

Über das Verhalten der Gase zu den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac.

Von C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1887.)

§. 1. Zusammenhang zwischen Wärmeausdehnung und Zusammendrückbarkeit.

Das die Gewichtseinheit eines gasförmigen Körpers enthaltende Volumen v kann als eine Function seiner Temperatur t und seiner durch den äusseren Druck p gemessenen Spannung betrachtet werden. Es besteht sodann die Differentialgleichung

$$dv = \frac{dv}{dt} dt + \frac{dv}{dp} dp. \quad 1)$$

Die zwei in dieser Gleichung erscheinenden partiellen Differentialquotienten kann man zweckmässig auf andere Weise ausdrücken. Setzt man nämlich

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt} = a, \quad 2)$$

$$-\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dp} = c, \quad 3)$$

wobei a der Ausdehnungscoefficient und c kurz die Zusammendrückbarkeit heissen soll, so ergibt sich die Formel

$$\frac{dv}{v} = a dt - c dp, \quad 4)$$

welche sofort ersehen lässt, dass zwischen den Grössen a und c die einfache Beziehung

$$\frac{da}{dp} = -\frac{dc}{dt} \quad 5)$$

stattfinden muss; der Ausdehnungscoefficient eines Gases nimmt also durch Zusammendrückung zu oder ab, je nachdem dessen Zusammendrückbarkeit durch Erwärmung ab- oder zunimmt.

Es kann in mehrfacher Hinsicht von Interesse sein, zu untersuchen, welchen Einfluss eine Veränderung der Temperatur auf das Verhalten eines Gases zum Mariotte'schen Gesetze, wonach das Product pv constant und $cp = 1$ wäre, ausüben muss. Setzt man Kürze halber den Differentialquotienten

$$\frac{d(pv)}{dp} = v(1 - cp) = h, \quad (6)$$

so ist $h = 0$ der Ausdruck des genannten Gesetzes; für $h > 0$ ist das Gas weniger und für $h < 0$ mehr compressibel als das ideale Gesetz erfordern würde. Aus 6) folgt nun durch Differentiation nach t für constanten Druck:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d(apv)}{dp}; \quad (7)$$

die Grösse h nimmt also bei Erwärmung zu oder ab, je nachdem das Product apv bei Zusammendrückung zu- oder abnimmt.

§. 2. Gesetz von Mariotte.

Wenn man gewöhnlichen Dampf in einem cylindrischen Gefässe durch Fortschiebung eines Kolbens, die Temperatur constant erhaltend, auf einen immer kleineren Raum reducirt, so wächst der aufzuwendende Druck nur bis zu einer gewissen Kolbenstellung; wird diese überschritten, so bleibt der Druck constant und fängt erst, nachdem der Kolben eine gewisse Strecke zurückgelegt hat, von neuem zu wachsen an. Je höher die Temperatur ist, bei der man auf solche Weise einen Dampf zusammendrückt, desto kleiner wird der unter constantem Drucke zurückgelegte Theil des Kolbenweges, und bei einer hinreichend hohen Temperatur wird dieser Theil unendlich klein. Dann bleibt der Druck p auf das Volumen v der eingeschlossenen Substanz nur für ein Raumdifferential dv constant, für welches also der Differentialquotient $\frac{dp}{dv} = 0$ ist, und da dieser Quotient sowohl für kleinere, wie für grössere Werthe von v negativ ausfällt, so ist

jener Nullwerth desselben ein Maximum und daher zugleich $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$. Der Druck hat somit hier einen Halt- und Wendepunkt und dieser Zustand eines Dampfes oder Gases soll dessen kritischer Punkt heissen. Bei höherer Temperatur bleibt immer $\frac{dp}{dv} < 0$, der Druck nimmt dann ohne Unterbrechung, zunächst noch einen Wendepunkt zeigend, mit der Dichte der comprimierten Substanz zu.

Drückt man ein Gas, dessen Temperatur der kritischen gleich ist, von einer gewöhnlichen Dichte an zusammen, so nimmt das Product pv ab und der nach 6) mit h bezeichnete Differentialquotient ist daher eine negative Grösse. Mit wachsendem Drucke wird h immer stärker negativ und nimmt also ab, bis mit Erreichung des kritischen Druckes $h = -\infty$ wird. Bei weiterer Verdichtung erlangt h , als negativ mit dem Drucke wachsend, wieder einen endlichen Werth, der sich nun in seinem Verlaufe rasch der Nulle nähert und bei einem hinreichend starken Drucke wird wirklich $h = 0$; hier gilt das Mariotte'sche Gesetz und ist pv ein Minimum. Für noch stärkeren Druck wird $h > 0$, die Abweichung des Gases von dem genannten Gesetze ist dann der früheren entgegengesetzt.

Ist die Temperatur des betrachteten Gases um etwas höher als die kritische, so hat das bei seiner Zusammendrückung von h erreichte Minimum einen endlichen Werth. Dieses Minimum, bei welchem $\frac{dh}{dp} = 0$ ist und pv einen Wendepunkt hat, nimmt also mit steigender Temperatur an Grösse zu, sein Werth muss auf solche Weise sich allmählig der Nulle nähern und bei einer genügend hohen Temperatur wird h als Minimum $= 0$ sein. In dem so erreichten Zustande sind daher die Bedingungen $h = 0$ und $\frac{dh}{dp} = 0$ zugleich erfüllt und hat folglich das Product pv , indem hiemit der erste und der zweite Differentialquotient desselben verschwinden, einen Halt- und Wendepunkt. Bei höherer Temperatur bleibt h selbst als Minimum positiv, dann nimmt also pv ohne Unterbrechung mit dem Drucke zu. Einen solchen Fall bietet der Wasserstoff dar.

Nach dem gegenwärtigen Stande der bezüglichlichen Erfahrung unterliegt es keinem Zweifel, dass der Wasserstoff bei genügend niedriger Temperatur das gewöhnliche Verhalten der übrigen Gase annimmt und dass diese ihrerseits bei genügend hoher Temperatur das gewöhnliche Verhalten des Wasserstoffes annehmen würden, wonach es in der That für jedes Gas eine Temperatur gibt, bei welcher das für tiefere Temperaturen negative Minimum von h das Vorzeichen wechselt und für höhere Temperaturen positiv wird. Denkt man sich den Gang der Werthe, welche h für eine gegebene Temperatur bei verschiedenen Drucken annimmt, graphisch dargestellt, indem man die Drucke als Abscissen und die zugehörigen Werthe von h als Ordinaten aufträgt, so erhält man eine Curve, die für eine gewisse Abscisse einen dem Minimum von h entsprechenden tiefsten Punkt hat. Ist die Temperatur höher als diejenige des Halt- und Wendepunktes von pv , so liegt der tiefste Punkt der gedachten Curve ober der Abscissenaxe; er trifft sie eben, sobald die Temperatur derjenigen des genannten Punktes gleich ist. Für niedrigere Temperaturen geht der tiefste Punkt der Curve unter die Abscissenaxe herab, die folglich dann in zwei Punkten von der Curve geschnitten wird; in demjenigen mit der kleineren Abscisse nimmt h bei wachsendem Drucke ab und ist folglich pv ein Maximum, in dem anderen nimmt h mit dem Drucke zu und ist pv ein Minimum. Man sieht sonach, dass für alle Gase einem Minimum von pv immer bei einem kleineren Drucke ein Maximum dieses Productes vorausgehen muss, dass bei einer gewissen Temperatur ober der kritischen das Minimum mit dem Maximum zusammenfällt und bei noch höherer Temperatur weder das eine noch das andere vorkommt.

Im Halt- und Wendepunkte von pv , wo h und $\frac{dh}{dp}$ zugleich verschwinden, ist $\frac{dh}{dt}$ positiv. Für $h = 0$ folgt aber aus 7):

$$\frac{dh}{dt} = pv \frac{da}{dp}$$

und somit ist im erwähnten Punkte auch $\frac{da}{dp}$ positiv; daselbst nimmt also der Ausdehnungscoefficient a mit dem Drucke zu,

sich offenbar dem von Amagat für alle von ihm untersuchten Gase constatirten Maximum nähernd.

Da für das Minimum von h bei dessen Fortrücken aus dem kritischen Punkte mit der Temperatur auch der Druck zunimmt, so muss hiebei der Differentialquotient $\frac{d^2h}{dpdt}$ und somit im Halt- und Wendepunkte von pv , wo

$$\frac{d^2h}{dpdt} = pv \frac{d^2a}{dp^2}$$

wird, auch $\frac{d^2a}{dp^2}$ negativ sein; es nimmt also daselbst $\frac{da}{dp}$ bei wachsendem Drucke ab. Im kritischen Punkte ist $a = \infty$; für sehr wenig höhere Temperaturen ist a in seinem Maximum noch sehr gross und muss daher bei Annäherung an dasselbe sehr rasch wachsen, d. h. es muss dann auch der Werth von $\frac{da}{dp}$ sehr gross und, weil er im Maximum von a verschwindet, vor dessen Eintritt selbst ein Maximum werden; dieses ist für a ein Wendepunkt, welcher bei der kritischen Temperatur mit dessen Maximum zusammenfällt, aber für höhere Temperaturen sich davon entfernt und sich abschwächt. Zwischen einem solchen Wendepunkte und seinem Maximum steht a im Halt- und Wendepunkte von pv .

Lässt man für ein Gas den Druck und die Temperatur so mit einander wechseln, dass immer $h = 0$ und somit das Mariotte'sche Gesetz erfüllt sei, so müssen die entsprechenden Veränderungen jener zwei Grössen der Differentialgleichung

$$\frac{dh}{dp} dp + \frac{dh}{dt} dt = 0$$

genügen, wofür man vermöge obiger Bedingung nach 7) auch schreiben kann:

$$\frac{dh}{dp} dp + pv \frac{da}{dp} dt = 0.$$

Aus dieser Gleichung erhellt, dass vom Halt- und Wendepunkte von pv aus, dessen Temperatur die höchste ist, wobei das Mariotte'sche Gesetz noch stattfinden kann, für negative

Werthe von $\frac{dh}{dp}$ und also für die Maxima von pv der Druck mit der Temperatur abnimmt. Dagegen nimmt von demselben Punkte aus für positive Werthe von $\frac{dh}{dp}$ und also für die Minima von pv der Druck bei fallender Temperatur zu, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze. Wegen Zunahme des Druckes und Abnahme der Temperatur nähert sich nämlich a einem Maximum, wo $\frac{da}{dp}$ verschwindet und das Vorzeichen wechselt; hier hat der zum Minimum von pv gehörige Druck einen grössten Werth. Weiterhin nimmt derselbe mit der Temperatur ab, übertrifft aber bei der kritischen Temperatur noch immer den kritischen Druck; sobald er diesem gleich wird, ist die Temperatur schon niedriger als die kritische und daher die bezügliche Substanz als Flüssigkeit zu bezeichnen. In der That, weil für eine Flüssigkeit bei niedriger Temperatur unter jedem Drucke $h > 0$, dagegen im kritischen Punkte $h = -\infty$ ist, muss nothwendig, wenn man dieselbe von diesem Punkte an bei constantem Drucke erkalten lässt, eine Temperatur eintreten, bei welcher $h = 0$ und pv ein Minimum ist. Für eine unter dem Drucke ihres Dampfes stehende Flüssigkeit ist die Temperatur des Minimums von pv entsprechend niedriger, als wenn der Druck dem kritischen gleich ist.

Nach dem Vorstehenden nimmt der Druck des Minimums von pv für ein Gas von hinreichend niedriger Temperatur an beim Steigen derselben zu, erreicht aber hiebei endlich einen grössten Werth und nimmt dann bei weiterer Temperaturerhöhung ab, bis das Minimum von pv mit dessen Maximum zusammenfällt. Mit diesem Gange stehen die bezüglichen, von Amagat¹ mit einigen Gasen angestellten und von gewöhnlicher Temperatur bis 100° reichenden Versuche in bester Übereinstimmung. Für das von seiner kritischen Temperatur nicht weit entfernte Äthylen nimmt der Druck des Minimums von pv mit der Temperatur zu und beträgt 60 Met. bei 20·3°, 95 Met. bei 60° und 120 Met. bei 100°; die Druckzunahme wird mit steigender Temperatur langsamer. Ähnlich wie das Äthylen verhält sich bei Temperaturen

¹ Wied. Beibl. Bd. V, S. 417—420.

ober der kritischen die Kohlensäure. Bei dem von seiner kritischen Temperatur viel weiter entfernten Sumpfgase ist der Druck des Minimums von pv im ganzen Intervalle der Versuche fast stationär und zwar nahe 120 Met.; es scheint also, dass derselbe in diesem Intervalle und etwa in dessen Mitte sein Maximum hat. Für den Stickstoff endlich, dessen kritische Temperatur noch tiefer liegt, scheint der Druck des Minimums von pv bereits mit steigender Temperatur abzunehmen und zugleich dürfte dieses Gas schon derjenigen Temperatur, wo das Minimum und das Maximum von pv zusammenfallen, nahe sein.

Diesem Verhalten entsprechend, tritt zwischen den Grenzen der Versuche das Minimum von pv für Äthylen und Kohlensäure bei einem grösseren Drucke ein als das Maximum von a , während für Stickstoff das Gegentheil gilt und für Sumpfgas das Minimum von pv mit dem Maximum von a zusammenfällt.

Man kann zu den obigen, das Mariotte'sche Gesetz betreffenden Sätzen auch auf folgendem Wege gelangen. Die im gewöhnlichen Zustande der Gase negative Grösse h wird nach Amagat durch Zusammendrückung jedenfalls endlich positiv, welches die obwaltende Temperatur auch sein mag. Hieraus folgt, dass diese Grösse, wenn man nur den Druck hinreichend steigert, endlich selbst bei dem kleinsten Werthe, den sie unter dem obwaltenden Drucke bei veränderlicher Temperatur annehmen kann, positiv bleibt. Es muss daher auch einen Druck geben, für welchen das von h bei veränderlicher Temperatur erreichte Minimum $= 0$ ist. In dem bezüglichen Zustande sind die Bedingungen $h = 0$ und $\frac{dh}{dt} = 0$ erfüllt, woraus $\frac{da}{dp} = 0$ folgt; es ist somit pv ein Minimum und a ein Maximum. Dies ist der Zustand, worin das Sumpfgas bei 120 Met. und etwa 50° nach Amagat sich thatsächlich befindet. Lässt man von diesem Punkte aus den Druck abnehmen, so wird das von h bei veränderlicher Temperatur erreichte Minimum negativ und es gibt folglich dann für jeden Druck zwei verschiedene Temperaturen, bei denen $h = 0$ ist; bei der tieferen derselben sind $\frac{dh}{dt}$ und $\frac{da}{dp}$ negativ, während bei der höheren diese Quotienten positiv sind. Bei der Temperatur jenes Ausgangspunktes ist, der Bedingung eines

Minimums von pv gemäss, der zu $\frac{dh}{dp} = 0$ gehörige Druck kleiner als der obwaltende; mit steigender Temperatur wird, während der zu $h = 0$ gehörige Druck abnimmt, der zu $\frac{dh}{dp} = 0$ gehörige Druck immer grösser, es müssen daher diese zwei Drucke auf Seite der höheren Temperaturen bald einander gleich werden und also die Bedingungen $h = 0$ und $\frac{dh}{dp} = 0$ zusammentreffen. Dann befindet sich pv in einem Halt- und Wendepunkte, wo dieses Product ein Minimum und ein Maximum zugleich ist.

Wie von einem solchen Punkte aus mit dem Wechsel der Temperatur und des Druckes das Minimum und das Maximum von pv verlaufen müssen, ist bereits erörtert. Eine alle Punkte, für welche das Mariotte'sche Gesetz gilt, verbindende Curve hat, wenn man die Temperaturen als Abscissen und die Drucke als Ordinaten nimmt, eine grösste Abscisse und eine grösste Ordinate; bei jener gilt das genannte Gesetz unabhängig vom Drucke, bei dieser unabhängig von der Temperatur.

§. 3. Gesetz von Gay-Lussac.

Lässt man ein unter seinem kritischen Drucke stehendes Gas von einer gewöhnlichen Temperatur an erkalten, so nimmt, wenn die Temperatur t vom absoluten Nullpunkte an gezählt wird, der Quotient $\frac{v}{t}$ ab. Setzt man den Differentialquotienten

$$\frac{d\frac{v}{t}}{dt} = \frac{v}{t} \left(a - \frac{1}{t} \right) = k, \quad 8)$$

so ist im gedachten Falle k positiv und $a > \frac{1}{t}$. Mit sinkender Temperatur wird k immer grösser, bis mit Erreichung der kritischen Temperatur $k = \infty$ wird. Durch weiteres Erkalten bei gleichem Drucke, für welches die bezügliche Substanz schon als Flüssigkeit zu bezeichnen ist, erlangt k , nun mit der Temperatur abnehmend, wieder einen endlichen Werth, der sich in seinem Verlaufe rasch der Nulle nähert, und bei einer hinreichend niedrigen

Temperatur wird wirklich $k = 0$; hier ist $\frac{v}{t}$ ein Minimum und es gilt das Gay-Lussac'sche Gesetz, insofern darunter die Bedingung verstanden wird, dass dieser Quotient bei veränderlicher Temperatur stationär sei. Für niedrigere Temperaturen wird k negativ und $a < \frac{1}{t}$; die Abweichung vom genannten Gesetze ist dann der früheren entgegengesetzt.

Wenn der Druck auf das betrachtete Gas grösser als der kritische ist, so hat das bei dessen Erkaltung von k erreichte Maximum einen endlichen Werth. Dieses Maximum, wobei $\frac{dk}{dt} = 0$ ist und $\frac{r}{t}$ einen Wendepunkt hat, nimmt also bei wachsendem Drucke an Grösse ab, sein Werth muss auf solche Weise sich allmählig der Nulle nähern. Indem der Ausdehnungscoefficient a nach Amagat für Gase durch hinreichende Compression jedenfalls abnimmt, wie es auch für Flüssigkeiten in höherer Temperatur immer der Fall ist, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass, wenn man nur den Druck hinreichend steigert, endlich bei jeder Temperatur $a < \frac{1}{t}$ und somit k selbst als Maximum negativ bleibt. Es muss daher auch einen Druck geben, für welchen das von k bei veränderlicher Temperatur erreichte Maximum $= 0$ ist; in dem bezüglichen Zustande sind die Bedingungen $k = 0$ und $\frac{dk}{dt} = 0$ zugleich erfüllt und hat folglich der Quotient $\frac{v}{t}$, indem mit Verschwinden seines ersten und zweiten Differentialquotienten ein Minimum und ein Maximum desselben zusammentreffen, einen Halt- und Wendepunkt. Nach dem Gesagten ist in diesem Punkte $\frac{dk}{dp}$ negativ. Für $k = 0$ folgt aber aus 8):

$$\frac{dk}{dp} = \frac{v}{t} \cdot \frac{da}{dp}$$

und somit ist daselbst auch $\frac{da}{dp}$ negativ, d. h. es nimmt dann a bei wachsendem Drucke schon ab.

Da für das Maximum von k vom kritischen Punkte aus mit dem Drucke auch die Temperatur zunimmt, so muss im Halt- und Wendepunkte von $\frac{v}{t}$, wo

$$\frac{d^2k}{dp dt} = \frac{v}{t} \cdot \frac{d^2a}{dp dt}$$

wird, $\frac{d^2a}{dp dt}$ positiv sein; in diesem Punkte nimmt also $\frac{da}{dp}$ mit der Temperatur zu, sich hiedurch dem Nullwerthe nähernd, bei dessen Erreichung a für constante Temperatur ein Maximum ist.

Wenn man den Druck und die Temperatur eines Gases so miteinander wechseln lässt, dass immer $k = 0$ und somit das Gay-Lussac'sche Gesetz erfüllt sei, so muss für die entsprechenden Veränderungen jener zwei Grössen die Differentialgleichung

$$\frac{dk}{dp} dp + \frac{dk}{dt} dt = 0$$

gelten, wofür man wegen der obwaltenden Bedingung auch schreiben kann:

$$\frac{v}{t} \cdot \frac{da}{dp} dp + \frac{dk}{dt} dt = 0.$$

Man sieht, dass vom Halt- und Wendepunkte von $\frac{v}{t}$ aus, dessen Druck der höchste ist, wobei das Gay-Lussac'sche Gesetz noch stattfinden kann, für positive Werthe von $\frac{dk}{dt}$ und also für die Minima von $\frac{v}{t}$ die Temperatur mit dem Drucke abnimmt. Dagegen nimmt von demselben Punkte aus für negative Werthe von $\frac{dk}{dt}$ und also für die Maxima von $\frac{v}{t}$ die Temperatur bei abnehmendem Drucke zu, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze. Wegen Abnahme des Druckes und Zunahme der Temperatur nähert sich nämlich a einem Maximum, wo $\frac{da}{dp}$ ver-

schwindet und das Vorzeichen wechselt; hier hat die zum Maximum von $\frac{v}{t}$ gehörige Temperatur einen grössten Werth. Weiterhin nimmt dieselbe mit dem Drucke ab; es fällt somit bei jedem Gase oder Dampfe das Maximum von $\frac{v}{t}$, wie dasjenige von pv , für niedrige Drucke auf niedrige Temperaturen.
