie es z. B. bei dauernd überanstrengten Flugmaschinen-Motoren vorkommen kann.

Ein interessantes Diagramm einer Leuchtgasmaschine (12 at Verdichtung) zeigt Fig. 145. Mitten zwischen normalen Verbrennungen zeigte sich plötzlich eine explosive Drucksteigerung mit bedeutender Drucküberschreitung²⁾.

Der Einfluß der inneren Bewegung (Wirbelung) einer Gasmischung auf die Verbrennungsdauer.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß sich in einer Gasmischung, die in innerer Bewegung ist, die an einer Stelle eingeleitete Entzündung in anderer Weise fortpflanzen muß, als in einer ruhenden Gasmasse. Die Flamme wird hier nicht nur durch Wärmeleitung von Schicht zu Schicht, sondern auch durch ihre eigene Bewegung weitergetragen. Daß auch in diesem Falle, wie früher für ruhende Gemische festgestellt, schärfere Gemische rascher verbrennen als schwächere, ist zu erwarten.

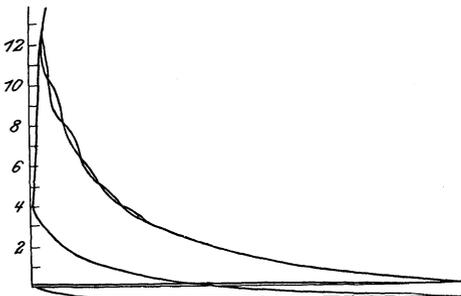


Fig. 146.

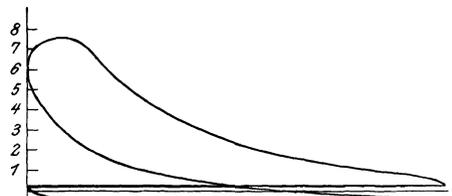


Fig. 147.

Im Gasmaschinenbau ist dies eine wohlbekannte Tatsache, die durch Indikator diagramme wie Fig. 146 und 147 veranschaulicht wird. In dem Leerlaufdiagramme Fig. 146, wobei die Maschine mit gasreichem Gemisch arbeitete, verläuft die Verbrennung sehr viel rascher als in Diagr. 147, das sich bei gasarmem Gemisch ergab.

In den Gasmaschinen-Zylindern liegt dieser Grundfall vor. Das während der Ansaugung mit einer mittleren Geschwindigkeit

¹⁾ Vgl. Fußbemerkung S. 309.

²⁾ Dieses Diagramm wurde nur einmal in solcher Form erhalten bei einer Maschine, die unzählige Male indiziert worden war. Frühzündung, wie sie wohl bei dem ausgezogenen Diagramm vorliegt, bewirkt auch normal einen höheren Druck als Totpunktzündung.

keit von 30—40 m/sek in den Zylinder einströmende Gasgemisch ist schon infolge der vorangehenden Mischung von Gas und Luft in lebhafter innerer Bewegung und durch die plötzliche Hemmung der Stromgeschwindigkeit im Zylinder wird eine gewaltige Wirbelbewegung in der Gesamtmasse hervorgerufen. Nun vergeht zwar vom Ende des Ansaugens bis zum Zündbeginn fast ein voller Hub, währenddessen die Masse komprimiert wird. Bei dem raschen Gang der Maschinen ist diese Zeit aber stets sehr kurz, z. B. bei 200 minütl. Umdr. $3/20$ sek, bei 1200 Umdr. nur $1/40$ sek. In dieser Zeit kann sich der Gasinhalt unmöglich beruhigen. Er wird am Ende der Kompression noch eine um so stärkere innere Bewegung besitzen, je rascher die Maschine läuft.

Schon Mallard und Le Chatelier berichten, daß bei Versuchen von Schloesing und Mondésir zur Untersuchung des Verbrennungsvorgangs in Gasmaschinen der große Einfluß erkannt worden ist, den die innere Bewegung auf die Verbrennungsdauer von Gasmischungen ausübt. „Sehr langsam brennende Gasgemenge können Gelegenheit zu sozusagen augenblicklichen Verbrennungen, d. h. zu eigentlichen Explosionen geben, wenn man im Augenblick der Verbrennung eine innere sehr lebhaftige Bewegung hervorruft.“

In neuester Zeit hat sich besonders Dugald Clerk¹⁾ eingehend mit dieser Frage befaßt. Clerk war durch vielfache Beobachtungen und Vergleiche schon seit längerer Zeit zu der Ansicht gekommen, „daß Gasmaschinen unausführbar wären, wenn die Verbrennungsdauer im Gasmaschinen-Zylinder dieselbe wäre, wie bei den Verbrennungsversuchen im geschlossenen Gefäß. In einer Gasmaschine mit 150 minütl. Umdr., also 0,2 sek Hubdauer, würde es unmöglich sein, bis zum Ende des Hubes den Höchstdruck zu erhalten (da dessen Entwicklung in der Bombe selbst etwa 0,2 sek in Anspruch nimmt!). In einer gewöhnlichen Maschine, die mit 150 Umdr. läuft, wird der Höchstdruck schon nach $1/20$ bis $1/30$ sek erreicht. Eine vollständige Erklärung dieses Unterschieds fehlte bis vergangenes Jahr (1912), als ich im Laufe einiger Versuche fand, daß die Dauer des Druckanstiegs in der gleichen Maschine sich mit der Umdrehungszahl änderte, abnehmend mit wachsender Drehzahl, und daß dies der Turbulenz oder Wirbelbildung zu verdanken war, die durch das Einströmen des Gases beim Saughub entsteht und während des Verdichtungshubes fort dauert“.

Den Beweis dafür erbrachte Clerk an der Maschine selbst. Er ließ sie zunächst normal laufen, wobei sich ein gewöhnliches Diagramm mit rascher Verbrennung ergab. Dann wurde die Zündung für einige Hübe abgestellt und ebenso, nachdem frisches Gemisch im Zylinder war, die Einlaß- und Auslaßsteuerung, während die Maschine weiterlief. Auf diese Weise beruhigte sich die heftige innere Bewegung der Gasmasse, und als die Zündung wieder an-

¹⁾ Engineering 1913, 2. Halbj., S. 61.

gestellt wurde, ergab sich eine Verbrennungslinie mit so bedeutender Verzögerung der Verbrennung, daß das Diagramm einen für den Gasverbrauch sehr nachteiligen Verlauf nimmt. Daraus folgert Clerk, daß die Wirbelung infolge des Ansaugens als eine Grundbedingung der raschen Verbrennung und als eine Lebensfrage der Maschine zu betrachten sei. Clerk findet die Verbrennungsgeschwindigkeit in einer laufenden Gasmaschine 4 bis 5 mal so groß, als bei Bombenversuchen.

Zu gleicher Zeit wie Clerk untersuchte Hopkinson den Einfluß der Turbulenz auf die Verbrennungsdauer auf ganz anderem Wege. In der Mitte eines zylindrischen Verbrennungsraums von 300 mm Durchm. und 300 mm Länge befand sich ein kleiner Ventilator. Durch verschiedene Umdrehungszahlen desselben konnten verschiedene Wirbelungsgrade hervorgebracht werden. Die Versuche ergaben ein bedeutendes Wachstum der Verbrennungsgeschwindigkeit infolge der Gasbewegung. Bei einer Mischung von 1 Raumteil Leuchtgas und 9 Raumt. Luft war die Verbrennungszeit bei ruhendem Ventilator 0,13 sek. Lief der Ventilator mit 2000 minütl. Umdrehungen, so brauchte die Verbrennung nur 0,03 sek, bei 4500 minütl. Umdr. nur 0,02 sek, also nur den sechsten Teil der Zeit im ruhenden Gas.

60. Die Oberflächenverbrennung oder flammenlose Verbrennung.

Unter Oberflächenverbrennung versteht man die Verbrennung eines Gemisches aus Brenngas und Luft in inniger Berührung mit einem hochoverhitzten festen Körper. Da bei dieser Art der Verbrennung keine sichtbare Flamme entsteht, vielmehr der Verbrennungsvorgang sich nur durch Glühen des festen Körpers kundgibt, so bezeichnet man diese Verbrennung auch als flammenlos.

Die Grunderscheinungen sind folgende. Drückt man ein brennbares Gemisch, das die zur Verbrennung nötige oder eine größere Luftmenge enthält, durch eine poröse Platte aus feuerfestem Material und entzündet das Gas auf der Austrittsseite der Platte, so brennt es zunächst unter Flammenentwicklung im Luftraum. Sobald sich aber die Oberfläche der Platte hinreichend erhitzt hat, verschwindet die Flamme. Die Verbrennung findet von da ab im Inneren des Körpers, d. h. in den Porenräumen statt, und die Platte gerät infolgedessen in dem der Austrittsseite zu gelegenen Teil in starkes Glühen. Dagegen bleibt sie, bei genügender Gasgeschwindigkeit, auf der Eintrittsseite so kalt, daß sich die Gase an der inneren Oberfläche noch nicht entzünden. Die Verbrennung findet also ausschließlich im Inneren des festen porösen Körpers statt.

Die gleiche Erscheinung tritt auf, wenn man das Gasluftgemisch durch einen Haufen grobkörniges, feuerfestes Material führt. Die Verbrennung zieht sich kurze Zeit nach der am Austritt aus dem Haufen eingeleiteten Entzündung in das Innere zurück, und die ge-

schichtete Masse gerät in heftiges Glühen ohne Flammenentwicklung an ihrer Oberfläche.

Von besonderem technischem Interesse ist die Verwendung dieser Verbrennungsart zur Dampferzeugung mittels Heizrohrkesseln, den sogenannten Bone-Schnabel-Kesseln.

Die Heizrohre von 75 mm Lichtweite und 1 bis 1,5 m Länge sind in ihrer ganzen Länge mit feuerfestem Material von etwa 10 mm Korngröße angefüllt. Das Gasluftgemisch wird dem einzelnen Heizrohr durch ein 13 mm weites Loch in einem feuerfesten Pfropfen zugeführt, durch den das Heizrohr auf der Eintrittsseite geschlossen ist. Zum Durchsaugen der Gase durch die Heizröhren ist ein Unterdruck von 500 mm Wassersäule am Austrittsende des Kessels erforderlich, der durch einen Ventilator erzeugt wird. Die Verbrennung stellt sich nach kurzer Zeit so ein, daß sie unmittelbar hinter dem Pfropfen beginnt. Sie erstreckt sich keineswegs auf den ganzen Durchmesser und noch viel weniger auf die ganze Länge der Heizrohre. Vielmehr ist die Verbrennung schon innerhalb einer Rohrstrecke von etwa 100 mm beendet, und der Durchmesser der Verbrennungszone beträgt nicht mehr als etwa 25 mm. In diesem sehr kleinen zylindrischen Raum von 100 mm Länge und 25 mm Durchmesser gerät die Rohrfüllung in hohe Weißglut. Die Wärmeabgabe nach außen in der Umgebung dieser Zone ist so stark, daß in der Nähe der Wand die feuerfeste Masse nur noch rotglühend ist und die Heizrohre nicht beschädigt werden. Die Füllung der Rohre hinter der Verbrennungszone dient lediglich der rascheren Wärmeübertragung an die Rohrwände. Am Ende der Heizrohre treten die Verbrennungsgase mit nur etwa 200° aus. Diese Kessel besitzen die bisher unerhörte stündliche Verdampfungsfähigkeit von 105 bis 150 kg Dampf für 1 qm Heizfläche (gegenüber höchstens 40 kg in anderen Kesseln).

Die Tatsache, daß sich die Verbrennung im Inneren der feuerfesten Masse vollzieht, erklärt sich einfach daraus, daß sich diese Masse einige Zeit nach der Entzündung des Gasgemisches durch Wärmestrahlung von der Flamme aus erhitzt. Sobald eine Schicht die Entzündungstemperatur von 550° bis 600° erreicht hat, muß die Gasmischung sich an ihr entzünden. Ist dies geschehen, so erhitzt sich das feuerfeste Material sehr rasch bis auf tiefere Schichten (entgegen der Gasströmung) und die Zone, in der die Verbrennung beginnt, rückt infolgedessen immer tiefer in die feste Masse hinein. Diese erreicht auch bald an der Austrittsseite Temperaturen, die der Verbrennungstemperatur des Gemisches gleichkommen. Durch diese heißen Schichten können keine Gasteilchen unverbrannt hindurchgelangen, sofern nur für Gegenwart des nötigen Sauerstoffs gesorgt ist, und man versteht, daß die auf diese Weise bewirkte Verbrennung eine sehr vollkommene sein muß, auch ohne den bei gewöhnlicher Verbrennung nötigen Luftüberschuß¹⁾. Zur Erklärung dieses Umstandes und der großen Raschheit der Verbrennung

¹⁾ Dies wird als ein Hauptvorteil dieser Feuerungsart gegenüber den gewöhnlichen Feuerungen angeführt und kann es auch sein, besonders wenn es vorzugsweise auf Erzielung sehr hoher Verbrennungstemperaturen ankommt. Mit Recht wird aber von G. Neumann (Fußbem. S. 318) hervorgehoben, daß aus Betriebsgründen dennoch stets mit einem Luftüberschuß von mindestens 15 bis 20 v. H. zu arbeiten sein wird. Ein Luftüberschuß von 50 bis 100 v. H., wie in den Feuerungen mit festen Brennstoffen, ist übrigens auch bei gewöhnlichen Gasfeuerungen, wenn sie nicht mit sehr minderwertigen Gasen arbeiten, nicht nötig.

hat man auch die katalytische (d. h. die Reaktion beschleunigende) Mitwirkung der hoch erhitzten inneren Oberflächen herangezogen¹⁾.

Die Untersuchung und technische Ausgestaltung der Oberflächenverbrennung ist in erster Linie Bone in England und Schnabel in Deutschland zu verdanken²⁾. Die technische Entwicklung ist noch zu kurz, um ein endgültiges Urteil über den Umfang der praktischen Verwertbarkeit der neuen Verbrennungsmethode zu erlauben.

Die Gasturbine.

61. Wesen und bisherige Erfolge der Gasturbine.

Unter Gasturbine oder Verbrennungsturbine versteht man einen der Dampfturbine ähnlichen Motor, der unmittelbar durch die Verbrennungsgase des Brennstoffs, dessen chemische Energie man in Arbeit umsetzen will, beaufschlagt wird. Seit den großen Erfolgen der Dampfturbinen wurde die Aufgabe, solche Maschinen in einer für den technischen Betrieb brauchbaren Ausführung zu bauen, mit Nachdruck zu lösen versucht. Die Erfahrung hat bisher gelehrt, daß die eigenartigen Schwierigkeiten dieses hochbedeutsamen technischen Problems selbst mit allen verfügbaren Mitteln der heutigen Technik nicht so leicht zu überwinden sind. Darin spricht sich die Tatsache aus, daß hier ein seinem ganzen Wesen nach neues Problem vorliegt, ähnlich denen, deren Lösung mit den Namen Otto und Diesel verknüpft ist.

Insbesondere von zwei Seiten wurden Gasturbinen in großem Maßstab entworfen, gebaut und untersucht: in Frankreich von der Société anonyme des Turbomoteurs nach den Angaben von René Armengaud und Ch. Lemale³⁾ und in Deutschland von Hans Holzwarth in Verbindung mit E. Junghans und den Maschinenfabriken von Körting und von Brown-Boveri.

Diese beiden, in sehr großen Abmessungen ausgeführten, von einander gänzlich verschiedenen Maschinen entsprechen in ihren

¹⁾ Eine vergleichende Besprechung der verschiedenen zur Erklärung aufgestellten Theorien vgl. Stahl und Eisen 1913 S. 593. Einigkeit scheint darüber noch nicht zu herrschen.

²⁾ In dieser Hinsicht muß auf die Veröffentlichungen in den Fachzeitschriften verwiesen werden, insbesondere Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1913, S. 281, Blum, Die flammenlose Verbrennung und ihre Bedeutung für die Industrie; Stahl und Eisen 1913, S. 593, Flammenlose Oberflächenverbrennung (B. Neumann). Eine sehr lesenswerte kritische Betrachtung über den Bone-Schnabel-Kessel im Vergleich mit anderen Kesseln enthält Stahl und Eisen 1913, S. 1934. G. Neumann, Zur Beurteilung der Bone-Schnabel-Kessel. Veröffentlichungen von Bone im Engineering 1911, S. 487; 1912, S. 633.

³⁾ Nach Engineering 1912, II, S. 367, Note on the Gas-Turbine, by Dug. Clerk hat Armengaud selbst über seine Versuche mit dieser Turbine berichtet in Cassier's Magazine, 1907. Vgl. auch Schweizer. Bauzeitung 53. Bd., 1909 S. 36: Essai d'une turbine à pétrole, par A. Barbezat.

Grundgedanken einerseits dem durch die Dieselsche Ölmaschine, andererseits dem durch die Ottosche Gasmaschine verkörperten Verbrennungsprinzip. In der französischen Gasturbine findet die Verbrennung unter unveränderlichem Druck wie bei Diesel, in der deutschen Gasturbine bei unveränderlichem Raum wie in Ottos Gasmotor statt.

Das Arbeitsverfahren der Armengaudschen Gleichdruckturbine ist folgendes. Druckluft von etwa 5 at und atmosphärischer Temperatur wird in ununterbrochenem Strom in eine an der Turbine selbst angebrachte Verbrennungskammer von verhältnismäßig kleinen Abmessungen geleitet, die mit feuerfestem Material (Karborundum) ausgekleidet ist. In diese Kammer wird fein zerstäubtes Petroleum eingespritzt und zu Anfang des Betriebs durch einen glühenden Platindraht entzündet. Nachdem die Wände der Kammer Glühtemperatur erreicht haben, kann die Zündung abgestellt werden. Aus der Verbrennungskammer führt eine mehrere Meter lange Rohrleitung die Feuergase zu den Laval-Düsen der Turbine. Um nun die Gase nicht mit ihrer sehr hohen Temperatur in die Düsen gelangen zu lassen, wird in diese Leitung fein zerstäubtes Wasser eingespritzt, das vorher im Mantel der Turbine und der Verbrennungskammer hoch erhitzt worden ist. Durch die heißen Gase wird das Wasser verdampft und überhitzt, und die Gas-Temperatur von etwa 1500° auf etwa 560° herabgesetzt. Dieses Gas-Wasserdampfgemisch tritt durch Laval-Düsen in das Laufrad, treibt dieses an und verläßt es mit etwa 420°. Die Turbine selbst bestand aus einem Kurtisrad von 950 mm Durchmesser mit 2 Laufkränzen und einem dazwischen liegenden festen Leitschaufel-Kranz. Der Nutzwiderstand wurde durch einen großen Turbokompressor nach Rateau mit drei Gehäusen gebildet, der von der Turbinenwelle direkt angetrieben war. Dieser Kompressor liefert gleichzeitig die Druckluft für den Betrieb der Verbrennungskammer. Die Turbine soll (nach Clerk) 300 PS Nutzleistung entwickelt haben, gemessen durch die Lieferungs menge an Druckluft, die nicht von der Turbine selbst wieder verbraucht wird. Sie soll (nach Clerk) einen Brennstoff-Verbrauch für die PSe-Stunde von 1,75 kg Petroleum gezeigt haben. Selbstverständlich ist dieser Verbrauch viel zu hoch, um mit irgend einem, noch so billigen Öl einen wirtschaftlichen Betrieb zu ermöglichen¹⁾.

Welches die eigentlichen Gründe für den Mißerfolg waren, dürfte sich nach den knappen Angaben über Bau, Betriebsverhalten und Versuche schwer erkennen lassen. Nach Clerk sind die Versuche mit dieser Maschine nach dem frühen Tod Armengauds nicht fortgesetzt worden.

Die Holzwarth-Turbine²⁾ ist von der Armengaudschen sehr verschieden. Die Verbrennung des Gasluftgemisches in dieser mit Kraftgas betriebenen Turbine erfolgt absetzend in einer größeren

¹⁾ „N'oublions pas que les premières turbines de Laval et Parsons étaient des souffles de vapeur, et que le premier moteur de Lenoir consommait 3 m³ de gaz par cheval effectif, c'est à dire plus de six fois autant que les moteurs d'aujourd'hui“ (Barbezat). („Vergessen wir nicht, daß die ersten Turbinen von Laval und Parsons Dampfesser waren und der erste Lenoir-Motor 3 cbm Gas für die PSe-Stunde verbrauchte, d. h. mehr als sechsmal so viel als die heutigen Motoren“).

²⁾ Hans Holzwarth, Die Gasturbine, Theorie, Konstruktion und Betriebsergebnisse von zwei ausgeführten Maschinen (1911). Ferner Jahrbuch der Schiffbautechn. Gesellsch. 1912, Vortrag von H. Holzwarth, und Journal für Gasbeleuchtung 1912, Nr. 39, Über die Gasturbine. Diskussionen über diese Turbine in Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1912, S. 963: H. Holzwarth, Der Wirkungsgrad der Explosions-Gasturbine und A. Stodola: Zum Wirkungsgrad der Explosionsturbine.

Anzahl von Verbrennungskammern, die rund um den Läufer der Turbine angeordnet sind. Die einzelne Kammer wird mit Luft und Gas (oder zerstäubtem Öl) unter geringem Überdruck aufgeladen und alsdann entzündet. Im Augenblick, wo der höchste Verbrennungsdruck erreicht ist, öffnet sich ein Ventil, das den hoch erhitzten und auf 5 bis 11 at gespannten Verbrennungsprodukten Zutritt zu einem Leitkanal gibt, durch den die Gase den Laufkranz eines zweistufigen Kurtisrades beaufschlagen. Nachdem sich die Kammer bis auf den Gegendruck entleert hat, muß sie mit frischer Luft gespült werden, die durch das noch offene Düsenventil auch in das Laufrad gelangt und dieses kühlt. Darnach wird in die Kammer die nötige Kraftgasmenge eingepumpt. Sehr wesentlich ist nun ferner, daß der Arbeitsaufwand für die zum Laden und Spülen der Kammern und zum Absaugen der Abgase der Turbine nötigen Ventilatoren nicht von der Turbine selbst aufgebracht wird, sondern von einer Dampfturbine, deren Betriebsdampf durch die Abgase der Gasturbine in einem von Holzwarth als „Regenerator“ bezeichneten Dampfkessel erzeugt wird. Dadurch wird einerseits die Gasturbine von dieser Arbeit entlastet und andererseits wird der Arbeitsprozeß der Gasturbine selbst, die mit erhöhter Anfangsspannung (1,6 at abs) und verminderten Gegendruck arbeitet (0,9 at), erheblich verbessert.

Mit 1200 cbm stündlicher Kraftgasmenge wurden nach den Messungen von Holzwarth 450 PS am Radumfang gewonnen. Hiernach würde der Gasverbrauch $1200/450 = 2,67$ cbm für die PS-Stunde, also der Wirkungsgrad auf das Gas bezogen $633 \cdot 100 / 2,67 \cdot 1200 = \text{rd. } 20$ v. H. betragen. Wenn sich dieser Wert in der Folge bestätigt oder noch verbessert, so würde diese Gasturbine den Wirkungsgrad der besten Dampfturbinen erreichen oder übertreffen.¹⁾

Weitere Versuche mit verbesserten Konstruktionen sind im Gange.

62. Die verfügbare Strömungsenergie bei der Entleerung eines mit erhitzten und gespannten Gasen angefüllten Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt.

Die Grundaufgabe der Explosionsturbine ist folgende. In einem geschlossenen Gefäß befindet sich ein Gemisch aus Brennstoff und

¹⁾ Es kann nicht Aufgabe eines Lehrbuchs sein, über die Kritik zu berichten, die an den Arbeiten Holzwarths geübt worden ist und — wie regelmäßig bei neuen Erscheinungen von so grundlegender Art — geübt werden mußte. Die Ansicht, welche sich Verf. aus der bisher vorliegenden Entwicklung über die Gasturbine gebildet hat, findet ihren Ausdruck darin, daß für die theoretischen Ausführungen der folgenden Abschnitte nicht etwa eine Zusammenstellung der bisher gegebenen Theorien über denkbare Gasturbinenprozesse gewählt wurde. Vielmehr sind nur — in Übereinstimmung mit der ganzen Tendenz dieses Buches — die theoretischen Grundlagen der Holzwarth-Turbine als der bisher einzig erfolgreichen wirklichen Vertreterin behandelt. Hierbei konnte Verf. natürlich von den unverrückbaren Grundlagen der Thermodynamik nicht abweichen. Aber die wirkliche Holzwarth-Turbine verträgt nach Ansicht des Verf. eine solche Darstellung, unter welcher eine Fiktion wie die „verdichtungslose Explosionsturbine mit dem Prozeß des Lenoir-Motors“ erliegen müßte.

Luft von der Temperatur T_0 , dem Drucke p_0 und dem Heizwert H_g Cal/kg (Gemisch-Heizwert oder Inhalt an chemischer Energie). Wenn nun das Gemisch entzündet wird und unter Temperatur- und Drucksteigerung vollkommen verbrennt, welche Strömungsenergie führen die Produkte der Verbrennung im Ganzen mit sich, wenn das Gefäß nach Ablauf der Verbrennung bis zum Anfangsdruck p_0 (oder nur bis $p_i > p_0$) durch Öffnen einer Mündung entleert wird¹⁾? Vorausgesetzt ist hierbei, daß während der Verbrennung entweder kein Wärmeverlust an die Wände stattfindet, oder daß ein solcher Verlust seiner Größe nach bekannt ist und von vornherein angesetzt wird.

Wir werden zwei Fälle unterscheiden, erstens den gedachten Fall, daß auch während der Entleerung kein Wärmeaustausch zwischen Gasinhalt und Gefäßwand stattfindet, zweitens den Fall, daß während dieser Zeit ein beliebiger Wärmeaustausch besteht.

Ferner kann der Fall so liegen, daß der Anfangsdruck p_0 des unverbrannten Gemisches mit dem Atmosphärendruck übereinstimmt und die Ausströmung gegen atmosphärischen Druck erfolgt, oder so, daß der Gemischdruck höher als der Druck der Atmosphäre und der Gegen- druck niedriger als dieser ist. In diesem Abschnitt wird der erste dieser Fälle behandelt, im nächsten Abschnitt der zweite, der bei der Holzwarth-Turbine vorliegt.

Im Druckvolumen-Diagr. Fig. 148 stellt A den Anfangszustand des Gemisches vor der Verbrennung dar; dem Freiwerden der Verbrennungswärme entspricht eine Steigerung der Temperatur von T_0 auf T_1 gemäß

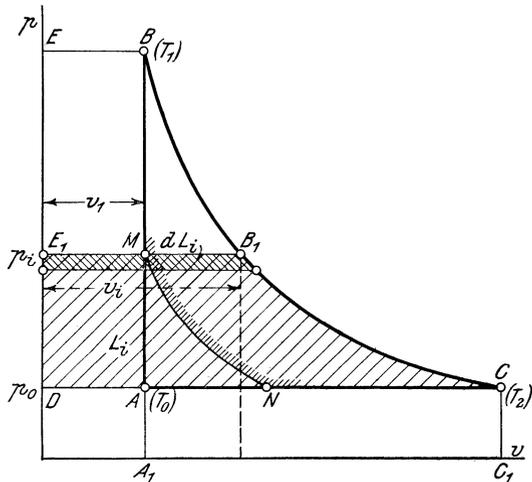


Fig. 148.

$$H_g = c_v (T_1 - T_0) \dots \dots \dots (1)$$

mit c_v als spez. Wärme der Verbrennungsprodukte. Wie bekannt ist c_v mit der Temperatur veränderlich. Daher ist genauer zu schreiben

$$H_g = c_{v_m} (T_1 - T_0) \dots \dots \dots (1a)$$

¹⁾ Die Mündung ist so zu denken, daß sie die jeweils größtmögliche Strömungsenergie ergibt (also bei überkritischen Gasdrücken als Laval düse mit veränderlichem Öffnungsverhältnis) und Strömungswiderstände nicht vorhanden sind.

mit c_{v_m} als mittlerer spez. Wärme zwischen T_0 und T_1 , oder

$$H_g = \int_{T_0}^{T_1} c_v dT \dots \dots \dots (1b)$$

Am bequemsten erhält man $T_1 - T_0$ aus der Energietafel in Bd. I S. 76, Taf. 1. — Jedenfalls ist hier die Ermittlung der Verbrennungstemperaturen als bekannt vorauszusetzen. Die Beträge von H_g bewegen sich für die verfügbaren Brennstoffe praktisch zwischen etwa 300 bis 700 Cal für 1 kg Brennstoff-Luftgemisch (Bd. I S. 81, 174) und demgemäß die Temperatursteigerung durch Verbrennung zwischen etwa 1200° und 2500° C. Bei noch schärferen Gemischen, besonders solchen von reinem Sauerstoff mit Brennstoff, steigen die Temperaturen noch höher und können nur unter Berücksichtigung der Dissoziation berechnet werden. Diese Fälle kommen aber gerade für die Gasturbine nicht in Betracht.

Mit der Temperatursteigerung folgt die Drucksteigerung gemäß der Zustandsgleichung der Gase aus

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{T_1}{T_0} \dots \dots \dots (2)$$

wenn die Verbrennung ohne Volumen-Kontraktion oder -Dilatation erfolgt.

Ist dies nicht der Fall, so wird

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{T_1}{T_0} \cdot \frac{R_1}{R_0} \dots \dots \dots (2a)$$

mit R_1 und R_0 als Gaskonstanten vor und nach der Verbrennung (Bd. I, Abschn. 9 u. 9 a). Dieser Einfluß führt meistens zu einer geringen Erniedrigung des Verbrennungsdrucks (Kontraktion), u. U. aber auch zum Gegenteil (Dilatation, z. B. bei Benzin). Wir setzen der Einfachheit wegen einen Brennstoff voraus, für den $R_1 = R_0$ ist.

Gleichung 2 läßt sich auch schreiben

$$p_1 = p_0 \cdot \left(1 + \frac{T_1 - T_0}{T_0} \right) \dots \dots \dots (3)$$

und da $T_1 - T_0$ nach Gl. 1 unabhängig vom Druck ist, so folgt, daß bei gleichem Anfangsdruck p_0 der Verbrennungsdruck um so niedriger ist, je höher die Anfangstemperatur des Gemisches ist. Der Druck nach Gl. 3 ist der normale Verbrennungsdruck.

Bei seinen Versuchen hat nun Holzwarth gefunden, daß bei höheren Anfangstemperaturen der Gemische, wie sie z. B. entstehen, wenn die Verbrennungskammern gar nicht oder unzureichend gekühlt werden, Überschreitungen dieses Druckes auch bei den langsam brennenden Kraftgas-Luftgemischen vorkommen. Die Erklärung dieser für die Gasturbine höchst wichtigen Erscheinung enthält Abschn. 59 S. 310. Diese Drucküberschreitungen entstehen als Folge von örtlichen Überschreitungen der Verbrennungstemperatur um den Betrag $t_e - t_0$, mit t_e als Entzündungstemperatur. Ist also z. B. $t_e = 600^\circ$, $t_0 = 200^\circ$, so kann in gewissen Teilen der brennenden Gasmasse die normale Verbrennungstemperatur um $600 - 200 = 400^\circ$ überschritten werden. Beträgt die berechenbare Temperatursteigerung 1500° , so erhalte man bei 30° Anfangstemperatur **1530° normale** Verbrennungstempera-

tur. Im anderen Falle dagegen erhält man $200 + 1500 + 400 = 2100^{\circ}$, wenigstens in Bruchteilen der Masse. Holzwarth betont nun mit Recht, daß diese hohen Temperaturen wegen des viel größeren Strahlungsverlustes für die Gasturbine sehr nachteilig sind und bezeichnet den Prozeß im letzteren Falle als Heizprozeß im Gegensatz zum ersteren Prozeß, den er den motorischen Prozeß nennt. Bei der Gasturbine sind die Verhältnisse so zu wählen, daß alle unnötigen Wärmeverluste vermieden werden, und die Hauptbedingung dafür ist, daß keine Heizprozesse in den Verbrennungskammern vorkommen, womit auch Überschreitungen des normalen Verbrennungsdrucks ausgeschlossen sind.

Die Ausströmungs-Energie.

a) Adiabatische Ausdehnung im Innern des Gefäßes.

Dieser Fall wird, wie auch in Abschn. 48 erläutert, dann annähernd eintreten, wenn die Ausströmung sehr kurze Zeit dauert, also die Ausströmöffnung groß ist.

In Fig. 148 ist dann die Linie BC , die den Zusammenhang zwischen den augenblicklichen Werten des Druckes und des spezifischen Volumens im Innern während der Entleerungszeit darstellt, eine adiabatische Druckvolumenkurve. Gleichzeitig stellt aber diese Kurve von irgend einem Punkte B_1 an bis zum Ende C die Zustandsänderung dar, die ein beim Druck p_i noch in der Kammer befindliches Massenelement erfährt, wenn es die Mündung passiert.

Die Ausströmgeschwindigkeit w_0 im ersten Augenblick, wo der Innendruck noch den Anfangswert p_1 besitzt, ist

$$w_0 = \sqrt{2 g L_0}$$

wenn L_0 die unter EB liegende Arbeitsfläche $EBCD$ darstellt (Bd. I, Abschn. 52 Gl. 4). Dagegen ist in einem beliebigen späteren Zeitpunkt mit dem Innendruck p_i die Ausströmgeschwindigkeit

$$w = \sqrt{2 g L_i} \dots \dots \dots (4)$$

mit L_i als der unter $E_1 B_1$ liegenden Fläche $E_1 B_1 CD$.

Im Zeitelement dt , das auf den dem Druck p_i (Punkt B_1) entsprechenden Zeitpunkt folgt, ströme nun die Gewichtsmenge dG aus. Die Bewegungsenergie des Gasstrahls in diesem Augenblick, gemessen für 1 kg der ausströmenden Masse, ist

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{g} \cdot w^2,$$

also für die im Zeitelement ausströmende Masse dG

$$d\Omega = \frac{1}{2} \frac{dG}{g} \cdot w^2, \dots \dots \dots (5)$$

oder mit dem Wert von $w^2/2g$ aus Gl. 4

$$d\Omega = L_i \cdot dG \dots \dots \dots (6)$$

Nun ist bis zu dem durch Punkt B_1 bezeichneten Zeitpunkt das Gasgewicht ausgeströmt

$$G = \frac{V}{v_1} - \frac{V}{v_i}, \quad \dots \dots \dots (7)$$

weil mit V als Rauminhalt des Gefäßes, v_1 als spez. Volumen am Anfang, v_i im betrachteten Zeitpunkt, der Wert V/v_1 das anfängliche Gewicht, V/v_i das im Punkt B_1 noch im Gefäß befindliche Gewicht darstellt.

Durch Differentiation von Gl. 7 folgt

$$dG = -V \cdot d \frac{1}{v_i} \quad \dots \dots \dots (8)$$

Mit diesem Wert wird aus Gl. 6 das Element der Bewegungsenergie

$$dQ = -VL_i \cdot d \frac{1}{v_i} \quad \dots \dots \dots (9)$$

Durch Summation dieser Werte vom Anfangsdruck p_1 bis zum beliebigen Innendruck p_i folgt

$$Q_i = -V \int_{p_1}^{p_i} L_i \cdot d \frac{1}{v_i} \quad \dots \dots \dots (10)$$

wobei L_i die gesamte bei der Entleerung von p_1 bis p_i in die ausströmenden Massen übergegangene Bewegungsenergie darstellt.

Dieser Ausdruck, der für beliebige Gase und Dämpfe in beliebigen Zuständen gilt, kann wesentlich anschaulicher dargestellt werden. Schreibt man das Integral

$$\int L_i \cdot d \frac{1}{v_i}$$

nach dem Verfahren der teilweisen Integration¹⁾ in der Form

$$\frac{L_i}{v_i} - \int \frac{dL_i}{v_i}$$

und bedenkt, daß der schmale Flächenstreifen unter $E_1 B_1$ Fig. 148

$$dL_i = v_i dp_i$$

ist, so wird

$$\begin{aligned} \int L_i \cdot d \frac{1}{v_i} &= \frac{L_i}{v_i} - \int \frac{v_i dp_i}{v_i} \\ &= \frac{L_i}{v_i} - p_i \end{aligned}$$

¹⁾ $\int x dy = xy - \int y dx.$

und

$$\int_{p_1}^{p_i} L_i \cdot d \frac{1}{v_i} = \left(\frac{L_i}{v_i} - p_i \right) - \left(\frac{L_0}{v_1} - p_1 \right).$$

Somit ist nach Gl. 10

$$\mathfrak{Q}_i = V \cdot \left[\frac{L_0}{v_1} - p_1 - \frac{L_i}{v_i} + p_i \right]$$

oder

$$\mathfrak{Q}_i = \frac{V}{v_1} \cdot \left[L_0 - L_i \cdot \frac{v_1}{v_i} - v_1 \cdot (p_1 - p_i) \right] \dots (11)$$

Hierin stellt

$$\frac{V}{v_1} = G_0$$

das zu Anfang in der Kammer befindliche Gemengegewicht dar und man kann auch schreiben

$$\mathfrak{Q}_i = G_0 \left[L_0 - L_i \cdot \frac{v_1}{v_i} - v_1 \cdot (p_1 - p_i) \right] \dots (11a)$$

Der Klammerausdruck

$$L_0 - L_i \cdot \frac{v_1}{v_i} - v_1 \cdot (p_1 - p_i) = \frac{\mathfrak{Q}_i}{G_0} \dots (11b)$$

stellt somit die für 1 kg anfänglichen Kammerinhalt bei der Drucksenkung von p_1 bis p_i freigewordene Bewegungsenergie dar. Die Gl. 11 und 11a zeigen übrigens, daß die aus Kammern von verschieden großen Inhalten (bei gleichem Anfangszustand der Gase) gewonnenen Energiebeträge dem Rauminhalt der Kammern oder den anfänglich darin enthaltenen Gasgewichten proportional sind, wie zu erwarten. Die Größe der Mündungen ist dabei ohne Einfluß.

Ist die Entleerung beendet, also $p_i = p_0$ geworden, so wird nach Gl. 11a der Gesamtbetrag der aus der Kammer gewinnbaren Bewegungsenergie wegen $L_i = 0$

$$\mathfrak{Q} = G_0 \cdot [L_0 - v_1(p_1 - p_0)] \dots (12)$$

Dieser Ausdruck, mit $G_0 = 1$, wird in Fig. 148 durch die Fläche ABC dargestellt, da

$$L_0 = \text{Fläche } EB CD$$

und

$$v_1(p_1 - p_0) = \text{Fläche } EB AD$$

ist.

Man kann die Fläche ABC auch noch anders zusammenstellen. Es ist

$$\text{Fläche } BCC_1A_1 = \frac{1}{A} \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

(Bd. 1, Abschn. 90),

$$\text{Fläche } ACC_1A_1 = p_0(v_2 - v_1).$$

Daher

$$\text{Fläche } ABC = \frac{1}{A} \int_{T_1}^{T_2} c_v dT - p_0 \cdot (v_2 - v_1).$$

Dies ist die gewöhnliche gleichbedeutende Darstellung dieses Arbeitswertes.

Auch der Teilbetrag der gewinnbaren Energie bis zur Entleerung auf den Druck p_i nach Gl. 11a ist graphisch darstellbar, Fig. 148. Man braucht nur von der Fläche $L_0 = EBCD$ das Rechteck $v_1(p_1 - p_i) = EBME_1$ abzuziehen und außerdem den Bruchteil v_1/v_i der Fläche $L_i = B_1CDE_1$. Diesen Bruchteil erhält man, wenn man die Abszissen der Kurve B_1C in dem festen Verhältnis $v_1/v_i = EB/E_1B_1$ verkürzt (oder auch die Adiabate durch den Punkt M zieht). Dann stellt die Fläche $BCNM$ den Wert \mathcal{Q}_i dar.

Für Gase oder Dämpfe, die dem Gesetz

$$pv^k = \text{konst.}$$

folgen, kann man auch geschlossene mathematische Ausdrücke für \mathcal{Q} und \mathcal{Q}_i aufstellen. Wir verzichten darauf, weil besonders für Feuergase sich mehr der Gebrauch der Entropietafel empfiehlt.

Aus Fig. 148 erkennt man, daß weitaus der größte Teil der Bewegungsenergie in der ersten Hälfte der Entleerung abgegeben wird. Der Gesamtverlust, wenn die Ausströmung beim Druck p_i (im Punkt B_1) unterbrochen wird, ist nur gleich der Fläche MNA .

b) Entleerung der Kammer mit Wärmeaustausch zwischen Gas und Gefäßwänden.

In Fig. 149 sei BC die Druckvolumenkurve, durch welche die nicht adiabatische Zustandsänderung des Gefäßinhaltes dargestellt wird. Da die Wände durch den vorangehenden Verbrennungsprozeß erhitzt sind, während die Gastemperatur infolge der Expansion fällt, so wird in der Regel BC oberhalb der von B aus gezogenen Adiabate BC_{ad} liegen, die Zustandsänderung unter Wärmezufuhr verlaufen. Der Druck p_1 ist jedoch kleiner als früher.

Im ersten Augenblick der Entleerung wird das adiabatische Arbeitsgefälle L_0 , das für die (widerstandsfreie) Ausströmung maßgebend ist, durch die Fläche $EBC_{ad}D$ dargestellt und es ist

$$w_0 = \sqrt{2g} L_0.$$

Ist der Druck bis p_i gefallen, Punkt B_1 , so ist in diesem Augenblick das Arbeitsgefälle L_i durch die Fläche FB_1C_2D dargestellt, wenn B_1C_2 die von B_1 aus gezogene Adiabate ist, und man hat

$$w = \sqrt{2g} L_i.$$

Für das Element des ausströmenden Gewichtes erhält man ferner wie unter a)

$$dG = -V \cdot d \frac{1}{v_i}$$

und daher für die bis zum Innendruck p_i abgegebene Bewegungsenergie auf die gleiche Weise wie unter a)

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_i &= -V \cdot \left[\frac{L_i}{v_i} - \int_{p_1}^{p_i} \frac{dL_i}{v_i} \right] \dots \dots \dots (13) \\ &= -V \cdot \left[\frac{L_i}{v_i} - \frac{L_c}{v_1} - \int_{p_1}^{p_i} \frac{dL_i}{v_i} \right]. \end{aligned}$$

Hierin hat jedoch dL_i einen anderen Wert als unter a). Zieht man durch den um dp_i von B_1 entfernten Punkt B_2 ebenfalls eine Adiabate, so ist dL_i der Unterschied der Flächen FB_1C_2D und $F_1B_2C_1D$, der identisch ist mit dem Unterschied der beiden schmalen schraffierten Streifen. dL_i ist also, falls die Zustandsänderung unter Wärmezufuhr erfolgt, kleiner als $v_i dp_i$, L_i ändert sich weniger als unter a).

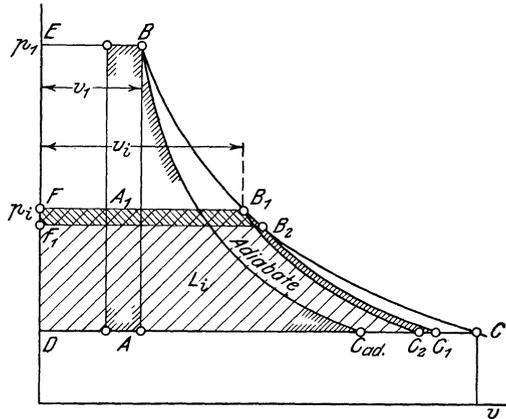


Fig. 149.

Folgt nun der ausströmende Körper bei der adiabatischen Zustandsänderung dem Gesetz

$$p v^k = \text{konst.},$$

so ist

$$L_i = \frac{k}{k-1} (p_i v_i - p_0 v_0), \dots \dots \dots (14)$$

also

$$dL_i = \frac{k}{k-1} d(p_i v_i) \dots \dots \dots (15)$$

1. Fall. Würde die Zustandsänderung BC **isothermisch** erfolgen, also BC eine gleichseitige Hyperbel sein, so wäre (für Gase)

$$p_i v_i = \text{konst.}$$

$$d(p_i v_i) = 0, \quad dL_i = 0$$

und somit

$$\int \frac{dL_i}{v_i} = 0.$$

Aus Gl. 13 folgt hiermit

$$\mathcal{Q}_i = -V \cdot \left(\frac{L_i}{v_i} - \frac{L_0}{v_1} \right)$$

oder

$$\mathfrak{L}_i = \frac{V}{v_1} \cdot \left(L_0 - \frac{v_1}{v_i} L_i \right) \dots \dots \dots (16)$$

und für die gesamte Bewegungsenergie mit $L_i = 0$ für $p_i = p_0$

$$\mathfrak{L} = G_0 \cdot L_0 \dots \dots \dots (16a)$$

Für 1 kg Kammerladung ist also die im ganzen gewinnbare Arbeit gleich dem vollen adiabatischen Wärmegefälle zwischen den Drücken p_1 und p_0 , dargestellt durch die Fläche $EBC_{ad}D$ in Fig. 149.

2. Fall. Die Zustandsänderung im Gefäß folge dem Gesetz

$$p_i v_i^m = \text{konst.} = p_1 \cdot v_1^m \dots \dots \dots (17)$$

Dann ist

$$p_i v_i = \frac{p_1 v_1^m}{v_i^{m-1}}$$

$$d(p_i v_i) = - \frac{(m-1) p_1 v_1^m}{v_i^m} \cdot d v_i$$

und somit nach Gl. 15

$$\frac{dL_i}{v_i} = - \frac{k}{k-1} (m-1) \cdot p_1 v_1^m \cdot \frac{d v_i}{v_i^{m+1}},$$

daher

$$\int_{p_1}^{p_i} \frac{dL_i}{v_i} = - \frac{k}{k-1} (m-1) p_1 v_1^m \cdot \left[- \frac{1}{m} \frac{1}{v_i^m} \right]_{p_1}^{p_i}$$

$$= \frac{k}{k-1} \frac{m-1}{m} p_1 \cdot \left[\left(\frac{v_1}{v_i} \right)^m - 1 \right]$$

oder wegen

$$\left(\frac{v_1}{v_i} \right)^m = \frac{p_i}{p_1}$$

$$\int_{p_i}^{p_1} \frac{dL_i}{v_i} = \frac{k}{k-1} \frac{m-1}{m} (p_i - p_1).$$

Aus Gl. 13 folgt hiermit

$$\mathfrak{L}_i = -V \cdot \left[\frac{L_i}{v_i} - \frac{L_0}{v_1} + \frac{k}{k-1} \frac{m-1}{m} (p_1 - p_i) \right]$$

oder

$$\mathfrak{L}_i = G_0 \cdot \left[L_0 - \frac{v_1}{v_i} L_i - \frac{k}{k-1} \frac{m-1}{m} v_1 (p_1 - p_i) \right] \dots (18)$$

Die gewinnbare Bewegungsenergie bis zur Entleerung auf den Gegendruck ist daher mit $L_i = 0$, $p_i = p_0$

$$\mathfrak{L} = G_0 \left[L_0 - \frac{k}{k-1} \frac{m-1}{m} v_1 (p_1 - p_0) \right] \dots (19)$$

Für $m=1$ (isothermisch) folgt daraus wieder Gl. 16a und für $m=k$ (adiabatisch) Gl. 12. Der Wert von \mathcal{Q} nach Gl. 19 für $G_0=1$ kg kann in einfacher Weise graphisch dargestellt werden, wie Fig. 149 zeigt. L_0 ist die Fläche $EB C_{ad} D$, das sog. adiabatische Wärmegefälle. Das Produkt $v_1(p_1 - p_0)$ ist das Rechteck $ABED$. Ist nun die Zustandsänderung adiabatisch ($m=k$), so ist dieses ganze Rechteck von L_0 abzuziehen und es verbleibt als nutzbare Energie die Fläche $AB C_{ad}$. Erfolgt jedoch die Ausdehnung im Gefäß unter Wärmezufuhr seitens der Wände, so kommt zur Fläche $AB C_{ad}$ ein um so größerer Teil des Rechtecks, je stärker die Wärmezufuhr ist. Für $m=1$ ist dieser Zuwachs gleich dem ganzen Rechteck; im allgemeinen Falle gleich $1 - \frac{k}{k-1} \frac{m-1}{m} = 1 - \varphi$ Bruchteilen des Rechtecks $EBAD$, dargestellt durch das in den Ecken schraffierte schmalere Rechteck mit der Seite BA . Handelt es sich um Feuergase mit $k=1,3$, so wird z. B. mit $m=1,2$

$$\varphi = \frac{1,3}{0,3} \cdot \frac{0,2}{1,2} = 0,72; \quad 1 - \varphi = 0,28.$$

Die gewinnbare Bewegungsenergie ist also reichlich um $\frac{1}{4}$ der Voll-druckarbeit $v_1(p_1 - p_0)$ größer als die adiabatisch gewinnbare Energie.

Interessant ist folgender Sonderfall. Von Holzwarth wird angenommen, daß die Bewegungsenergie bei der Entleerung einer Gasturbinen-Kammer gleich sei der Fläche BCC_1A_1 Fig. 148. Für adiabatische Zustandsänderung im Gefäß kann dies, wie oben ausgeführt, nicht gelten. Dagegen kann diese Arbeitsfläche unter gewissen Umständen gewonnen werden, wenn die Expansion unter Wärmezufuhr erfolgt. Für isothermische Ausdehnung ist ja die gewinnbare Arbeit sogar noch größer als die von Holzwarth angenommene Fläche, nämlich c_p/c_v mal so groß als diese (die Flächen $EB CD$ und BCC_1A_1 in Fig. 148 verhalten sich bei Gasen wie c_p/c_v).

Für welchen Exponenten m wäre nun die Holzwarthsche Annahme zutreffend? Die Fläche unter BC_{ad} Fig. 149 bis zur Abszissenachse ist

$$\frac{c_v}{c_p} \cdot L_0 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{k} L_0.$$

Diese Fläche soll gleich dem Ausdruck Gl. 19 (für $G_0=1$) sein, also

$$\frac{1}{k} \cdot L_0 = L_0 - \frac{k}{k-1} \frac{m-1}{m} v_1(p_1 - p_0)$$

also

$$\frac{m-1}{m} = \left(\frac{k-1}{k}\right)^2 \cdot \frac{L_0}{v_1(p_1 - p_0)}.$$

Mit

$$L_0 = \frac{k}{k-1} (p_1 v_1 - p_0 v_{ad})$$

folgt hieraus

$$\frac{m-1}{m} = \frac{k-1}{k} \cdot \frac{p_1 - p_0 \cdot \frac{v_{ad}}{v_1}}{p_1 - p_0}$$

oder wegen

$$\frac{v_{ad}}{v_1} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{1}{k}}$$

$$\frac{m-1}{m} = \frac{k-1}{k} \cdot \frac{1 - \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}}{1 - \frac{p_0}{p_1}}$$

oder

$$\frac{1}{m} = 1 - \frac{k-1}{k} \cdot \frac{1 - \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}}{1 - \frac{p_0}{p_1}}.$$

So wird z. B. mit $k = 1,3$, $p_0/p_1 = 1/7$

$$m = 1,1,$$

was einer erheblichen Wärmezufuhr während der Expansion entspricht.

Man erkennt im übrigen, daß die Zusatzarbeit gegenüber dem adiabatischen Fall nicht identisch ist mit der Fläche BCC_{ad} , um welche die polytropische Expansionsarbeit von 1 kg größer ist als die adiabatische. Man kann demnach den Arbeitsgewinn bei der Ausströmung unter Wärmezufuhr zum Gefäßinhalt nicht durch die Arbeit eines Kolbenmotors darstellen, der das Druckdiagramm ABC besitzt. Nur bei adiabatischer Ausdehnung ist dies möglich.

3. Fall. Für Zustandsänderungen mit beliebig gearteter Wärmezufuhr während der Ausströmung und für Körper, die nicht dem idealen Gasgesetz folgen oder die mit der Temperatur veränderliche spez. Wärmen c_v und c_p besitzen (wie die Feuer-gase), empfiehlt sich die **graphische Lösung**, unter Zuhilfenahme der Entropietafeln.

Allgemein gilt nach Gl. 10

$$\mathfrak{Q}_i = -V \cdot \int_{p_1}^{p_i} L_i \cdot d \frac{1}{v_i}.$$

Wegen

$$d \frac{1}{v_i} = - \frac{1}{v_i^2} dv_i$$

und

$$\frac{V}{v_1} = G_0$$

wird auch

$$\mathfrak{Q}_i = G_0 \cdot \int_{p_1}^{p_i} L_i \cdot \frac{v_1}{v_i^2} \cdot dv_i$$

oder

$$\Omega_i = G_0 \cdot \int_{p_1}^{p_i} L_i \cdot \left(\frac{v_1}{v_i}\right)^2 \cdot d \frac{v_i}{v_1}.$$

Ermittelt man daher das zu einigen Punkten der Zustandslinie gehörige adiabatische Arbeitsgefälle L_i und trägt die mit dem Quadrat des jeweiligen Ausdehnungsverhältnisses v_1/v_i multiplizierten Werte von L_i als Ordinaten zu den Werten von v_i/v_1 als Abszissen auf, Fig. 150, so ist die unter dieser Kurve liegende Fläche gleich der bis zu einem beliebigen Ausdehnungsverhältnis gewonnenen Ausströmungsenergie.

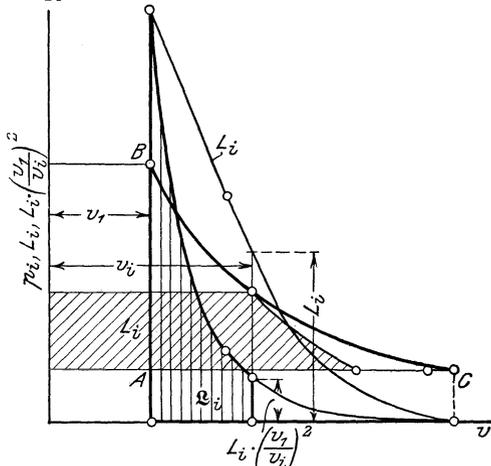


Fig. 150.

Sofern Entropietafeln zur Verfügung stehen, z. B. für Luft, Feuergase oder Wasserdampf, läßt sich dieses Verfahren bequem zahlenmäßig ausführen. Da die Gas-Entropietafel für hohe Temperaturen Taf. II Bd. I nur für zweiatomige Gase gilt, so führen wir die weiter unten folgenden Beispiele mit Luft durch und erhalten damit auch Werte, die denen für Feuergase mit größerem Luftüberschuß nahekommen. Es handelt sich hier mehr um die grundsätzliche Frage als um die spezielle Berechnung für bestimmte Feuergase.

Betrag der zugeführten Wärme.

Würde das in der Kammer befindliche Gas bei der Expansion mit Wärmezufuhr seine Masse nicht vermindern, so wäre die bei der Zustandsänderung BC Fig. 149 zugeführte Wärme durch die Fläche unter $B'C'$ im Wärmediagramm Fig. 151 dargestellt. Nun strömt aber von B bis B_1 Fig. 149 der Bruchteil G/G_0 aus, so daß sich bei B_1 nur noch der Bruchteil $(G_0 - G)/G_0$ im Gefäß befindet. In dem auf B_1 folgenden Zeitelement wird der Gewichtseinheit dieser Masse eine kleine Wärmemenge zugeführt, die in Fig. 151 durch den ganzen Flächenstreifen unter $B_1'C'$ dargestellt wird. Die

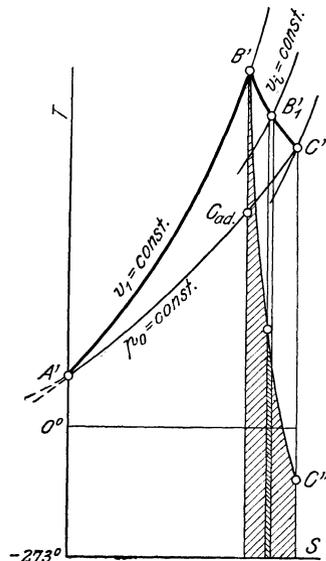


Fig. 151.

wirklich noch vorhandene Gasmenge nimmt also eine Wärmemenge gleich dem Bruchteil $(G_0 - G)/G_0$ dieses Streifens auf. Nun ist

$$G_0 = \frac{V}{v_1}$$

$$G_0 - G = \frac{V}{v_i},$$

daher

$$\frac{G_0 - G}{G_0} = \frac{v_1}{v_i}.$$

Mit diesem Wert, der aus Fig. 149 als Verhältnis der Strecken $FA_1 : FB_1$ entnommen werden kann, hat man die Ordinate von B_1' , und mit den entsprechenden Verhältnissen die Ordinaten der ganzen Linie $B'C'$ zu multiplizieren. Unter der so gewonnenen Kurve $B'C''$ liegt dann die im ganzen zugeführte Wärme.

1. Beispiel. Denkt man sich ein Gas-Luftgemisch von 340 Cal/kg Heizwert mit 50° Anfangstemperatur, so ergibt Taf. I Bd. I, daß bei der Verbrennung die Temperatur auf rd. 1760° C steigt. Die Kurve der Wärmezufuhr während der Verbrennung verläuft daher nach Taf. II Bd. I wie $A'B'$ in Fig. 155. In der Tafel haben die durch den Anfangs- und Endpunkt laufenden Drucklinien die Ziffern $1,75 p_0$ und $11 p_0$ (wobei p_0 der der Tafel zugrunde liegende Einheitsdruck ist). Daher steigt der Druck im Verhältnis $11/1,75 = 6,3$. Man erhält den gleichen Wert auch aus dem Verhältnis $(1760 + 273)/(50 + 273) = 6,3$. Die in Arbeit umgesetzte Wärmefläche $A'B'C_1'$ ergibt sich mittels Planimetrieren zu $\eta_{th} = 0,28$ Bruchteilen der ganzen zugeführten Wärme unter $A'B'$, also zu $0,28 \cdot 340 = 95$ Cal/kg.

Demgegenüber erreicht z. B. eine Kolbendampfmaschine mit 9 at Dampfdruck, 350° Temperatur und 0,1 at Vakuum nur $\eta_{th} = 0,21$, wenn der Dampf im Zylinder bis 0,7 at expandiert. Bei einer Dampfturbine, die mit 13 at, 350° und 0,1 at arbeitet, steigt η_{th} bis 0,28, also ebensohoch wie bei der Gasturbinen-Kammer. Wenn es also gelingt, die Nebenverluste in der verdichtungslosen Gasturbine in gleicher Höhe zu halten, wie in der Dampfturbine, so ist sie dieser im Wärmeverbrauch gleichwertig, auch ohne Vorverdichtung des Betriebsgas-Gemenges.

Die Holzwarthsche Explosions-Turbine arbeitet allerdings mit einem noch wesentlich günstigeren Prozeß.

2. Beispiel. Im Falle des 1. Beispiels möge die Temperatur bei der Verbrennung infolge von Wärmeverlusten an die Kammerwände nicht bis 1760° , sondern nur bis 1400° C steigen. Dafür solle jedoch während der Entleerung Wärme aus den Wänden an das Gas übergehen und zwar in dem Maße, daß die Endtemperatur des Kammerinhalts um rd. 100° höher liegt als die adiabatische Endtemperatur ohne Wärmeverlust während der Verbrennung.

Zunächst ergibt sich aus Taf. I Bd. I für den Temperaturverlust von $1760 - 1400 = 360^\circ$ ein Wärmeverlust während der Verbrennung von 80 Cal/kg.

Der Druckanstieg ist nur $\frac{1400 + 273}{50 + 273} = 5,18$ fach. Im Entropiediagramm sei die Gerade $B''C''$ die Expansionslinie, die im $p v$ -Diagramm annähernd polytropisch verläuft. Die Volumenkurve durch B'' trägt in der Tafel das Zeichen $2/3 v_0$. Wir vermerken weiter die Schnittpunkte der Linie $B''C''$ mit den Volumenkurven

$$\frac{2}{3} v_0 \quad 0,8 v_0 \quad v_0 \quad 1,5 v_0 \quad 2 v_0 \quad 3 v_0$$

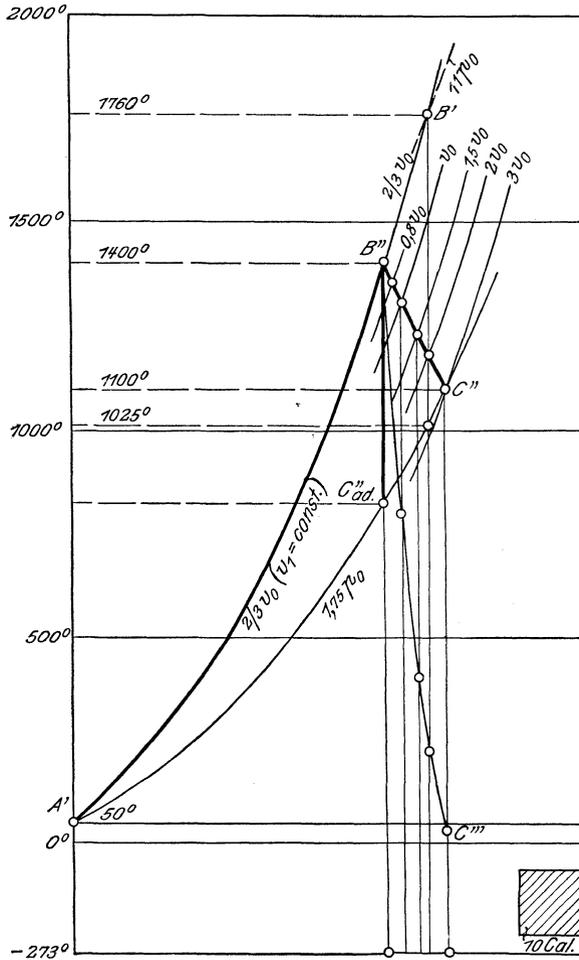


Fig. 152.

und ziehen die Ordinaten. Von B'' an bis zu diesen Punkten nehmen also die spezif. Volumina zu im Verhältnis

1 1,2 3/2 2,25 3 9/2.

Um daher die Kurve der wahren Wärmezufuhr zu erhalten, dividieren wir die Ordinaten von $B''C''$ mit diesen Werten. Die unter $B''C'''$ liegende Fläche hat einen Inhalt gleich 0,6 des Wärmeverlustes während der Verbrennung (Fläche unter $B''B'$). Die Zustandskurve $B''C'''$ stellt also einen möglichen Fall dar. Auf ihr werden von dem Wärmeverlust 60 v. H., also $0,6 \cdot 80 = 48$ Cal/kg wiedergewonnen.

Für die gleichen Punkte finden wir die adiabatischen Temperaturgefälle

1400°—825° 1368°—868° 1319°—880° 1238°—962° 1175°—987°

und die zugehörigen Arbeitsgefälle AL_i

163	140	125	83	55 Cal.
sowie die Werte von $AL_i \cdot (v_1/v_i)^2$				
163	97,3	55,6	16,3	6,1 Cal.

In Fig. 153 sind die letzteren Werte eingetragen. Die unter der Kurve liegende Fläche $A\Omega_i$ ergibt sich durch Planimetrieren zu 87 Cal.

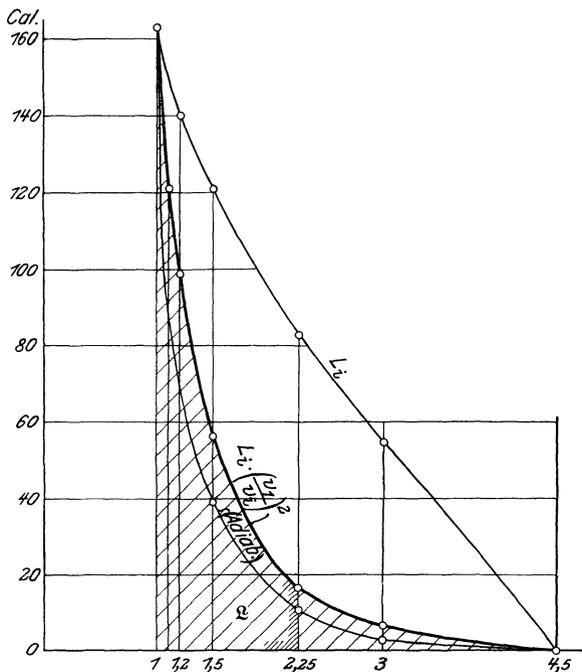


Fig. 153.

Für die adiabatische Ausdehnung ohne vorhergehenden Wärmeverlust ergab sich in Beispiel 1 der Wert $A\Omega_i = 95$ Cal.

Obwohl also in Beispiel 2 bei der Verbrennung von 340 Cal. 80 Cal. an die Wand übergangen, von denen allerdings $0,6 \cdot 80 = 48$ Cal. während der Expansion in das Gas zurückkehren, ist der Arbeitsgewinn in Beispiel 2 nur um $95 - 87 = 8$ Cal. oder rd. 8 v. H. kleiner als in Beispiel 1, ein Beweis für den überaus günstigen Einfluß der Wärmezufuhr während der Expansion.

63. Der Idealprozeß der Holzwarthschen Gasturbine.

In der Holzwarth-Turbine besitzt das brennbare Gemisch im Augenblick der Zündung nicht atmosphärischen Druck, wie bei den im vorigen Abschnitt behandelten Vorgängen, sondern einen höheren Druck p_0 . Außerdem herrscht hinter der Turbine ein Unterdruck p_2 (vgl. Abschn. 61). Die Luftpumpenarbeiten zur Verdichtung des Brenngases und der Kammerluft, sowie zum Heraus-schaffen der Verbrennungsgase aus dem Turbinenraum an die At-

mosphäre werden durch die vom Regenerator aus betriebenen Schleuderpumpen, also durch die sonst verlorene Abhitze der Turbine geleistet und fallen daher der Turbine nicht zu Last. Die durch die Ausströmung des Kammerinhaltes freiwerdende Strömungsenergie, die dem Turbinenrad zur Verfügung gestellt wird, ist daher nicht nur des höheren Druckes wegen größer als in Abschn. 62, sondern die von der Turbinenwelle abgegebene mechanische Arbeit ist auch wirkliche Nutzarbeit. Sieht man also, wie früher, von den unumgänglichen Verlusten im Turbinenrad selbst ab, oder betrachtet mit anderen Worten nur die dem Turbinenrad zur Verfügung gestellte Strömungsenergie, so erkennt man, daß der Prozeß der Holzwarth-Turbine einen größeren Arbeitsgewinn ergibt, als der in Abschn. 62 behandelte Prozeß der verdichtungslosen Explosionsturbine.

Der Druck in der Verbrennungskammer vom Augenblick A der Zündung an bis zum Ende der Entleerung verläuft nach ABC Fig. 154. AB ist die Drucksteigerung durch die Verbrennung. Da

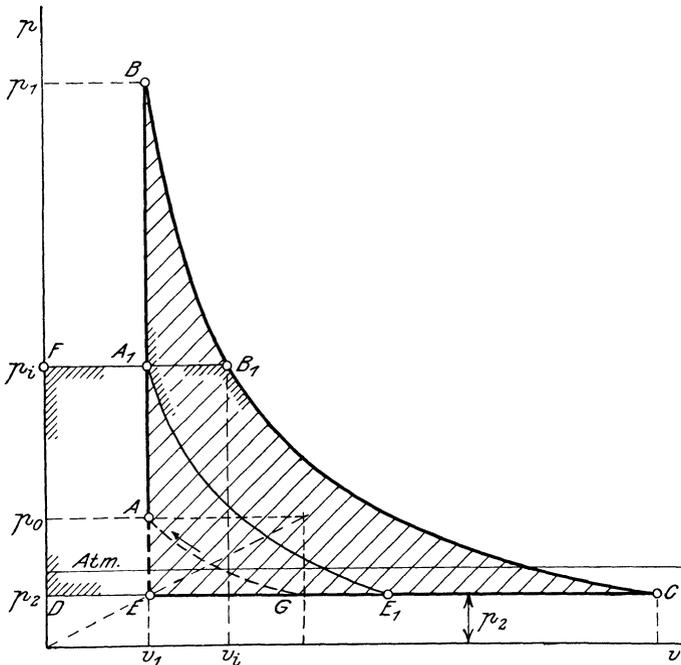


Fig. 154.

die Temperatursteigerung, die von den Drücken unabhängig ist, die gleiche ist wie bei Zündung unter anfänglich atmosphärischem Druck, so sind auch die Temperaturen T_0 und T_1 identisch mit ihren Beträgen in Abschn. 62. Folglich ist auch das Verhältnis der Drücke

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{T_1}{T_0}$$

ebenso groß und daher der Enddruck p_1 größer als früher, weil auch p_0 größer ist. Die Ausströmgeschwindigkeit aus der Kammer in dem Augenblick, wo der Druck bis auf den beliebigen Wert p_i gesunken ist, ist

$$w = \sqrt{2g L_i} \dots \dots \dots (1)$$

Darin ist L_i das augenblickliche adiabatische Arbeitsgefälle zwischen den Drücken p_i und p_2 . Wird die Expansion der Rückstände (ebenso wie die Drucksteigerung bei der Verbrennung) als ohne Wärmeaustausch mit den Wänden vor sich gehend angenommen, so ist die Kurve BC eine Adiabate („Feuergas-Adiabate“, vgl. Bd. I Abschn. 27). Der Wert L_i ist dann durch die Fläche B_1CDF , Fig. 154, dargestellt.

Ferner wird nun, genau wie in Abschn. 62, die Strömungsenergie der im Zeitelement ausströmenden Gasmenge

$$d\mathcal{Q} = -V L_i \cdot d \frac{1}{v_i}$$

mit V als Rauminhalt der Kammer. In der Zeit, in welcher der Kammerdruck von seinem Anfangswert p_1 bis p_i fällt, wird dann im Ganzen die Strömungsenergie frei

$$\mathcal{Q}_i = -V \cdot \int_{p_i}^{p_1} L_i \cdot d \frac{1}{v_i} \dots \dots \dots (2)$$

Unter der Voraussetzung adiabatischer Ausdehnung der Rückstände wird wie in Abschn. 62

$$dL_i = v_i \cdot dp_i$$

und daher, genau wie dort, Gl. 11

$$\mathcal{Q}_i = \frac{V}{v_1} \cdot \left[L_0 - L_i \frac{v_1}{v_i} - v_1 (p_1 - p_i) \right] \dots \dots \dots (3)$$

Bis zur Erreichung des Gegendrucks wird daher

$$\mathcal{Q} = G_0 \cdot [L_0 - v_1 (p_1 - p_2)] \dots \dots \dots (4)$$

Der gesamte Arbeitsgewinn wird somit durch die Fläche BCE Fig. 154 dargestellt, dagegen der Arbeitsgewinn bis zum Innendruck p_i durch die Fläche BCE_1A_1 , wobei A_1E_1 eine von A_1 aus gezogene Adiabate (genauer die Adiabate B_1C mit im Verhältnis v_1/v_i verkürzten Abszissen) ist.

Im Wärmediagramm erhält man die Darstellung des Arbeitsgewinnes \mathcal{Q} , wenn man sich die Fläche BCE Fig. 154 als Ergebnis eines bei A beginnenden und endigenden, über B_1CE verlaufenden Kreisprozesses vorstellt.

Demgemäß ist in dem Wärmediagramm Fig. 155 $A'B'$ eine Linie konstanten Volumens ($v_1 = \text{const}$) und die Fläche unter $A'B'$ bis zur Abszissenachse der Heizwert des Gemisches. $B'C'$ ist die adiabatische Ausdehnung bis auf den Gegendruck p_2 , also bis zur Linie konstanten Druckes $p_2 = \text{const}$. $C'E'$ stellt im Kreisprozeß die der Absaugung des ausgeströmten Gases unter dem konstanten Druck p_2 entsprechende Abbildung der Linie CE dar und $E'A'$ die der Strecke EA entsprechende Linie konstanten Volumens, die Rückwärtsverlängerung der Kurve $B'A'$. Da die Fläche $B'C'E'$ die in Arbeit verwandelte Wärme, die Fläche $A'B'B''A''$ die zugeführte Wärme darstellt, so ist das Verhältnis dieser beiden Flächen der thermische Wirkungsgrad des Prozesses.

Zieht man ferner in Fig. 155 durch A' die Kurve konstanten Druckes bis zum Schnittpunkt C_1' mit der Adiabate durch B' , so stellt die zwischen $A'B'C_1'$ liegende dreieckige Fläche den Arbeitsgewinn aus der gleichen zugeführten Wärme für den Fall dar, daß das Gemisch vor der Zündung nicht verdichtet wird und hinter der Turbine kein Unterdruck herrscht. Man erkennt, daß der Gewinn, der aus der Vorverdichtung und dem Unterdruck entspringt, schon bei mäßigen Verdichtungsgraden recht erheblich ist

In Fig. 155 sind zwei Fälle maßstäblich (für Luft bzw. verdünnte Feuergase) aufgetragen. Wie in Abschn. 62 beträgt die für 1 kg Kammerinhalt zugeführte Heizwärme 340 Cal, Fläche $A'B'B''A''$ und die durch B' gehende Kurve gleichen Druckes trägt wie dort die Tafel-Ziffer 11 p_0 , die durch A' gehende die Ziffer 1,75 p_0 und der Druck wird daher durch die Verbrennung auf das $11/1,75 = 6,3$ fache gesteigert.

Im **ersten Falle** ist nun angenommen, daß der Gegendruck der Ausströmung der Kurve konstanten Druckes mit dem Zeichen p_0 in der Tafel entspreche, daß also der Anfangsdruck der Verbrennung und der Gegendruck p_2 im Verhältnis 1,75:1 stehen. Würde z. B. $p_2 = 0,9$ at. sein, so wäre zu verdichten bis $1,75 \cdot 0,9 = 1,575$ at abs. und der Verbrennungsdruck wäre $1,575 \cdot 6,3 = 9,92$ at. Der thermische Wirkungsgrad folgt aus dem Verhältnis der bez. Flächen in Fig. 155 zu 38 v. H., gegenüber nur 28 v. H. ohne Vorverdichtung und Unterdruck.

Im **zweiten Falle** ist angenommen, daß der Gegendruck p_2 der Tafelkurve mit dem Zeichen $\frac{1}{2} p_0$ entspreche. Dies würde bei $p_2 = 0,9$ at auf einen Anfangsdruck der Verbrennung von $0,9 \cdot 1,75 \cdot 2 = 3,15$ at abs., einen Enddruck von 19,8 at führen und nach Fig. 155 einen thermischen Wirkungsgrad von **50 v. H.** ergeben.

Man erkennt aus diesen Beispielen, daß die Vorverdichtung bei der Explosions-Gasturbine eine sehr erhebliche Steigerung des Wirkungsgrades ergibt. Während bei der Kolben-Gasmaschine eine mindestens 10 fache Verdichtung nötig ist, um auf thermische Wirkungsgrade (des verlustfreien Prozesses) bis 50 v. H. zu kommen, genügt bei dem Prozeß der Holzwarth-Gasturbine 3,5 fache Verdichtung, um diese Grenze zu erreichen.

Dabei ist jedoch vorausgesetzt, daß die Vorverdichtung nicht von der Turbine selbst geleistet, sondern aus der Abhitze der Turbine durch Vermittlung des Regenerators gewonnen wird. Die

Dampfturbine $0,72 \cdot 0,14 = 0,10$ oder 10 v. H. der Heizwärme des Gases als mechanische Arbeit. Denkt man sich, die Dampfturbine arbeite direkt auf den Nutzwiderstand der Gasturbine, so erhält man als gesamte Nutzleistung des Gasturbinen-Dampfturbinen-Aggregats

$$0,28 + 0,10 = 0,38$$

Bruchteile der Heizwärme des Gases.

In Wirklichkeit würde sich die Arbeitsleistung nach der Dampfturbinen-Seite verschieben, da die Gasturbine nur im verlustfreien Prozeß 28 v. H. Arbeitsgewinn und 72 v. H. Abhitze ergibt; im wirklichen Prozeß würde sie wohl nicht mehr als etwa 12 v. H. Nutzarbeit und somit 88 v. H. Abhitze liefern. Dann würde die Dampfturbine $0,14 \cdot 0,88 = 0,123$ Bruchteile der Verbrennungswärme leisten und im ganzen würde ein effektiver thermischer Wirkungsgrad erzielt.

$$\eta_{th} = 0,12 + 0,123 = 0,243.$$

Dies wäre ebensoviel wie bei einer guten Kolben-Gasmaschine.

In dem Fall der Holzwarth-Turbine liegen die Verhältnisse insofern verschieden und, wie sich ergeben wird, wesentlich günstiger, als hier die Dampfturbine nicht direkt auf den Nutzwiderstand arbeitet, sondern die Verdichtungsmaschinen der Gasturbine antreibt. Die Abhitze der Gasturbine ist hier die Wärmemenge, die den Abgasen bei dem konstanten Druck p_3 entzogen werden kann, bis sie atmosphärische Temperatur annehmen, also die Fläche unter $C'G'$ Fig. 155; haben die Abgase diese Temperatur erreicht, so müssen sie von p_3 bis auf 1 at. verdichtet werden. Dazu ist eine (isothermische) Verdichtungsarbeit gleich der Rechteckfläche unter $G'J'$ Fig. 155 erforderlich, die von der Dampfturbine zu leisten ist. Ferner muß die Verbrennungsluft und das Betriebsgas, die atmosphärischen Druck besitzen, bis auf den Anfangsdruck p_0 der Verbrennung verdichtet werden. Das Gewicht dieser Gase ist ebenso groß wie das der Verbrennungsprodukte¹⁾ und ihre Verdichtungsarbeit für 1 kg ist kaum verschieden von derjenigen der kalten Abgase. Daher kann in Fig. 155 die Rechteckfläche unter $J'A'$ als die für die Verdichtung der Luft und des Betriebsgases erforderliche Arbeit (in Cal.) angesehen werden. Die im ganzen von der Dampfturbine zu leistende Verdichtungsarbeit ist also die Fläche unter $G'A'$ in Fig. 155, identisch mit der Fläche $AGDp_0$ in Fig. 154. Ist diese Fläche in einem bestimmten Falle so groß, daß sie von der Dampfturbine unter Berücksichtigung der Verdichter-Wirkungsgrade noch geleistet werden kann, -so ist der angenommene Verdichtungsgrad der Gasturbine und daher auch der berechenbare Wirkungsgrad der letzteren theoretisch möglich. In den beiden oben behandelten Bei-

¹⁾ Bei hohem Wasserstoffgehalt des Betriebsgases und Abscheidung des Verbrennungswassers vor dem Kompressor größer.

spielen, Fig. 155, beträgt die Verdichtungsfläche bei der geringeren Verdichtung 0,054 Bruchteile der Abhitzeffläche, bei der höheren Verdichtung 0,166 Bruchteile. Kann nun die Dampfturbine selbst nicht mehr als 0,12 Bruchteile der Abhitze in Wärme verwandeln, so kann sie bei einem isothermischen Wirkungsgrad der Verdichtungsmaschinen von 60 v. H. nur 0,072 Bruchteile als Verdichtungsarbeit liefern. Der erste Fall, die geringere Verdichtung wäre dann möglich, und somit auch der theoretische Wirkungsgrad der Gasturbine von 38 v. H. Der zweite Fall dagegen würde einen Wirkungsgrad der Dampfturbinen-Regenerator-Anlage von mindestens 25 v. H. voraussetzen, was nicht möglich ist. Es ist jedoch wie oben zu bedenken, daß die wirkliche Gasturbine bedeutend mehr Abhitze liefert als im theoretischen Fall nach Fig. 155 und dadurch rückt auch wieder das höhere Verdichtungsverhältnis in den Bereich der Möglichkeit. Wir können somit einen theoretischen Wirkungsgrad der Holzwarth-Gasturbine von 40—45 v. H., bezogen auf die Verbrennungswärme des Betriebsgases, als oberste Grenze annehmen.

Für eine Kolben-Gasmaschine mit 14,5 facher (als der höchsten möglichen) Verdichtung wurde in Abschn. 35 Bd. I ein theoretischer Wirkungsgrad von 45 v. H. (unter Berücks. der veränderlichen spez. Wärmen) berechnet, für einen Dieselmotor mit Verdichtung bis 40 at ein Wirkungsgrad von 52 v. H. Wir können demnach aussprechen, daß die Explosions-Gasturbine nach Holzwarth theoretische thermische Wirkungsgrade von ähnlicher Größe wie die bekannten Kolben-Verbrennungsmotoren erreichen kann, und zwar mit wesentlich geringeren Verdichtungsgraden als diese Maschinen.

Die zukünftige Entwicklung allein kann lehren, ob die Überwindung der mannigfachen und sehr bedeutenden praktischen Schwierigkeiten in solchem Umfange möglich sein wird, daß die Gasturbine in den Wettbewerb mit den übrigen Wärmekraftmaschinen eintreten kann. Den bedeutsamsten Schritt gerade auch nach dieser praktischen Richtung stellt unfraglich bis heute die Holzwarth-Turbine dar.

Tabellen.

I.¹⁾ Gesättigter Wasserdampf von 20 bis 224,2 kg/qcm.

Druck p kg/qcm abs.	Temperatur t ° C	Spez. Vol. der Flüssigkeit 1000σ ltr/kg	Spez. Vol. des Dampfes v_s cbm/kg	Spezifisches Gewicht des Dampfes γ_s kg/cbm	Flüssigkeitswärme q Cal/kg	Verdampfungswärme r Cal/kg	Gesamtwärme $q+r=\lambda$ Cal/kg	Äußere Verd.-Wärme $A p$ ($v_s - \sigma$) Cal/kg	Innere Verd.-Wärme e Cal/kg
20	211,5	1,176	0,1035	9,6619	215,4	457	673	47,8	410
21	213,9	1,180	0,0985	10,152	218,0	455	673	47,8	407,5
22	216,3	1,184	0,0942	10,616	220,6	453	674	47,9	405
23	218,6	1,189	0,0901	11,099	223,1	451	674,5	47,9	403,5
24	220,8	1,193	0,0864	11,574	225,5	450	675	47,9	402
25	223,0	1,197	0,0829	12,063	227,9	448	676	47,9	400
26	225,1	1,201	0,0799	12,516	230,1	446	676	47,9	398
27	227,1	1,205	0,0771	12,970	232,3	444,5	677	48,0	396
28	229,1	1,209	0,0744	13,441	234,5	443	677	48,0	395
29	231,0	1,213	0,0719	13,908	236,5	441	678	48,0	393
30	232,9	1,216	0,0696	14,368	238,6	439	678	48,0	391
32	236,5	1,223	0,0653	15,314	242,5	436	679	48,0	388
34	239,9	1,230	0,0615	16,260	246,2	433	679	48,0	385
36	243,1	1,236	0,0582	17,182	249,8	429,5	679	48,0	381,5
38	246,3	1,243	0,0552	18,116	253,3	426	679	48,0	378
40	249,3	1,250	0,0524	19,084	257,0	422,5	680	48,0	374,5
42	252,2	1,256	0,0499	20,040	260,0	419,5	680	47,9	372
44	255,0	1,262	0,0476	21,008	263,0	416,5	680	47,8	369
46	257,7	1,269	0,0456	21,930	266,0	413,5	680	47,7	366
48	260,3	1,275	0,0435	22,988	268,9	410,5	679	47,5	363
50	262,8	1,281	0,0416	24,038	271,8	407,5	679	47,3	360
55	268,8	1,295	0,0377	26,525	279,0	400	679	46,9	353
60	274,5	1,309	0,0346	28,902	285,3	392	677	46,6	345
65	279,7	1,323	0,0316	31,646	291,0	384	675	46,0	338
70	284,7	1,336	0,0290	34,483	297,0	376	673	45,3	331
75	289,4	1,349	0,0267	37,453	302,0	368	670	44,5	323,5
80	293,8	1,362	0,0247	40,486	307,6	360	668	43,7	316
85	298,0	1,373	0,0230	43,478	312,6	352	665	43,0	309
90	302,1	1,388	0,0215	46,512	316,7	344	661	42,3	302
95	306,0	1,403	0,0202	49,505	321,0	336	657,5	41,8	293
100	309,7	1,418	0,0189	52,910	326,4	328	654	41,0	287
110	316,7	1,446	0,0163	59,524	335,6	312	648	39,6	272
120	323,3	1,480	0,0150	66,67	344,6	296	640	38,0	258
130	329,5	1,520	0,0133	75,19	354,0	279	633	36,1	243
140	335,3	1,556	0,0118	84,74	363,6	261	625	33,7	228
150	340,7	1,592	0,0106	94,34	373,8	244	618	31,6	212
160	345,9	1,631	0,0095	105,3	383,6	226	610	29,5	196,5
170	350,9	1,680	0,0085	117,6	393,4	207	601	27,2	180
180	355,6	1,730	0,0076	131,6	403,2	188	591	24,8	163
190	360,2	1,790	0,0067	149,2	414,0	168	582	21,8	146
200	364,4	1,880	0,0059	169,5	425,8	146	572	18,8	127
210	368,5	2,00	0,00507	197,2	441,4	117	558	15,1	102
220	372,4	2,28,5	0,00403	248,1	464,0	69	533	9,0	60
224,2	374,0	2,90	0,00290	344,8	499,3	0	499	0,0	0

¹⁾ Nach Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1911, S. 1506: W. Schüle, Die Eigenschaften des Wasserdampfes nach den neuesten Versuchen. — Die Dampftabellen für gewöhnliche und tiefe Dampfdrücke sind im I. Band enthalten.

II.¹⁾ Gesättigter Wasserdampf von 200° bis 374°.

Temperatur t ° C	Druck p kg/qcm abs.	Spez. Vol. der Flüssigkeit 1000σ ltr/kg	Spez. Vol. des Dampfes v_s cbm/kg	Spezifisches Gewicht des Dampfes γ_s kg/cbm	Flüssigkeitswärme q Cal/kg	Verdampfungswärme r Cal/kg	Gesamtwärme $q+r=\lambda$ Cal/kg	Äußere Verd.-Wärme Δp ($v_s - \sigma$) Cal/kg	Innere Verd.-Wärme ϱ Cal/kg
200	15,84	1,157	0,1287	7,7700	203,1	467	670	47,3	420
205	17,56	1,165	0,1167	8,5690	208,5	463	671	47,5	415,5
210	19,43	1,173	0,1059	9,4428	213,8	459	673	47,7	411
215	21,45	1,182	0,0963	10,384	219,2	455	674	47,8	407
220	23,62	1,191	0,0879	11,377	224,6	451	675	48,0	403
225	25,97	1,201	0,0801	12,484	230,0	446	676	48,0	398
230	28,48	1,211	0,07306	13,687	235,5	442	677,5	48,0	394
235	31,18	1,221	0,06705	14,914	240,8	437	678	48,0	389
240	34,08	1,232	0,06140	16,287	246,3	433	679	48,0	385
245	37,17	1,242	0,05650	17,699	251,8	428	680	48,0	380
250	40,48	1,253	0,0519	19,268	257,3	422,5	680	48,0	374,5
255	44,00	1,263	0,0477	20,964	262,9	417	680	47,8	369
260	47,76	1,275	0,0436	22,936	268,4	411	679	47,5	363,5
265	51,75	1,286	0,0402	24,876	273,9	404	678	47,1	357
270	55,99	1,298	0,0370	27,027	279,5	398	677,5	46,8	351
275	60,50	1,311	0,0342	29,240	285,2	391	676	46,6	344
280	65,27	1,325	0,0314	31,847	290,9	383	674	46,0	337
285	70,34	1,340	0,0289	34,602	296,5	375	672	45,3	330
290	75,71	1,356	0,0264	37,879	302,3	366	669	44,4	322
295	81,39	1,371	0,0244	40,984	308,1	357	665	43,8	313
300	87,41	1,387	0,0224	44,643	314,0	347	661	42,9	304
305	93,74	1,403	0,0205	48,780	320,2	337	657	41,9	295
310	100,42	1,416	0,0188	53,191	326,3	327	653	40,8	286
315	107,46	1,436	0,0173	57,803	333,5	316	649,5	40,0	276
320	114,86	1,457	0,0159	62,893	340,3	304	644	38,9	265
325	122,66	1,485	0,0145	68,96	347,6	291	639	37,3	254
330	130,89	1,515	0,0131	76,33	355,1	277	632	35,6	241
335	139,51	1,550	0,01195	83,68	363,0	262	625	34,0	228
340	148,60	1,585	0,01075	93,02	372,6	246	619	31,9	214
345	158,1	1,622	0,00972	102,9	381,8	228	610	29,8	198
350	168,1	1,667	0,00870	114,9	391,4	210	601	27,7	182
355	178,6	1,712	0,00770	129,9	401,8	191	593	25,0	166
360	189,6	1,793	0,00667	149,9	413,4	168	581	21,8	146
365	201,3	1,891	0,00581	172,1	426,3	143	569	18,5	124
368	208,7	1,980	0,00520	163,4	437,7	122	560	15,8	106
370	213,7	2,061	0,00474	211,0	447,1	103	550	13,4	90
372	218,9	2,205	0,00420	238,1	459,5	79	538	10,2	69
374	224,2	2,900	0,00290	344,8	499,3	0	499	0,0	0

¹⁾ Nach Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1911, S. 1506: W. Schüle, Die Eigenschaften des Wasserdampfes nach den neuesten Versuchen.

III.

Entropie des flüssigen Wassers (S_f).

Temperatur $t^{\circ}C$	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300
Entropie 10000 S_f	0	709,5	1369	1988	2572	3126	3655	4162	4650	5120	5575	6018	6448	6869	7282	7687
$t^{\circ}C$	310	320	330	340	350	360	365	370	374							
10000 S_f	7910	8146	8380	8640	8934	9270	9490	9740	10550							

IV.

Theoretische Werte der **nutzbaren Wärmegefälle** für 1 kg Dampf und der **thermischen Wirkungsgrade** von Dampfturbinen und Kolbendampfmaschinen.

A. Gesättigter Dampf.

a) Dampfturbinen mit 0,04 at Kondensatordruck.

p at abs.	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	90	100
AL Wärmegefälle Cal/kg	109,5	167,3	190,8	204,5	214,4	223	229	234,5	238,5	241,5	244,4	248,4	251	251,8	251,5	250,8
η_{th} Therm. Wirk.-Gr.	0,171	0,255	0,288	0,306	0,318	0,330	0,338	0,346	0,351	0,357	0,360	0,367	0,373	0,378	0,380	0,384
p	110	120	130	150	180	200	210	220	224,2							
AL	249,8	248	246	241,5	232	224	218	206	188,5							
η_{th}	0,385	0,388	0,389	0,391	0,393	0,392	0,390	0,387	0,378							

b) Kolbendampfmaschinen mit 0,1 at Kondensatordruck und 0,5 at Enddruck.

p at abs.	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	90	100
AL Cal/kg	56,6	117,8	143,5	158,3	168,3	177,8	184,5	190,2	194,4	198,0	201,1	208,5	209,2	210,6	211,2	211,3
η_{th}	0,087	0,179	0,216	0,237	0,250	0,262	0,272	0,280	0,286	0,291	0,296	0,308	0,312	0,316	0,320	0,323
p	110	120	130	150	180	200	210	220	224,2							
AL	211,0	209,9	208,7	206,0	199,3	193,7	189,7	181,7	172,8							
η_{th}	0,326	0,328	0,330	0,334	0,338	0,338	0,340	0,341	0,346							

B. Überhitzter Dampf von 350°.

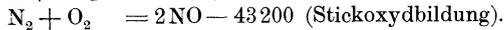
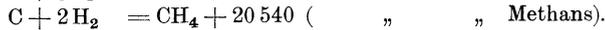
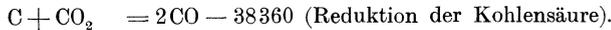
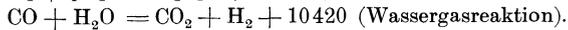
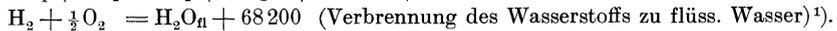
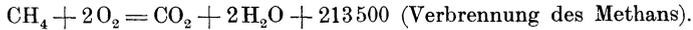
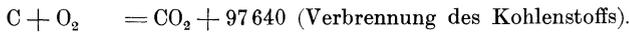
Dampfturbinen mit 0,04 at, Kolbendampfmaschinen mit 0,1 at Kondensator-
druck und 0,5 at Enddruck.

p at abs.	1	2	5	8	10	13	15	18	20	25	30	35	40	45	50
AL Turbine	156	177	208	222	229	237	241	246	249	257	262	268	271	273	275
Kolben- dampfmaschine	46	81	123	139	148	156	161	167	171	179	186	193	198	200	202
η_{th} Turbine	0,207	0,234	0,276	0,294	0,305	0,315	0,320	0,326	0,331	0,342	0,350	0,358	0,364	0,367	0,370
Kolben- dampfmaschine	0,123	0,159	0,203	0,224	0,236	0,245	0,252	0,259	0,264	0,276	0,285	0,294	0,301	0,304	0,306

V.

Wärmetönungen

chemischer Reaktionen bei konstantem Druck
und Zimmertemperatur (17° C) in Cal.



¹⁾ In Abschn. 20 ist noch ein älterer Wert verwendet.

Alphabetisches Sachverzeichnis.

Die Ziffern hinter den Titeln bedeuten die Seitenzahlen.

- Arbeitsfähigkeit** der Wärme beim Temperaturfall 136.
— chemischer Reaktionen 134.
Ausdehnungskoeffizient 11.
Ausströmungszeit aus Gefäßen ohne Zufluß, allgemeines 224.
— Grundgleichung 228.
— Rauminhalt und Mündung unveränderlich 230.
— Tabelle für Niederdruckgebiet 236.
— Näherungsformel für Niederdruckgebiet 239.
— Rauminhalt unveränderlich, Mündung veränderlich 243.
— Rauminhalt und Mündung veränderlich 251.
- Bildungswärme**, Gesetz der 115.
— von CO 116.
— von CH₄ 117.
— negative 118.
— Tabelle 344.
Bone-Schnabel-Kessel 317.
Boulvinsches Verfahren 206, 218.
- Chemische Energie** 108.
Chemisches Gleichgewicht 142.
Chemische Konstante nach Nernst 95.
— Unabhängigkeit von der Modifikation 173.
Chemische Reaktionen, allgemeiner Verlauf auf Grund der Wärmetönung 160.
Claude, Gasverflüssigung nach 262.
- Dampfdruck** über flüssigen u. festen Körpern 93.
Dampfdruckkonstante 95.
— für Wasserdampf 101.
Dampfmaschine, Kalorimetrie 204.
— Auslaßschlitze 246, 248.
— Steuerungsquerschnitte 251.
— Ausströmlinie 254.
— Ausströmoeffizienten 256.
Dampfspannungskurve, Allgemeine Bedingung für den Verlauf in der p , v -Tafel 79.
- Dampfspannungskurve** nach van der Waals 80.
— für verschiedene Stoffe 81.
— für niedrige Drucke 96.
— für Eis 104.
Differentialquotienten der Zustandsgrößen, partielle 4, 10.
— vollständige 7.
— für ideale Gase 6.
Dissoziation des Wasserdampfes 144, 151, 161, 186.
— der Kohlensäure 181.
Dissoziationsgrad 152.
Dissoziationswärme 118.
Drosselung, Entropieänderung bei der 16.
— Temperaturfall bei der 52.
— nach der van der Waals'schen Gleichung 58, 61.
— im Überhitzungsgebiet 65.
— zwecks Verflüssigung der Gase 269.
Drosselungskoeffizienten 55, 63.
— graphische Übersicht 67.
Drosseltafeln 72.
— p , t -Tafel 73.
— t , v -Tafel (Taf. II) 271.
- Eisdampfdruck** 101, 104.
Energie, allgem. Änderung für homogene Körper 20, 25.
— idealer Gase 21.
— wirklicher Gase 22.
Entropie als Ausdruck des II. Hauptsatzes 15.
— bei der Drosselung der Gase 16.
— allgem. Änderung für homogene Körper 20, 24, 25.
— bei der Vermischung von Gasen 132.
— und maximale Arbeit 140.
— des flüssigen Wassers (Tabelle) 344.
Entzündungs-Temperatur 291.
Explosionsfähigkeit von Gasgemischen 312.
Explosionswelle im Rohr 300.
— im geschlossenen Gefäß 307, 309.
Explosive Verbrennung, teilweise 310.

- Flammenlose Verbrennung** 316.
Frühzündung 314.
- Gasmaschine, Auslaßschlitze** 249.
Gasturbine 318.
 — nach Armengaud 319.
 — nach Holzwarth 319, 334.
Generatorgas, Luftgas 116.
 — **Kraftgas** 283.
Gleichgewicht, chemisches 142.
Gleichgewichtsbedingung für Gasreaktionen 144.
Gleichgewichtskonstante 149, 156, 161, 177.
Gleichstromdampfmaschine, Auslaßschlitze 246, 248.
- Halbdurchlässige Wände** 126.
Heizprozeß und motorischer Prozeß 322.
Heizwert natürlicher Brennstoffe 117.
Helmholtzsche Gleichung 141.
Hesssches Gesetz 114.
Heterogene Reaktionen 194.
Holzwarthsche Gasturbine 319, 334.
- Inversionspunkt des Drosselleffekts** 58.
Isothermisches Gleichgewicht bei Gasreaktionen 154.
Isothermische Reaktionen 107.
- Joule-Thomson-Effekt** 52.
- Kalorimetrie der Dampfmaschine** 204.
Kohlenoxyd, Bildungswärme 116.
 — im Luftgasprozeß 116.
 — Gleichgewicht mit C und CO_2 194.
Kohlenstoff, Verbrennungsgleichgewicht und maximale Arbeit 201.
Kohlensäure, Dissoziation 181.
Kompressibilitätskoeffizient 11.
Korrespondierende Zustände, Gesetz der 59.
 — für die Dampfspannungen 80.
Kraftgasprozeß 283.
Kühleffekt der Drosselung 52.
- Luftgas-Generator** 116.
Luftverflüssigung, Idealprozeß 257.
 — nach Claude 262.
 — nach Linde 269.
- Massenwirkungs-Gesetz** 157.
Maximale Arbeit, isotherm. Reaktionen 134, 148.
 — der Wasserstoffverbrennung 154.
 — Änderung mit der Temperatur 136.
- Maximale Arbeit, Zusammenhang mit der Wärmetönung** 142, 160, 163, 165.
 — im absoluten Nullpunkt 167.
 — thermodynam. unbestimmte Konstante der 164.
 — Konstante bei festen Reaktionen 170.
 — Konstante bei Gasreaktionen 177.
 — Absolutwerte bei verschiedenen Reaktionen 185, 189, 203.
- Nernstsches Wärmetheorem** 167.
 — beim Schmelzvorgang 171.
 — bei Gasreaktionen 174.
Nullwirkung bei der Gasdrosselung 56.
- Oberflächen-Verbrennung** 316.
- Phasen** 2.
Plancksche Gleichung 92.
- Quantentheorie** 37.
- Reaktionsisotherme** 157.
Reaktionen, chemische 106.
Regenerativ-Methode 273.
- Schmelzvorgang** 171.
Schnabel-Bone-Kessel 317.
Sieverzug 84.
Spannungskoeffizient 11.
Spezifische Wärme, Allgemeines über 17.
 — der idealen Gase 21.
 — Unterschied $c_p - c_v$ 28.
 — Abhängigkeit vom Druck und Volumen 30, 31.
 — Veränderlichkeit nach den Zustandsgleichungen 32, 66.
 — Verhältnis c_p/c_v für überhitzten Wasserdampf 50.
 — im Gaszustand bei sehr tiefen Temperaturen 40.
 — im festen Zustand bei sehr tiefen Temperaturen 35.
- Strömungsenergie, verfügbare in Explosionskammern** 320.
Sublimationswärme 93.
 — des Eises bis zum absol. Nullpunkt 103.
- Thermischer Wirkungsgrad von Dampfmaschinen und Dampfturbinen (Tab.)** 343.
- Unterkühlter Dampf** 83, 85, 87.
Überhitzte Dämpfe, Berechnung des Volumens aus c_p 43.

- Überhitzte Dämpfe, Exponent der Adiabate für Wasserdampf 45, 49.
Überhitzte Flüssigkeit 83.
- Van der Waalssche Zustands-**
gleichung 75.
— reduzierte Form 77.
— Tafeln für p, v 76.
— Tafeln für t, v 271.
— Tafeln für t, p 73.
- Van't Hoff'sche Gleichung 159.
- Verbrennungs-Druck 308, 312, 314.
— Geschwindigkeit in Röhren 297.
— Geschwindigkeit in Gefäßen 302.
— Geschwindigkeit in Gasmaschinen 315.
- Verdampfungswärme und spez. Wärmen 88.
— Abhängigkeit von der Temperatur 96.
- Verflüssigung der Gase 257, 262, 269.
- Vermischung, umkehrbare von Gasen 125, 127.
- Wärmemenge bei beliebig. Zustands-**
änderungen 15, 21, 24, 25.
- Wärmetönung 112.
— W_p und W_v 114.
- Wärmetönung, Abhängigkeit vom Aggregatzustand 119.
— Abhängigkeit von der Temperatur 120.
— Tabelle 344.
- Wasserdampf, Tabellen für hohen Druck 341.
— Dissoziation 144, 151, 161, 186.
— Überhitzter 27, 42, 45, 49.
— bei tiefen Temperaturen 101.
- Wassergas-Gleichgewicht 190.
- Zustands-Flächen, Allgemeines 3.**
— Gleichung 1.
— Gleichung von van der Waals 75.
— Gleichung von Berthelot 41.
- Zustands-Größen 1, 15.
- Zustands-Tafeln 12, 73, 76, 271.
- Zündgeschwindigkeit in Röhren 297.
— in Gefäßen 302.
— in Gasmaschinen 315.
- Zündgeräusche 307.
- Zweiter Hauptsatz für physikalische Änderungen 15.
— für chemische Vorgänge 130, 139.
— Vereinigung mit dem ersten Hauptsatz 141.

Anmerkungen zum I. Band

- Seite 8. **Wasserstandsanzeige von Dampfkesseln.** Eine andere als die in Beisp. 6 beschriebene Erscheinung ist die Änderung des Wasserstands in den Kesseln, wenn sich der Druck (und mit ihm die Temperatur) ändert, ohne daß Dampf entnommen oder Wasser gespeist wird. Beim allmählichen Erkalten sinkt der Wasserstand in sehr wahrnehmbarem Maße. Verf. hat bei einem Einflammrohrkessel beobachtet, daß beim Sinken des Drucks um je 1 at der Wasserstand um ca. 10 mm fiel. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit der berechenbaren Raumverminderung des Wasserinhalts infolge des Erkalten. (Dampftabellen I und II, 3. Spalte, Volumen d. Flüssigkeit.)
- Seite 32. **Feuchte Luft.** Das Gewicht des in 1 kg feuchter Luft enthaltenen Wasserdampfs ist $q \cong 0,622 \cdot p'/p$, wie ohne weiteres aus dem Gesetz der Partialdrücke folgt, da bei gleicher Temperatur und gleichem Druck Wasserdampf und trockene Luft im Gewichtsverhältnis 0,622:1 stehen (S. 24).
- Seite 47. **Luftüberschußzahl** von Feuergasen. Zweckmäßig und üblich ist die Schreibweise

$$n = \frac{21}{21 - \frac{79}{N} \cdot O}$$

Da N sich bei festen Brennstoffen immer nur wenig von 79 unterscheidet (für Steinkohle z. B. 82), so erkennt man, daß die Formel

$$n = \frac{21}{21 - O}$$

nur wenig abweichende Werte für n ergibt. Die Formel für n (Mitte der Seite) ist durch einen Schreibfehler entsteht; im Zähler muß 1 stehen

- Seite 51. **Wärmeverlust durch unvollständige Verbrennung.** Im Beispiel muß es im Nenner von x heißen $0,02 + 0,10$. Der Wärmeverlust beträgt 75 Cal/kg, also 1,1 v. H.
- Seite 52. **Formeln für unvollständige Verbrennung.** Die Formeln 4a, 9a und die Schlußformel für \mathfrak{V}'_0 stellen die Volumina in Molen (0° , 760 mm) dar. Um Kubikmeter zu erhalten, sind die Werte mit dem Molvolumen ($\mathfrak{V}_0 = 22,4$ cbm) zu multiplizieren, wie sonst in dem Abschnitt geschehen.
- Seite 60. **Mittlere spez. Wärme.** In dem gegen die 1. Auflage eingeschobenen Abschnitt, Spalte 14—23 ist b durch $\frac{1}{2} b$ zu ersetzen, da auch sonst mit b nicht der Koeffizient in der Formel für die mittlere, sondern für die wahre spez. Wärme bezeichnet ist.
- Seite 63 u. 64. **Spezifische Wärme der Gase.** Die neuesten Versuche von Scheel und Heuse in der Phys.-Techn. Reichsanstalt (1911/12) ergaben für die spez. Wärme der trockenen atmosphär. Luft $c_p = 0,2405$, also höher als bis jetzt immer angenommen (0,2375). Bei den gleichen Versuchen

wurde für Stickstoff gefunden $c_p = 0,249$ (bei 20°). Der auf S. 64 oben festgestellte Widerspruch, der sich mit dem früheren Wert 0,236 ergab, ist hiermit beseitigt.

Pür tiefe Temperaturen bei atm. Druck vgl. die Ergebnisse von Scheel und Heuse in Bd. II, S. 261, Fußbem. 1.

Seite 97. Es muß heißen $A = \frac{1}{427} \text{ Cal/mkg}$.

Seite 186. Die angegebene Dampfdruckformel

$$\log p_s = A - \frac{B}{T_s}$$

führt für gasartigen Zustand des Dampfes, also bei niedrigen Drücken auf die Forderung unveränderlicher Verdampfungswärme, wie sich leicht mit Hilfe der Clapeyronschen Gleichung zeigen läßt.

Seite 188. Im feuchten Dampf kann die Flüssigkeit nur in Form kleiner Tropfen bestehen.

Seite 236. **Flüssiges Helium.** Der tiefste Druck, bei dem Kamerlingh Onnes noch flüssiges Helium erhielt, betrug 0,15 mm Hg, wobei die Temperatur nur noch $1,15^\circ$ vom absoluten Nullpunkt entfernt war.

Seite 292. **Näherungsformel für Dampfausfluß.** In der abgekürzten Gestalt Gl. 17 der Formel 15a muß es h'/γ_0 heißen, ebenso in Gl. 18.

Seite 294. Die Ausflußgeschwindigkeit aus einfachen (nicht divergenten) Mündungen kann in dem Teil, der den Austrittsquerschnitt besitzt, den Wert w_{max} nicht überschreiten. Nach der Entwicklung und im Zusammenhang mit den Darlegungen in Abschn. 51 ist dies zwar unzweideutig klar. Jedoch ist schon von Lewicki beobachtet worden, daß die Dampfgeschwindigkeit auch außerhalb der Mündung noch wachsen kann (sog. Expansion im freien Raum). Diese Erscheinung entzieht sich jedoch der Rechnung. Sie kann übrigens zur Erklärung mancher neueren Versuche, bei denen ähnliche Überschreitungen gefunden wurden, herangezogen werden (z. B. S. 327).

Seite 338. **Spannungsverlust in Rohrleitungen.** Hier sei auf die wichtigen Versuche von C. Bach und Stückle in Ztschr. Ver. deutsch. Ing. 1913, S. 1136 hingewiesen (Leitungswiderstand überhitzten Dampfes in glatten und gewellten Ausgleichrohren).

Seite 348. Bei der **Strömung mit Widerständen** wurde von dem von Zeuner benützten sog. Ausfluß-Exponenten kein Gebrauch gemacht. Ersetzt man das Element der wahren Zustandskurve durch ein Element einer polytropischen Kurve

$$p v^n = \text{konst.},$$

so ergibt die Rechnung den folgenden Zusammenhang zwischen diesem Ausflußexponenten und dem Widerstandskoeffizienten ζ :

$$n = \frac{k}{1 + \zeta(k-1)}.$$

Ist nun ζ eine Konstante, so wird auch n konstant und die Zustandskurve in ihrem ganzen Verlauf eine Polytrope.

Abschn. 66 u. 67. **Luftwiderstand.** Versuche über den Luftwiderstand gekrümmter Flächen (im Windkanal von 2,25 m Länge und 0,5 m Durchm.) sind 1910 auch von A. Boltzmann ausgeführt werden. Berichte darüber in Sitz.-Ber. d. kaiserl. Akad. d. Wissenschaften in Wien, Juni 1910 und

Zeitschr. f. Flugtechnik 1911, 20—22. Dabei wurde insbesondere auch die Verteilung der Luftdrücke längs des Flächenprofils bei verschiedenen Anstellwinkeln gemessen. Die Ergebnisse stimmen mit denen von Eiffel, die im gleichen Jahre veröffentlicht wurden, grundsätzlich überein.

Seite 414 unten. **Güteverhältnis** des Dampfmaschinenprozesses $\eta_g = C_0/C_i$.

Seite 420. **Gleichstromdampfmaschine.** Der Satz Zeile 19 „Dagegen zwingt die hohe Kompression“ ist zu ersetzen durch „Dagegen zwingt bei der Kondensations-Gleichstrommaschine die Erstrebung sehr hoher Kompressionsdrücke, die nach Stumpf für den Arbeitsprozeß wesentlich sind, trotz des langen Kompressionsweges zur Anwendung so kleiner schädlicher Räume, wie sie bisher im Dampfmaschinenbau nicht vorkamen (allerdings auch nicht möglich waren).“

Seite 519. **Clapeyron-Clausiusche Gleichung.** Die fettgedruckte Gleichung, die in der 1. Aufl. richtig ist, ist in der 2. Aufl. durch einen zu spät bemerkten Druckfehler entstellt worden. Statt dT/dp muß es dp/dT heißen. Der Inhalt des Abschnitts wird davon weiter nicht berührt.

Die Clapeyron-Clausiusche Gleichung läßt sich übrigens auch ohne den Entropiebegriff herleiten. Der thermische Wirkungsgrad des isothermischen Elementarprozesses Fig. 220, Bd. I ist nach Abschn. 28, Bd. II identisch mit dem eines Carnot-Prozesses und zwar

$$\eta_{th} = \frac{dT}{T}.$$

Andererseits ist die gewonnene Arbeit (Fläche ABB_1A_1) gleich $A(v_s - \sigma) dp$ Cal. und die aufgewendete Wärme gleich r , daher auch

$$\eta_{th} = \frac{A(v_s - \sigma) dp}{r}$$

durch Gleichsetzen der Ausdrücke für η_{th} folgt

$$\frac{r}{v_s - \sigma} = AT \cdot \frac{dp}{dT}.$$

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Technische Thermodynamik.

Von

Prof. Dipl.-Ing. **W. Schüle.**

weite, erweiterte Auflage der „Technischen Wärmemechanik“.

Erster Band:

Die für den Maschinenbau wichtigsten Lehren
nebst technischen Anwendungen.

Mit 223 Textfiguren und 7 Tafeln.

In Leinwand gebunden Preis M. 12,80.

Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik. Von

Prof. Dr. **otto Sackur**, Privatdozent an der Universität Breslau. Mit 46 Textfiguren.

Preis M. 12,—; in Leinwand gebunden M. 13,—.

Neue Tabellen und Diagramme für Wasserdampf. Von

Dr. **R. Mollie**r, Professor an der Technischen Hochschule zu Dresden. Mit 2 Diagrammtafeln.

Preis M. 2,—.

Die Entropietafel für Luft und ihre Verwendung zur Berechnung

r Kolben- und Turbo-Kompressoren. Von Dipl.-Ing. **P. Ostertag**, Professor am Kantonalen Technikum in Winterthur. Mit 11 Textfiguren und Diagrammtafeln.

Preis M. 2,80.

Thermodynamische Grundlagen der Kolben- und Turbo-
ompressoren. Graphische Darstellungen für die Berechnung und

Untersuchung. Von Oberingenieur **Adolf Hinz**, Frankfurt a. M. Mit 12 Zahlentafeln, 54 Figuren und 38 graphischen Berechnungstafeln.

In Leinwand gebunden Preis M. 12,—.

Die Entropie-Diagramme der Verbrennungsmotoren einschließlich

der Gasturbine. Von Dipl.-Ing. **P. Ostertag**, Professor am Kantonalen Technikum Winterthur. Mit 17 Textfiguren. Preis M. 1,60.

Ökonomik der Wärmeenergien. Eine Studie über Kraftgewinnung und -verwendung in der Volkswirtschaft. Unter vornehmlicher Berücksichtigung deutscher Verhältnisse. Von Dipl.-Ing. Dr. **K. B. Schmidt**. Mit 12 Textfiguren.

Preis M. 6,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Entwerfen und Berechnen der Dampfmaschinen. Ein Lehr- und Handbuch für Studierende und angehende Konstrukteure. Von Ingenieur **Heinrich Dubbel**. Dritte, umgearbeitete Auflage. Mit 470 Textfiguren.
In Leinwand gebunden Preis M 10.—

Großgasmaschinen. Ihre Theorie, Wirkungsweise und Bauart. Von Ingenieur **Heinrich Dubbel**. Mit 400 Textfiguren und 6 Tafeln.
In Leinwand gebunden Preis d. 10.—

Die Dampfturbinen, mit einem Anhang über die Ausläufer der Wärmekraftmaschinen und über die Gasturbine. Von Dr. phil. Dr.-Ing. **A. Stodola**, Professor am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich. Vierte, umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 856 Textfiguren und 9 Tafeln.
In Leinwand gebunden Preis M. 30.—

Entwerfen und Berechnen der Dampfturbinen mit besonderer Berücksichtigung der Überdruckturbine einschließlich der Berechnung von Oberflächenkondensatoren und Schiffsschrauben. Von **Jan Morrow**, M.Sc., D.Eng., Lecturer in Engineering, Armstrong College, Newcastle-on-Tyne. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dipl.-Ing. Carl Kisker. Mit 18 Textfiguren und 3 Tafeln.
In Leinwand gebunden Preis M. 14.—

Der Wirkungsgrad von Dampfturbinen-Beschauflungen. Von Oberingenieur **Paul Wagner**, Berlin. Mit 107 Textfiguren und einer Tafel.
Preis M. 6,—; in Leinwand gebunden M. 80.

Strömungsenergie und mechanische Arbeit. Beiträge zur abstrakten Dynamik und ihre Anwendung auf Schiffspropeller, schnellaufende Pumpen und Turbinen, Schiffswiderstand, Schiffssegel, Windturbinen, Trag- und Schlagflügel und Luftwiderstand von Geschossen. Von Oberingenieur **Paul Wagner**, Berlin. Mit 151 Textfiguren.
In Leinwand gebunden Preis M. 16.—

Die Gasmaschine. Ihre Entwicklung, ihre heutige Bauart und ihr Verarbeitungsprozeß. Von **R. Schöttler**, Geh. Hofrat, o. Professor an der Herzoglichen Technischen Hochschule zu Braunschweig. Fünfte, umgearbeitete Auflage. Mit 622 Figuren im Text und auf 12 Tafeln.
In Leinwand gebunden Preis M. 20.—

Das Entwerfen und Berechnen der Verbrennungskraftmaschinen und Kraftgas-Anlagen. Von **Hugo Güldner**, Maschinenbaudirektor, Vorstand der Güldner-Motoren-Gesellschaft in Aschaffenburg. Dritte, neubearbeitete und bedeutend erweiterte Auflage. Mit 1282 Textfiguren, 35 Konstruktionstafeln und 200 Zahlentafeln.
In Leinwand gebunden Preis M. 32.—
