©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über das Verhalten gesättigter Dämpfe

von

C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1891.)

1. Enthält die Gewichtseinheit einer Flüssigkeit bei der Temperatur t die Wärme W und muss man ihr, um sie in gesättigten Dampf von gleicher Temperatur zu verwandeln, von aussen die latent werdende Wärmemenge L zuführen, so ist, wenn der erzeugte Dampf in Wirklichkeit die Wärme w enthält, bei der Verdampfung im Ganzen die Wärmemenge

$$L + W - w$$

verschwunden.

Bedeutet p den äusseren Druck und u den Unterschied der specifischen Volume von Dampf und Flüssigkeit, so ist die äussere Arbeit der Wärme bei der Verdampfung $= pu$, welche, wenn A das mechanische Äquivalent der Wärmeeinheit vorstellt, einen Wärmeverbrauch $= \frac{pu}{A}$ erfordert; es ist folglich dabei die Wärmemenge

$$L + W - w - \frac{pu}{A}$$

auf innere Arbeit verbraucht worden.

Lässt man die Flüssigkeit anstatt bei der Temperatur t bei der unendlich wenig höheren Temperatur $t + dt$ in gesättigten Dampf übergehen, so ist die innere Arbeit der Wärme um den Betrag

$$dL + dW - dw - \frac{d(pu)}{A}$$

grösser als bei der Temperatur t.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Hat der bei der Temperatur t gesättigte Dampf das Volumen v und der bei der höheren Temperatur $t+dt$ gesättigte das Volumen $v+dv$, so kann man letzteres bei derselben Temperatur unter entsprechendem Drucke ebenfalls in v übergehen lassen, wobei nebst der bezüglichen äusseren im Allgemeinen auch eine gewisse innere Arbeit $= -idv$ zu leisten sein wird, wobei zu bemerken ist, dass dv für die höhere Temperatur in Wirklichkeit einen negativen Werth hat; es wird somit, um jedesmal ein gleiches schliessliches Volumen herzustellen, im zweiten Falle oder bei der Temperatur $t+dt$ um die Wärmemenge

$$dL+dW-dw-\frac{d(pu)}{A}-\frac{idv}{A}$$

mehr auf innere Arbeit verbraucht sein, als im ersten Falle oder bei der Temperatur t.

Macht man nun, wie es in der Dampftheorie auch sonst zu geschehen pflegt, die Annahme, dass die innere Arbeit der Wärme bei Verdampfung einer Flüssigkeit keine unmittelbare Function der Temperatur sei, sondern nur von der erzeugten Volumveränderung abhänge, so muss dieselbe, die Flüssigkeitsdichte als constant gedacht, für beide betrachtete Fälle gleich gross und folglich der Ausdruck

$$dL+dW-dw-\frac{d(pu)}{A}-\frac{idv}{A}=0$$

sein. Aus dieser Gleichung wird sich mit experimentellen Daten die Grösse i ermitteln lassen.

Da es sich hier in der Hauptsache nur um den von mir eingeschlagenen Weg handelt, so beschränke ich mich, um die Rechnung zu vereinfachen, auf den für niedrige Temperaturen zutreffenden Fall, wenn das Volumen der Flüssigkeit gegen dasjenige ihres Dampfes so klein ist, dass man es ohne merklichen Fehler ganz vernachlässigen kann. Dann ist $dv = du$ und man hat, weil

$$pdv = pdu = d(pu)-udp$$

ist, zur Bestimmung der Grösse i der Gleichung:

$$dL+dW-dw-\frac{d(pu)}{A}=\frac{i}{p}\;\frac{d(pu)-udp}{A}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Setzt man $dW = Sdt$ und $dw = sdt$, wobei S die specifische Wärme der Flüssigkeit und s diejenige ihres Dampfes für constantes Volumen ist, so wird:

$$\frac{dL}{dt} + S - s - \frac{d(pu)}{Adt} = \frac{i}{p} \quad \frac{\frac{d(pu)}{dt} - u\frac{dp}{dt}}{A}$$

Die auf gesättigte Dämpfe allgemein angewendete Formel

$$AL = uT\frac{dp}{dt},$$

worin T die absolute Temperatur bedeutet, betrachte ich als experimentell erwiesen. Da aus derselben

$$u\frac{dp}{dt} = \frac{AL}{T}$$

folgt, so erhält man mit Einsetzung dieses Werthes

$$\frac{i}{p} = \frac{\frac{dL}{dt} + S - s - \frac{d(pu)}{Adt}}{\frac{d(pu)}{Adt} - \frac{L}{T}};$$

man ersieht, welche Bedingung erfüllt sein müsste, wenn, wie für den hypothetischen Zustand eines idealen Gases, $i = 0$ wäre.

Wenn ein Gas bei constanter Temperatur sein Volumen um dv erweitert, so leistet die Wärme dabei eine Arbeit $= (p+i)dv$ und man hat, wenn dl die verschluckte Wärme ist,

$$\left(\frac{dl}{dv}\right) = \frac{p+i}{A}$$

Anderseits ist nach einer in der Wärmetheorie allgemein benützten Formel

$$\left(\frac{dl}{dv}\right) = \frac{T}{A}\left(\frac{dp}{dt}\right);$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

es ergibt sich demnach die einfache Beziehung:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right) = \frac{p}{T}\left(1 + \frac{i}{p}\right)$$

Substituirt man hier für i den vorhin gefundenen Werth, so erhält man

$$\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dt}\right) = \frac{\frac{L}{T} - \frac{dL}{dt} - S + s}{\frac{L}{T} - \frac{d(pu)}{Adt}},$$

wogegen für ein ideales Gas der links stehende Ausdruck der Einheit gleich sein müsste.

Wenn man Kürze halber den gewöhnlich als Elasticitäts-coëfficient bezeichneten Ausdruck

$$-v\left(\frac{dp}{dv}\right) = e$$

setzt, so ist für einen bei veränderlicher Temperatur gesättigt bleibenden Dampf

$$\frac{dp}{dt} = \left(\frac{dp}{dt}\right) - \frac{e}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$$

und hieraus folgt, wenn man wieder v und u als identisch annimmt:

$$\frac{e}{p} = \frac{\frac{L}{T} - \frac{pu}{AT}\left(\frac{dp}{dt}\right)}{\frac{L}{T} - \frac{d(pu)}{Adt}}$$

oder mit Anwendung des oben erhaltenen Werthes von $\left(\frac{dp}{dt}\right)$:

$$\frac{e}{p} = \frac{\frac{L}{T}\left(\frac{L}{T} - \frac{d(pu)}{Adt}\right) - \frac{pu}{AT}\left(\frac{L}{T} - \frac{dL}{dt} - S + s\right)}{\left(\frac{L}{T} - \frac{d(pu)}{Adt}\right)^2},$$

wogegen für ein ideales Gas nach dem Mariotte'schen Gesetze $e = p$ wäre.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bezieht sich der Quotient $\left(\frac{dv}{dt}\right)$ auf constanten Druck, so ist allgemein

$$\left(\frac{dp}{dt}\right) = \frac{e}{v}\left(\frac{dv}{dt}\right)$$

und somit ergibt sich nach den vorstehenden Formeln:

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dt}\right) = \frac{\left(\frac{L}{T} - \frac{d(pu)}{Adt}\right)\left(\frac{L}{T} - \frac{dL}{dt} - S + s\right)}{\frac{L}{T}\left(\frac{L}{T} - \frac{d(pu)}{Adt}\right) - \frac{pu}{AT}\left(\frac{L}{T} - \frac{dL}{dt} - S + s\right)},$$

während der links stehende Ausdruck für ein ideales Gas nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze der Einheit gleich wäre.

Setzt man für den bei 0° gesättigten Wasserdampf die specifische Wärme (bei constantem Volumen) $s = 0 \cdot 365$ und nimmt man für die übrigen vorkommenden Bestimmungsstücke die auch sonst gewöhnlich gebrauchten Werthe an, so ergibt sich für denselben

$$\frac{i}{p} = 0 \cdot 080$$

und hieraus resultirt zur Vergleichung mit dem gewöhnlichen Verhalten der Gase:

$$\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dt}\right) = 1 \cdot 080$$

$$\frac{e}{p} = 0 \cdot 996$$

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dt}\right) = 1 \cdot 084.$$

Demnach ist für gesättigten Wasserdampf bei 0° das Mariotte'sche Gesetz so gut wie vollkommen erfüllt, was mit einer wirklichen Beobachtung von Dieterici, welcher keine Abweichung findet, bestens übereinstimmt; die Abweichung von der theoretischen Wärmeausdehnung erscheint dagegen beträchtlich, und somit darf man aus einer nahen Erfüllung des Mariotte'schen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gesetzes keineswegs auf eine ungefähr gleich nahe Erfüllung des Gay-Lussac'schen Gesetzes schliessen.

Bedeutet k das Verhältniss der specifischen Wärme für constanten Druck zu derjenigen für constantes Volumen, so ist

$$k = 1 + \frac{p+i}{A}\left(\frac{dv}{dt}\right),$$

und hieraus berechnet sich für Wasserdampf bei 0° mit den obigen Zahlen

$$k = 1 \cdot 356,$$

wogegen für $i = 0$, also bei hinreichender Entfernung des Dampfes von der Sättigung, $k = 1 \cdot 304$ wäre.

In Anbetracht dieses Resultates kann man es nicht für wahrscheinlich halten, dass der Quecksilberdampf unter jenen Umständen, bei welchen er von Kundt in Bezug auf Schallgeschwindigkeit untersucht wurde, sich mit absoluter Genauigkeit wie ein ideales Gas verhielt; ohne Zweifel wich derselbe hierbei, das Mariotte'sche Gesetz nahe erfüllend, von der theoretischen Wärmeausdehnung sehr merklich ab, und es scheint dann möglich, dass dieser Dampf, der in jenen Versuchen $k = 1 \cdot 67$ gab, ähnlich weit wie die Luft von der Sättigung entfernt, wie diese $k = 1 \cdot 40$ zeigen würde. Man sieht, dass eine Entscheidung dieser Frage durch wirkliche Bestimmung des bezüglichen thermischen Ausdehnungscoëfficienten sowohl für die Theorie der Gase, als auch für die physikalische Chemie von höchster Bedeutung wäre. Schon gegenwärtig ist bekannt, dass der Quecksilberdampf in Bezug auf innere Reibung sehr stark von jenem Verhalten abweicht, welches man nach der kinetischen Gastheorie von demselben vor den entscheidenden Versuchen erwartet hatte.

2. Bei Verdampfung einer Flüssigkeit wird die latente Wärme L theils auf äussere Arbeit $= pu$ und theils auf innere Arbeit, die man durch Iu ausdrücken kann, verbraucht; es ist sonach

$$AL = (p+I)u,$$

folglich mit Benützung der entsprechenden, oben angegebenen Formel:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$p+I=T\frac{dp}{dt},$$

und hieraus erhält man für einen bei veränderlicher Temperatur gesättigt bleibenden Dampf

$$\frac{dI}{dt}=T\frac{d^2p}{dt^2},$$

wonach mit dem Werthe von $\frac{dp}{dt}$ auch I bei steigender Temperatur zunimmt.

Die Grösse I kann ohne irgendwelche Hypothese als eine Function von t und p und daher auch von t und v betrachtet werden. Nimmt man aber an, dass I keine unmittelbare Function der Temperatur sei, so hat man bei veränderlicher Sättigungstemperatur

$$\frac{dI}{dt}=\left(\frac{dI}{dv}\right)\frac{dv}{dt}$$

Für den kritischen Zustand als denjenigen, wo Dampf und Flüssigkeit gleich dicht sind, ist bekanntlich

$$\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)=\left(\frac{dp}{dv}\right)=0$$

oder nach der oben eingeführten Bezeichnung

$$\left(\frac{de}{dv}\right)=e=0.$$

Hieraus folgt für den genannten Punkt

$$\frac{dp}{dt}=\left(\frac{dp}{dt}\right),$$

d. h. die Zunahme des Sättigungsdruckes mit der Temperatur bewirkt hier, dass das Volumen constant bleibt. Es wird also im kritischen Punkte

$$\frac{dv}{dt}=0,$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

d. h. die mit der Temperatur wachsende Sättigungsdichte erreicht in demselben als Grenzwerth ein Maximum. Es folgt also für diesen Punkt aus den obigen Formeln:

$$\frac{dI}{dt} = T\frac{d^2p}{dt^2} = 0,$$

d. h. im kritischen Punkte wird die Grösse I und zugleich die Zunahme $\frac{dp}{dt}$ des Sättigungsdruckes ein Maximum.

Im kritischen Punkte eines Dampfes fallen ein Maximum und ein Minimum von p, beide der Bedingung $e = 0$ entsprechend, zusammen. Bei gewöhnlicher Temperatur liegen das Maximum und das Minimum von p weit auseinander; das Maximum ist der Druck, wodurch für den über seine Sättigung verdichteten Dampf $e = 0$ und dann negativ würde, während das Minimum jener (entweder noch positive oder schon negative) Druck ist, wobei die entsprechende, bei constanter Temperatur über ihren Siedepunkt ausgedehnte Flüssigkeit $e = 0$ und dann negativ würde. Bei einem negativen Werthe von e ist keine Bestandfähigkeit möglich; sollen also Dampf und Flüssigkeit unter einem gemeinsamen Drucke bestehen können, so muss dieser Druck, während er kleiner ist als der maximale Druck des Dampfes, zugleich grösser sein als der minimale Druck der Flüssigkeit. Dies ist bei gewöhnlicher Temperatur immer der Fall. Mit steigender Temperatur nehmen aber die in Rede stehenden drei Drucke zu, bis sie im kritischen Punkte zusammenfallen, und es soll nun der Verlauf, welchen in dessen Nähe das Maximum und das Minimum von p nehmen, bestimmt werden.

Wenn eine Flüssigkeit, unter dem kritischen Drucke stehend, von einer gewöhnlichen Temperatur an erwärmt wird, so nimmt e (wenigstens, wie bei Wasser, von einem gewissen Punkte an) ab, bis mit Erreichung der kritischen Temperatur $e = 0$ wird, welcher Werth, weil e bei weiterer Erwärmung wächst, ein Minimum ist; im kritischen Punkte ist also für constanten Druck

$$\frac{de}{dt} = e = 0.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Lässt man dagegen vom kritischen Punkte an mit sinkender Temperatur den Druck so wechseln, dass $e = 0$ bleibe, so muss die Bedingung

$$\frac{de}{dt}\,dt + \frac{de}{dp}\,dp = 0$$

erfüllt sein, welcher Gleichung man, weil allgemein

$$\frac{de}{dp} = \left(\frac{de}{dv}\right)\left(\frac{dv}{dp}\right) = -\frac{v}{e}\left(\frac{de}{dv}\right)$$

ist, die Form

$$e\,\frac{de}{dt}\,dt = v\left(\frac{de}{dv}\right)dp$$

geben kann. Es ist zu bemerken, dass der auf constanten Druck sich beziehende Quotient $\frac{de}{dt}$ nicht mit dem auf constantes Volumen sich beziehenden Quotienten $\left(\frac{de}{dt}\right)$, welcher positiv ist, verwechselt werden darf.

Die Werthe von e, $\frac{de}{dt}$ und $\left(\frac{de}{dv}\right)$ verschwinden im kritischen Punkte; der aus der vorigen Gleichung folgende Werth von $\frac{dp}{dt}$ nimmt dann die Form $\frac{0}{0}$ an und man erhält

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

d. h. der zu $e = 0$ gehörige maximale und minimale Druck nimmt vom kritischen Punkte an, wenn die Temperatur sich ein wenig erniedrigt, zunächst nicht merklich ab. Da nun der Sättigungsdruck, wie wir gesehen haben, vom kritischen Punkte an schnell abnimmt, so ist klar, dass er nicht nur kleiner werden muss als der Maximaldruck des Dampfes, sondern auch kleiner als der von letzterem zunächst nicht merklich verschiedene Minimaldruck der Flüssigkeit; diese kann daher als solche unter dem Drucke des Dampfes nicht bestehen und kann sich von diesem nicht abscheiden. Weil aber der Dampfdruck bei gewöhnlicher Tempe-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ratur grösser ist als der Minimaldruck der Flüssigkeit, so muss es nothwendig eine Temperatur geben, bei welcher diese zwei Drucke gleich gross sind und folglich für die Flüssigkeit unter dem Dampfdruck $e = 0$ ist; bis zu dieser Temperatur von der kritischen angefangen ist die Flüssigkeit, weil e für sie negativ wäre, instabil und bleibt, mit dem Erkalten an Menge zunehmend, im Dampfe gelöst. Erst wenn durch hinreichendes Erkalten e für die Flüssigkeit durch Null gehend positiv wird, scheidet sich diese plötzlich mit ihrer ganzen im Dampfe gelösten Menge, nun selbst stabil, als Niederschlag aus, wogegen umgekehrt, wenn die Flüssigkeit von einer gewöhnlichen Temperatur an unter dem Drucke ihres Dampfes erwärmt wird, dieselbe bei Überschreitung der Temperatur, bei welcher e für sie negativ würde, vollständig, sich mit dem Dampfe mischend, verschwindet. Diese unterhalb der kritischen liegende Temperatur ist also der höchste Siedepunkt der Flüssigkeit, deren Dichte dann beträchtlich grösser ist als diejenige ihres Dampfes.

Merkwürdig ist der Gang, welchen der Elasticitätscoëfficient e in Dampf und Flüssigkeit bei Sättigung befolgt. Im kritischen Punkte, als dem höchsten, wo diese Bedingung erfüllt sein kann, ist $e = 0$. Mit sinkender Temperatur nimmt e einerseits für den Dampf zu, erreicht bei einer noch relativ hohen Temperatur ein Maximum und nimmt weiterhin fortwährend ab. Anderseits nimmt e für die Flüssigkeit vom kritischen Punkte an ab, wird also negativ, erreicht ein Minimum, wächst dann und wird dabei durch Null gehend positiv; es muss eine Temperatur geben, bei welcher e für Dampf und Flüssigkeit gleich gross ist und unterhalb welcher diese Grösse, rasch wachsend und eventuell bei niedriger Temperatur (für Wasser etwa bei 63°) ein Maximum werdend, grösser bleibt als für den Dampf.

Drückt man einen gewöhnlichen Dampf immer stärker zusammen, so wird der Druck von einer gewissen Grenze an unter Bildung sichtbarer Flüssigkeit stationär und wächst erst wieder, wenn aller Dampf verflüssigt ist. Liegt die Temperatur, bei welcher man den Dampf comprimirt, ober der höchsten Siedetemperatur der Flüssigkeit, aber noch unterhalb der kritischen, so bleibt der Druck zwar ebenfalls von einer Grenze an für ein gewisses Volumintervall stationär, aber er fängt jetzt, ohne dass

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

sich eine sichtbare Flüssigkeit gebildet hat, wieder zu wachsen an; comprimirt man den Dampf bei einer Temperatur ober der kritischen, so nimmt der Druck ununterbrochen mit der Dichte zu, zunächst noch einen für höhere Temperaturen verschwindenden Wendepunkt zeigend, wo diese Zunahme am langsamsten ist.

3. Nach dem Vorstehenden wird im kritischen Punkte $I = i$ und zugleich

$$\frac{dt}{Ip} = \left(\frac{di}{dt}\right) = 0,$$

wonach dann i und daher gemäss der Gleichung

$$\left(\frac{di}{dt}\right) = T\left(\frac{d^2p}{dt^2}\right)$$

auch $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ für constantes Volumen ein Maximum ist. Man sieht also, dass, wenn man einen Dampf im kritischen Punkte, das Volumen constant erhaltend, erwärmt, der Quotient $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ sich zunächst nicht merklich ändert, aber bei weit genug fortgesetzter Erwärmung endlich abnimmt. Einen ähnlichen Gang muss gleichzeitig i befolgen, und es leuchtet sofort ein, dass dieses Resultat für die Beurtheilung des Verhaltens stark erhitzter und comprimirter Gase von Wichtigkeit sein wird.

Der Bedeutung von i gemäss ist für constante Temperatur allgemein

$$\left(\frac{dp}{dv}\right) + \left(\frac{di}{dv}\right) = T\left(\frac{d^2p}{dv\,dt}\right)$$

oder mit Einführung von e:

$$\left(\frac{di}{dv}\right) = \frac{e}{v} - \frac{T}{v}\left(\frac{de}{dt}\right);$$

hieraus folgt für den kritischen Punkt

$$\left(\frac{di}{dv}\right) = -\frac{T}{v}\left(\frac{de}{dt}\right)$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

und es ist also für denselben, weil dann $\left(\frac{de}{dt}\right)$ evident positiv ist, $\left(\frac{di}{dv}\right)$ negativ, d. h. die Grösse i nimmt hier durch Compression zu. Umgekeht muss dieselbe durch Druckverminderung abnehmen, und man wird dabei ohne Zweifel zu einer Verdünnung kommen, bei welcher $i = 0$ und somit in dieser Hinsicht der ideale Gaszustand erreicht ist, mit dessen Überschreitung, wie bereits der Wasserstoff zu beweisen scheint, i negativ zu werden anfängt.

Aus den erwähnten Eigenschaften des kritischen Punktes lässt sich ohne weitere Voraussetzung eine die inneren Kräfte flüssiger und gasförmiger Körper betreffende, in theoretischer Hinsicht sehr bedeutsame Folgerung ziehen, auf welche ich bei einer späteren Gelegenheit zurückzukommen mir vorbehalte.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: 100_2a

Autor(en)/Author(s): Puschl C.

Artikel/Article: Über das Verhalten gesättigter Dämpfe. 843-854