

Über das Verhalten der Gase zum Mariotte'schen Gesetze bei sehr hohen Temperaturen.

Von

C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1888.)

Bei gewöhnlicher Temperatur einer Flüssigkeit, die unter dem Drucke p das Volumen v hat, nimmt das Product pv mit dem Drucke zu und ist also der Differentialquotient

$$\frac{d(pv)}{dp} = h$$

positiv. Es sei t die Temperatur und a der Ausdehnungscoefficient der betrachteten Flüssigkeit, so hat man

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d(apv)}{dp},$$

wonach mit Hilfe experimenteller Daten sich ermitteln lässt, in welchem Sinne die das Verhalten zum Mariotte'schen Gesetze bezeichnende Grösse h mit der Temperatur wechselt.

Für gewöhnlich ist im flüssigen Zustande a positiv und nimmt durch Compression ab, jedoch so langsam, dass hierbei das Product apv immer noch zunimmt; es ist folglich dann $\frac{dh}{dt}$ positiv und h nimmt mit der Temperatur zu. Dies gilt nicht nur für gewöhnlichen, sondern auch für beliebig höheren Druck.

Steht die Flüssigkeit unter ihrem kritischen Drucke und erwärmt man dieselbe immer weiter, so wird mit Erreichung der kritischen Temperatur $h = -\infty$. Man sieht also, dass die Grösse h für jede Flüssigkeit, bei deren Erwärmung zuerst wachsend, endlich ein Maximum erreicht, dann abnimmt, bei einem gewissen Punkte (wo die Flüssigkeit das Mariotte'sche Gesetz

erfüllt) das Vorzeichen wechselt und weiterhin bis zur kritischen Temperatur immer stärker negativ wird.

Setzt man die Erwärmung der unter ihrem kritischen Drucke stehenden Flüssigkeit über die kritische Temperatur hinaus fort, so erlangt für die dann als gasförmig zu bezeichnende Substanz die negative Grösse h wieder einen endlichen Werth und hat also im kritischen Punkte ein Minimum überschritten. Vergrössert man den Druck, so bekommt auch das von h durch Erwärmung erreichte Minimum einen endlichen Werth; dieses Minimum nimmt also bei steigendem Drucke an Grösse zu, nähert sich auf solche Weise mehr und mehr der Nulle, erreicht diesen Werth endlich und wird für noch höhere Drucke positiv. Da für das Minimum von h , wobei

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d(apv)}{dp} = 0$$

wird, das Product apv für constante Temperatur ein Maximum und somit der Quotient

$$\frac{d^2h}{dpdt} = \frac{d^2(apv)}{dp^2}$$

negativ ist, so folgt, dass das Minimum von h bei einer desto höheren Temperatur eintritt, je grösser der obwaltende Druck wird. Für den Zustand, wo h als Minimum $= 0$ ist, sind daher Druck und Temperatur jedenfalls schon viel höher als im kritischen Punkte. Die Versuche Amagat's stimmen hiermit vollkommen überein.

Unter einem den kritischen nur wenig übersteigenden Drucke ist nach dem Gesagten das Minimum von h sehr stark negativ. Der Quotient $\frac{dh}{dt}$, welcher daselbst verschwindet, hat dann bei einer etwas tieferen Temperatur ein gleichfalls sehr stark negatives Minimum und bei einer etwas höheren Temperatur ein sehr stark positives Maximum. Mit Zunahme des Druckes wird dieses Maximum kleiner und somit ist der Quotient

$$\frac{d^2h}{dpdt} = \frac{d^2(apv)}{dp^2}$$

für dasselbe negativ, wonach dabei apv seinem Maximum entsprechend nahe steht.

Befindet sich eine Flüssigkeit in dem Zustande, wobei $\frac{dh}{dt}$ durch Erwärmung ein Maximum ist, und drückt man dieselbe dann immer stärker zusammen, indem man zugleich die Temperatur so wechseln lässt, dass $\frac{dh}{dt}$ immer ein Maximum und daher $\frac{d^2h}{dt^2} = 0$ bleibt, so nähert sich der dabei abnehmende maximale Werth von $\frac{dh}{dt}$ mehr und mehr der Nulle und man kann durch genügende Compression erzielen, dass wirklich

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d^2h}{dt^2} = 0$$

wird; dann befindet sich h in einem Halt- und Wendepunkte und es fällt das Minimum desselben mit einem Maximum zusammen.

Für grösseren Druck als im genannten Punkte ist $\frac{dh}{dt}$ selbst als Maximum negativ. Für kleineren Druck ist dieser Quotient als Maximum positiv und es gibt somit dann jedesmal zwei Temperaturen, wobei derselbe verschwindet; bei der tieferen ist h ein Minimum, bei der höheren ein Maximum. Durch Verminderung des Druckes gehen diese zwei Punkte immer weiter auseinander, indem das Minimum auf tiefere, das Maximum auf höhere Temperaturen fortrückt; sobald der Druck dem kritischen gleich wird, fällt das Minimum als negativ unendlich gross auf die kritische Temperatur, während das Maximum bei einer Temperatur hoch ober der kritischen eintritt.

Für Drucke zwischen dem kritischen und einer oberen Grenze hat demnach die Grösse h in ihrem ganzen Verlaufe zwei Maxima mit einem Minimum, dazwischen, welches bei Zunahme des Druckes, auf höhere Temperaturen fortrückend, von negativen zu positiven Werthen übergeht und endlich mit dem gleichzeitig auf tiefere Temperaturen herabgehenden oberen Maximum zusammentrifft; übersteigt der Druck die dazu

nöthige Höhe, so nimmt h von seinem noch verbleibenden unteren Maximum an mit steigender Temperatur ohne Unterbrechung ab.

Für Drucke unter dem kritischen ist h bei Sättigung des bezüglichen Dampfes negativ und nimmt bereits mit der Temperatur zu. In diesem Falle befinden sich für gewöhnlich ausser Wasserstoff alle Dämpfe und Gase. Für dieselben wird daher bei genügender Erwärmung $h = 0$, wobei das Mariotte'sche Gesetz gilt. Weiterhin wird h wie bei Wasserstoff eine positive Grösse, welche zuzunehmen fortfährt, bis sie endlich ein Maximum erreicht, nach dessen Überschreitung dieselbe mit wachsender Geschwindigkeit abnimmt. Man muss daher erwarten, dass bei weit genug fortgesetzter Erwärmung wieder $h = 0$ wird und somit eine neue Erfüllung des Mariotte'schen Gesetzes eintritt; mit Überschreitung dieses Punktes wird h wieder wie im gewöhnlichen Gaszustande negativ, welche Abweichung nun mit steigender Temperatur zunimmt.

In einer früheren Abhandlung¹ wurde gefunden, dass es für jedes Gas oberhalb seiner kritischen Temperatur bei einem den kritischen übersteigenden Drucke einen Zustand gibt, für welchen

$$h = \frac{dh}{dp} = 0$$

ist; hier hat pv einen Halt- und Wendepunkt und die bezügliche Temperatur ist die höchste, wobei $h = 0$ werden kann. Von diesem Punkte, wo ein Maximum und ein Minimum von pv zusammenfallen, gehen beide mit sinkender Temperatur auseinander, indem das Maximum auf kleineren und das Minimum auf grösseren Druck fortrückt. Von demselben Punkte aus wird $\frac{dh}{dp}$ bei constantem Drucke für tiefere Temperaturen positiv, für höhere negativ. Denkt man sich also Wasserstoff, dessen Temperatur für gewöhnlich schon höher als für den bezeichneten Zustand ist, in diesen versetzt und dann bei constantem Drucke soweit erwärmt, bis h nach Überschreitung seines Maximums

¹ Diese Sitzungsber. Bd. XCVI, S. 61—71.

abnehmend wieder $= 0$ wird, so ist dabei $\frac{dh}{dp}$ negativ und folglich pv ein Maximum. Weil h für Wasserstoff von gewöhnlicher Temperatur bei jedem Drucke positiv bleibt, muss es auch eine Temperatur geben, welche die niedrigste ist, wobei $h = 0$ werden kann; bei der bezüglichen Temperatur wird für $h = 0$ auch $\frac{dh}{dp} = 0$, einem neuen Halt- und Wendepunkte von pv entsprechend, wo ein Maximum und ein Minimum dieses Productes zusammenfallen, welche von hier aus mit steigender Temperatur auseinander gehen, indem das Maximum auf kleineren und das Minimum auf grösseren Druck fortrückt. Man sieht also, dass in diesem oberen Halt- und Wendepunkte von pv nicht nur die Temperatur, sondern auch der Druck höher ist als im unteren.

Nach dem Gesagten gibt es für jedes Gas ein Temperatur-Intervall, worin h bei jedem Drucke positiv bleibt und pv kein Maximum und kein Minimum hat. Beiderseits dieses Intervalls gibt es für jede Temperatur zwei Drucke, wobei $h = 0$ wird, indem pv für den kleineren derselben ein Maximum und für den grösseren ein Minimum ist; bei der unteren und bei der oberen Grenztemperatur fallen die bezüglichen zwei Drucke zusammen.

Es hat sich hier ergeben, dass die für gewöhnlichen Wasserstoff positive Grösse h bei einer gewissen Temperatur ein Maximum hat und dass diese Temperatur sich erniedrigt, wenn man den Druck vergrössert. In der That nimmt h nach Amagat's Versuchen für hinreichend comprimirt Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Erwärmung ab, d. h. bei solcher Compression ist

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

negativ. Von den zwei in dieser Gleichung rechts stehenden Gliedern ist das erste positiv und wird mit steigender Temperatur, wobei a und h abnehmen, immer kleiner, während das andere negativ ist und nach den bezüglichen Daten¹ numerisch zunimmt. Demgemäss wird $\frac{dh}{dt}$ mit steigender Temperatur stärker negativ, d. h. die Abnahme von

¹ Wied. Beibl. Bd. V, S. 420.

h ist eine beschleunigte, das Gas geht also bei Erwärmung mit wachsender Geschwindigkeit einem Punkte der Giltigkeit des Mariotte'schen Gesetzes zu. Vielleicht liegt es nicht ausser dem Bereiche der Möglichkeit, für erhitzten Wasserstoff wenigstens bei starker Compression die Giltigkeit jenes Gesetzes experimentell zu erzielen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Betrachtung des von mir schon früher¹ beschriebenen Ganges der Zusammendrückbarkeit c , wonach diese für die Gase bei entsprechend hoher Temperatur ein Minimum erreicht, gemäss der zwischen c und h obwaltenden Beziehung gleichfalls zu den vorstehenden Sätzen führt. Es ist klar, dass ein solcher Gang der Zusammendrückbarkeit und des Verhaltens zum Mariotte'schen Gesetze hinwieder einen eigenthümlichen Verlauf der Wärmeausdehnung bedingen wird.

¹ Diese Sitzungsber. Bd. XCVI, S. 1028—1035.
