

# Eine neue thermische Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten.

Von  
**Joseph Himpan\***.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

Eine rechnerisch bequem zu handhabende Zustandsgleichung mit vier Stoffkonstanten wird auf ihre Brauchbarkeit für die quantitative Darstellung des Produktes  $pV$  und der *Boyle*-Temperaturen von Wasser, sowie der Molwärmern  $C_p$  von Stickstoff und Kohlendioxyd als Funktion des Druckes, schließlich der Molwärme  $C_p$  des Wassers als Funktion der Temperatur geprüft. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist befriedigend.

## 1. Einleitung.

Wir haben bei Veröffentlichung<sup>1</sup> einer fünfkonstantigen Zustandsgleichung bereits auf einen Sonderfall dieser Zustandsgleichung, welche nur vier Konstanten enthält, aufmerksam gemacht. Bisher ist über diesen Sonderfall nur in einer Vormitteilung<sup>2</sup> kurz berichtet worden. Inzwischen haben vom Verfasser durchgeführte umfangreiche Untersuchungen gezeigt, daß diesem Sonderfall besondere Bedeutung zukommt, weil damit nicht nur sehr einfach zu rechnen ist, sondern auch die  $p$ - $V$ - $T$ -Daten der Stoffe bereits zufriedenstellend wiedergegeben werden können. Es ist in dieser Arbeit Wert darauf gelegt worden, diese vierkonstantige Zustandsgleichung besonders übersichtlich abzuleiten. Ferner werden die vollständigen Formeln für die Volumabhängigkeit von Entropie, Enthalpie und spez. Wärmen gegeben. Vergleiche zwischen Messung und Rechnung geben eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung.

\* Adresse: Hôtel Astor, 19 bis, rue du Mont Valérien, Suresnes (Seine), Frankreich.

<sup>1</sup> *J. Himpan*, Z. Physik **133**, 647 (1952).

<sup>2</sup> *J. Himpan*, Naturwiss. **39**, 426 (1952).

## 2. Ableitung der neuen vierkonstantigen thermischen Zustandsgleichung.

Für unsere vierkonstantige thermische Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten ist folgende Form gewählt worden:

$$\left\{ p + \frac{a}{T(V-b)(V-c)} \right\} \{V-d\} = R T. \quad (1)$$

Die Gl. (1) enthält eine universelle Konstante, nämlich die universelle Gaskonstante  $R$ , und vier individuelle Konstanten, nämlich  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ . Die in Gl. (1) enthaltenen vier individuellen Konstanten müssen für jeden Stoff gesondert berechnet werden. Die eindeutige Berechnung der individuellen Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  wird später gezeigt werden.

In Gl. (1) können die individuellen Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  durch folgende Beziehungen ausgedrückt werden:

$$a = p_c V_c^2 T_c f_a, \quad (2)$$

$$b = V_c f_b, \quad (3)$$

$$c = V_c f_c, \quad (4)$$

$$d = V_c f_d. \quad (5)$$

In den Gl. (2) bis (5) bedeuten  $p_c$ ,  $V_c$ ,  $T_c$  die kritischen Daten eines Stoffes, während  $f_a$ ,  $f_b$ ,  $f_c$ ,  $f_d$  dimensionslose individuelle Konstanten darstellen, die für jeden Stoff gesondert bestimmt werden müssen.

Die sogenannte „reduzierte“ Form der thermischen Zustandsgleichung (1), also ihre dimensionslose Form, erhält man, wenn man darin die „reduzierten“ Zustandsgrößen  $\pi = p/p_c$ ,  $\Omega = V/V_c$ ,  $\tau = T/T_c$  einführt, wobei gleichzeitig  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  durch die Beziehungen (2) bis (5) ausgedrückt werden sollen und zur Abkürzung für  $R T_c/p_c V_c = s$  (kritischer Faktor) gesetzt wird. Man erhält:

$$\left\{ \pi + \frac{f_a}{\tau(\Omega - f_b)(\Omega - f_c)} \right\} \{\Omega - f_d\} = s \tau. \quad (6)$$

Bekanntlich gibt es für jeden Stoff in seinem Zustandsgebiet gewisse Stellen, wo er das ideale Gasgesetz, das heißt das Gesetz von *Boyle-Mariotte* genau befolgt, also wo  $p V = R T$  gilt oder, was dasselbe bedeutet, wo  $\pi \Omega = s \tau$  ist. Solche *Boyle-Mariotte*-Zustände treten nicht nur im Gasgebiet, sondern auch im Flüssigkeitsgebiet auf. Zum Beispiel ist sehr wohl bekannt, daß die *Boyle-Mariotte*-Temperatur  $T_B$  eines Stoffes keine Konstante, sondern eine Funktion des Druckes, oder besser gesagt, des *Boyle-Mariotte*-Druckes  $p_B$  ist. Unsere neue thermische Zustandsgleichung muß daher imstande sein, auch diese soeben besprochene Tatsache wiederzugeben, wenn sie den Anspruch erhebt, eine gute thermische Zustandsgleichung zu sein. Der funktionelle Zusammenhang der *B.-M.*-Zustandsgrößen nach unserer Zustandsgleichung

ergibt sich sofort, wenn man z. B. in Gl. (6)  $\pi \Omega = s \tau$  setzt. Man findet, wobei zur Kennzeichnung, daß wir es jetzt mit *B.-M.-Zustandsgrößen* zu tun haben, überall der Index *B* angebracht werde:

$$f_a \Omega_B (\Omega_B - f_a) - s f_a \tau_B^2 (\Omega_B - f_b) (\Omega_B - f_c) = 0 \quad (7)$$

oder in anderer Schreibweise:

$$f_a (s \tau_B - \pi_B f_a) - f_a \tau_B (s \tau_B - \pi_B f_b) (s \tau_B - \pi_B f_c) = 0. \quad (7a)$$

Wir wollen nun darangehen, die vier individuellen Konstanten  $f_a, f_b, f_c, f_d$  aus zwei ausgezeichneten Meßpunkten zu berechnen. Diese zwei Meßpunkte sind:

*I. Meßpunkt:* Der kritische Punkt ( $p_c, V_c, T_c$ ).

*II. Meßpunkt:* Ein Meßpunkt ( $p_h, V_h, T_c$ ) auf der kritischen Isotherme, der dem Hochdruckgebiet angehört. (In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> haben wir ausgeführt, daß dieser zweite Meßpunkt auf der kritischen Isotherme gerade der Meßpunkt, wo das ideale Gasgesetz erfüllt ist, also der kritische *B.-M.-Punkt*, sein soll. Es hat sich inzwischen gezeigt, daß diese Beschränkung fallen gelassen und ein beliebig anderer Meßpunkt auf der kritischen Isotherme genommen werden kann, der so weit wie möglich im Hochdruckgebiet liegen soll.)

Zur eindeutigen Berechnung der vier individuellen Konstanten  $f_a, f_b, f_c, f_d$  sind vier voneinander unabhängige Gleichungen notwendig, welche wir wie folgt aus den zwei Meßpunkten I, II gewinnen können:

1. Wir verlangen von unserer Zustandsgleichung, daß sie im kritischen Punkt genau mit der Erfahrung übereinstimme. Für den kritischen Punkt gilt:  $\pi = \Omega = \tau = 1$ . Setzt man dies in Gl. (6) ein, so findet man:

$$1 = \frac{s}{(1 - f_d)} - \frac{f_a}{(1 - f_b)(1 - f_c)}. \quad (8)$$

2. In Übereinstimmung mit der Erfahrung soll die kritische Isotherme nach unserer Zustandsgleichung im kritischen Punkt im  $p$ - $V$ -Diagramm eine horizontale Tangente ergeben, das heißt es muß im kritischen Punkt sein:  $(\delta\pi/\delta\Omega)_\tau = 0$ . Führt man letztere Operation an Gl. (6) durch, so findet man:

$$0 = \frac{s}{(1 - f_d)^2} - \frac{f_a [(1 - f_b) + (1 - f_c)]}{(1 - f_b)^2 (1 - f_c)^2}. \quad (9)$$

3. Außerdem soll in Übereinstimmung mit der Erfahrung die kritische Isotherme nach unserer Zustandsgleichung im kritischen Punkt einen Wendepunkt besitzen, das heißt es muß im kritischen Punkt sein:  $(\delta^2\pi/\delta\Omega^2)_\tau = 0$ . Führt man letztere Operation an Gl. (6) durch, so findet man:

$$0 = \frac{s}{(1 - f_d)^3} - \frac{f_a [(1 - f_b)^2 + (1 - f_b)(1 - f_c) + (1 - f_c)^2]}{(1 - f_b)^3 (1 - f_c)^3}. \quad (10)$$

4. Unsere Zustandsgleichung soll in Übereinstimmung mit der Erfahrung auf der kritischen Isotherme genau die Meßwerte des II. Meßpunktes  $p_h$ ,  $V_h$  ergeben. Setzt man dies für Gl. (6) voraus, so findet man:

$$\pi_h = \frac{s}{(\Omega_h - f_a)} - \frac{f_a}{(\Omega_h - f_b)(\Omega_h - f_c)}. \quad (11)$$

Da in den Gl. (8) bis (11) die Größen  $s = RT_c/p_c V_c$ ,  $\pi_h = p_h/p_c$  und  $\Omega_h = V_h/V_c$  als bekannt vorausgesetzt werden, haben wir mit diesen Gleichungen vier voneinander unabhängige Gleichungen zur eindeutigen Berechnung der vier individuellen Konstanten  $f_a$ ,  $f_b$ ,  $f_c$ ,  $f_d$  gewonnen.

Bei der Auflösung der vier Gl. (8) bis (11) nach ihren Unbekannten  $f_a$ ,  $f_b$ ,  $f_c$ ,  $f_d$  wird man zweckmäßigerweise folgendermaßen vorgehen: Zunächst findet man durch Kombination der Gl. (8), (9), (10):

$$f_a = \frac{(f_d + s - 1)^3}{s}, \quad (12)$$

$$f_b = 1 - \frac{f_d + s - 1}{2} \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{4(1-f_d)}{s}} \right], \quad (13)$$

$$f_c = 1 - \frac{f_d + s - 1}{2} \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{4(1-f_d)}{s}} \right]. \quad (14)$$

Die Gl. (12), (13), (14) können wir in Gl. (11) einführen und erhalten damit eine Gleichung, welche nur mehr  $f_d$  als Unbekannte enthält. Diese Gleichung lautet:

$$\begin{aligned} & [(1-f_d)(f_d+s-1)^2 + s(\Omega_h-1)(f_d+s-1) + \\ & + s(\Omega_h-1)^2][\pi_h(\Omega_h-f_d)-s] + (f_d+s-1)^3(\Omega_h-f_d) = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Gl. (15) ist eine Gleichung 4. Grades in  $f_d$  und hat damit vier Wurzeln für  $f_d$ . Zwei dieser Wurzeln sind im allgemeinen imaginär und haben daher keine physikalische Bedeutung. Die anderen zwei Wurzeln  $f_{d,1}$  und  $f_{d,2}$  sind reell und haben im allgemeinen folgende Größeneigenschaften:

$$0 < f_{d,1} < \Omega_h < f_{d,2}. \quad (16)$$

Aus der Ungleichung (16) kann sofort gefolgert werden, daß nur  $f_{d,1}$  die alleinige physikalisch sinnvolle Wurzel darstellt, da  $f_d$  nichts anderes bedeutet als das reduzierte Grenzvolumen, auf das ein Stoff überhaupt zusammengedrückt werden kann, dieses jedoch kleiner sein muß als  $\Omega_h$ . Hat man also  $f_d$  mittels Gl. (15) und Ungleichung (16) bestimmt, dann können auch mittels der Gl. (12), (13), (14) die anderen individuellen Konstanten  $f_a$ ,  $f_b$ ,  $f_c$  berechnet werden.

## 3. Praktische Beispiele.

Zunächst sei an einem Beispiel gezeigt, wie die individuellen Funktionen der neuen thermischen Zustandsgleichung praktisch berechnet werden. Es sei die Aufgabe gestellt, die thermische Zustandsgleichung des  $N_2$  aufzufinden. Gegeben sind: I. Meßpunkt (krit. Punkt)<sup>3</sup>:  $p_c = 33,49$  Atm.;  $V_c = 90,08$  cm<sup>3</sup>/mol;  $T_c = 125,96$  °K. II. Meßpunkt (Hochdruckpunkt)<sup>4</sup>:  $p_h = 3413$  Atm.;  $V_h = 27,631$  cm<sup>3</sup>/mol;  $T = T_c = 125,96$  °K. Aus den zwei gegebenen Meßpunkten findet man sofort:  $s = RT_c/p_c V_c = 82,0567 \cdot 125,96/33,49 \cdot 90,08 = 3,426$ ;  $\pi_h = p_h/p_c = 3413/33,49 = 101,911$ ;  $\Omega_h = V_h/V_c = 27,631/90,08 = 0,30674$ . Einführung letzterer Größen in Gl. (15) ergibt:

$$\begin{aligned} & [(1 - f_a)(f_a + 2,426)^2 - 2,3751(f_a + 2,426) + \\ & + 1,8961][101,911(0,3067 - f_a) - 3,426] + \\ & + (f_a + 2,426)^3(0,3067 - f_a) = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Sucht man aus Gl. (17) die reelle Wurzel, die kleiner als  $\Omega_h = 0,3067$  ist, so findet man  $f_a = 0,2801$ . Damit ist aber bereits die gesuchte individuelle Konstante  $f_a$  ermittelt und wir können daher jetzt auch die anderen individuellen Konstanten  $f_a, f_b, f_c$  mittels der Gl. (12), (13), (14) berechnen. Man findet:  $f_a = 5,7842$ ;  $f_b = 0,1873$ ;  $f_c = -0,8933$ . Es ist nunmehr ein leichtes, mittels der Beziehungen (2) bis (5) die thermische Zustandsgleichung des  $N_2$  aufzustellen. An dem gezeigten Beispiel ist zu erkennen, wie einfach und kurz der Rechengang zur Auffindung der neuen thermischen Zustandsgleichung eines Stoffes aus den zwei als bekannt vorausgesetzten Meßpunkten ist. Die nachfolgende Tabelle 1 bringt eine Zusammenstellung von Meßpunkten und daraus berechneter individueller  $f$ -Werte verschiedener Stoffe.

Tabelle 1.

Stoff	I. Meßpunkt (krit. Punkt)			II. Meßpunkt (Hochdruckpunkt)			Individuelle $f$ -Werte			
	$p_c$ Atm.	$V_c$ cm <sup>3</sup> /mol	$T_c$ °K	$p_h$ Atm.	$V_h$ cm <sup>3</sup> /mol	$T_c$ °K	$f_a$	$f_b$	$f_c$	$f_d$
$N_2$ . . .	33,49	90,08	125,96	3413	27,631	125,96	5,7842	0,1873	-0,8933	0,2801
$H_2O$ <sup>5</sup> .	218,0	57,606	647,4	2513,5	21,135	647,4	10,2217	0,2361	-1,7460	0,2797
$CO_2$ <sup>6</sup> .	72,9	94,00	304,2	1417,4	37,324	304,2	7,2211	0,2829	-1,2559	0,3340

Auf Grund der Tabelle 1 und mit Hilfe der Gl. (2) bis (5) können wir sofort für die in dieser Tabelle aufgeführten Stoffe deren Zustands-

<sup>3</sup> R. Loisy, J. chim. phys. 47, 10 (1950).

<sup>4</sup> M. Benedict, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2239 (1937).

gleichungen angeben. Diese lauten ( $p$  in  $\text{Atm.}$ ,  $V$  in  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $T$  in  $^\circ\text{K}$ ):

*Stickstoff:*

$$\left\{ p + \frac{1,97993 \cdot 10^8}{T(V-16,872)(V+80,468)} \right\} \{V-25,231\} = 82,0567 T. \quad (18)$$

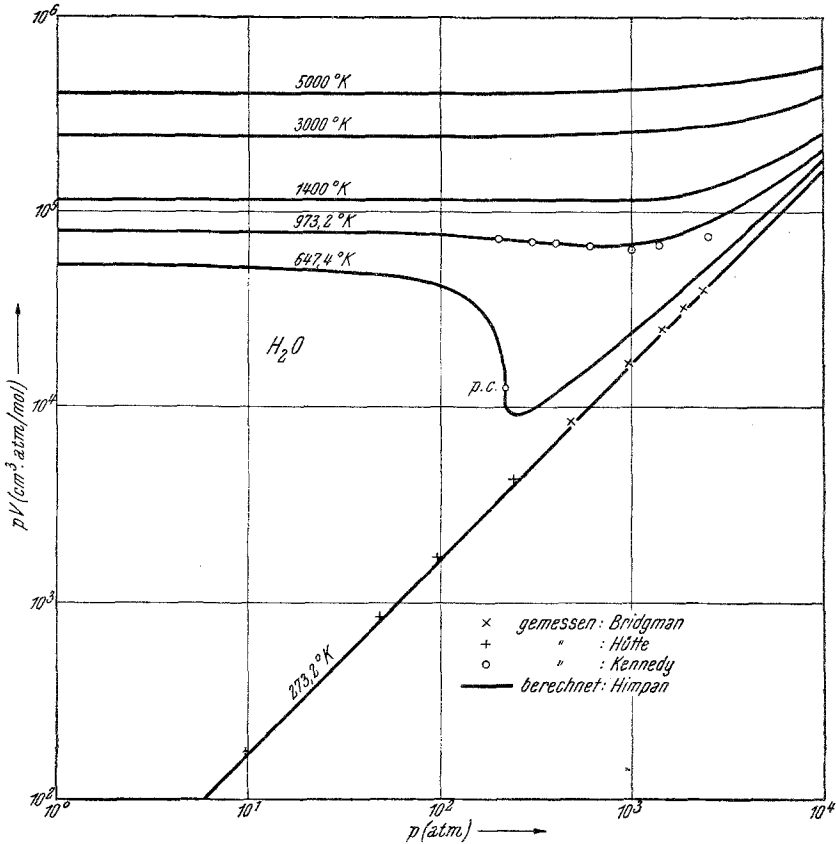


Abb. 1. Isothermen des Wassers im  $pV$ - $p$ -Diagramm.

*Wasser:*

$$\left\{ p + \frac{4,78727 \cdot 10^8}{T(V-13,598)(V+100,578)} \right\} \{V-16,111\} = 82,0567 T. \quad (19)$$

*Kohlendioxyd:*

$$\left\{ p + \frac{1,41496 \cdot 10^9}{T(V-26,593)(V+118,055)} \right\} \{V-31,396\} = 82,0567 T. \quad (20)$$

Um die Leistungsfähigkeit der neuen thermischen Zustandsgleichung bildlich aufzuzeigen, haben wir als Beispiel die Zustandsgleichung (19) des Wassers herausgegriffen und diese für einige Isothermen in Abb. 1

ausgewertet. Man erkennt in dieser Figur die gute Übereinstimmung mit der Erfahrung<sup>5, 6, 7, 8</sup>, angefangen von niedrigen Drucken bis hinauf zu sehr hohen Drucken.

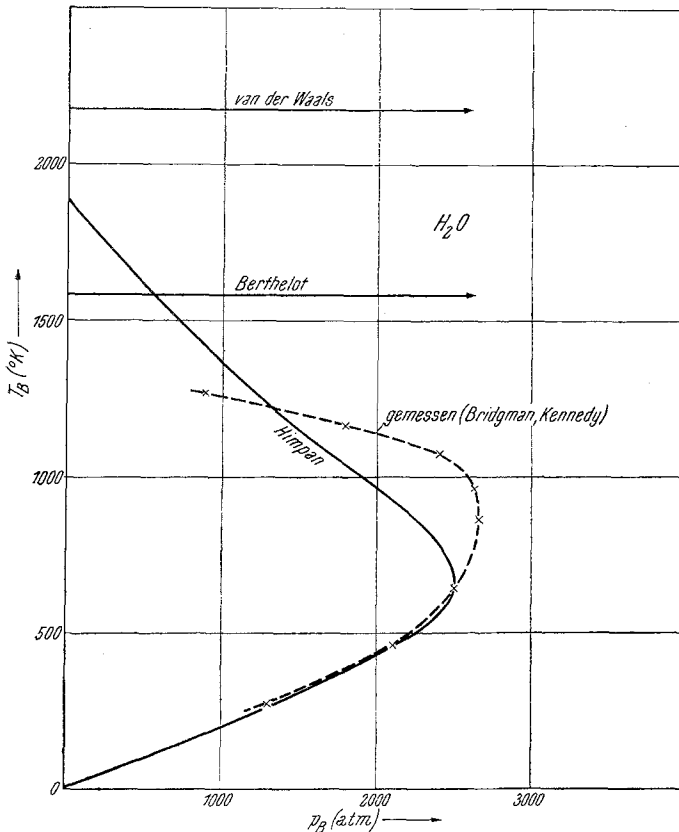


Abb. 2. Vergleich des Verhaltens der Boyle-Mariotte-Temperatur des Wassers im  $T$ - $p$ -Diagramm.

In Abb. 2 ist weiters das Verhalten der Boyle-Mariotte-Temperatur  $T_B$  als Funktion des Boyle-Mariotte-Druckes  $p_B$  des Wassers gezeigt. Während man nach der neuen Zustandsgleichung [unter Benützung der Gl. (7 a)] eine gute qualitative und zum Teil auch gute quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung<sup>5, 7</sup> findet, zeigt gleichzeitig die Abb. 2 das

<sup>5</sup> G. C. Kennedy, Amer. J. Science 248, 540 (1950).

<sup>6</sup> A. Michels, C. Michels und H. Wouters, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 158, 214 (1936).

<sup>7</sup> P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sciences 47, 439 (1912).

<sup>8</sup> Hütte, Taschenbuch, 27. Ausg., S. 566—568 (1948).

vollständige Versagen bei der Darstellung des funktionellen Verlaufes der *Boyle-Mariotte*-Temperatur nach den bekannten Gleichungen von *van der Waals* und *Berthelot*.

#### 4. Die Berechnung der Volum- bzw. Druckabhängigkeit von Entropie, Enthalpie und spez. Wärmen $C_v$ und $C_p$ .

Zur Berechnung der Volum- bzw. Druckabhängigkeit der kalorischen Größen Entropie, Enthalpie und spez. Wärmen können wir die nachfolgenden Beziehungen benutzen. Diese Beziehungen, die allgemein bekannt sind und auf deren Herleitung daher hier verzichtet werden kann, lauten:

Volumabhängigkeit der Entropie:

$$(\delta S/\delta V)_T = - (\delta V/\delta T)_p (\delta p/\delta V)_T. \quad (21)$$

Druckabhängigkeit der Entropie:

$$(\delta S/\delta p)_T = - (\delta V/\delta T)_p. \quad (21a)$$

Volumabhängigkeit der Enthalpie:

$$(\delta H/\delta V)_T = [V - T (\delta V/\delta T)_p] (\delta p/\delta V)_T. \quad (22)$$

Druckabhängigkeit der Enthalpie:

$$(\delta H/\delta p)_T = V - T (\delta V/\delta T)_p. \quad (22a)$$

Volumabhängigkeit der spez. Wärme  $C_v$ :

$$(\delta C_v/\delta V)_T = T (\delta^2 p/\delta T^2)_V. \quad (23)$$

Druckabhängigkeit der spez. Wärme  $C_v$ :

$$(\delta C_v/\delta p)_T = T (\delta^2 p/\delta T^2)_V (\delta V/\delta p)_T. \quad (23a)$$

Volumabhängigkeit der spez. Wärme  $C_p$ :

$$(\delta C_p/\delta V)_T = - T (\delta^2 V/\delta T^2)_p (\delta p/\delta V)_T. \quad (24)$$

Druckabhängigkeit der spez. Wärme  $C_p$ :

$$(\delta C_p/\delta p)_T = - T (\delta^2 V/\delta T^2)_p. \quad (24a)$$

Differenz der spez. Wärmen:

$$C_p - C_v = T (\delta p/\delta T)_V (\delta V/\delta T)_p. \quad (25)$$

Außergewöhnlich einfach gestaltet sich die Berechnung sämtlicher Volumabhängigkeiten. In diesem Falle können nämlich alle notwendigen Integrationen ohne irgendwelche Vernachlässigungen durchgeführt werden. Wir wollen uns auf die Berechnung der Volumabhängigkeiten beschränken, denn kennt man diese, so können daraus sofort die Druckabhängigkeiten berechnet werden, da man ja zu jedem Volumen den zugehörigen Druck mittels Gl. (1) berechnen kann. Führen wir also



die mittels der Gl. (21), (22), (23), (24), (25) angezeigten Operationen an Gl. (1) durch und integrieren hernach, wobei stets als untere Integrationsgrenze  $V = \infty$  zu nehmen ist (ausgenommen hiervon ist nur der Term der Entropie, wo wir als untere Integrationsgrenze das dem idealen Gasgesetz bei der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p = 1$  Atm. entsprechende Volumen  $V_{p=1}^{\text{ideal}}$  zu nehmen haben, da ja bekanntlich als

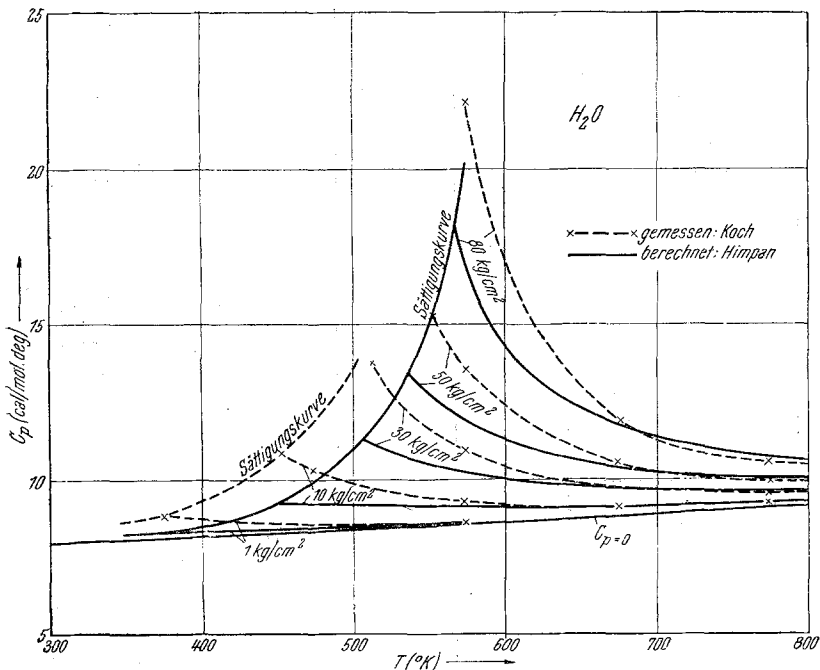


Abb. 3. Isobaren der spezifischen Wärme  $C_p$  des Wassers.

Normzustand der Entropie der ideale Gaszustand bei  $p = 1$  Atm. zu gelten hat), so findet man:

$$[S_V - S_{V_{p=1}^{\text{ideal}}}]_T = \Delta S = R \left\{ \ln(D/D^*) + \frac{a \cdot \ln(BC^*/CB^*)}{RT^2(b-c)} \right\}, \quad (26)$$

$$[H_V - H_{V=\infty}]_T = \Delta H = RT \left\{ \frac{d}{D} + \frac{2a \cdot \ln(B/C)}{RT^2(b-c)} - \frac{aV}{RT^2 BC} \right\}, \quad (27)$$

$$[C_v - C_{v=\infty}]_T = \Delta C_v = \frac{2a \cdot \ln(C/B)}{T^2(b-c)}, \quad (28)$$

$$[C_p - C_{p=0}]_T = \Delta C_p = R \left\{ \frac{2(BC/D) + (B+C) + a/RT^2}{\frac{(BC/D)^2}{a/RT^2} - (B+C)} + \frac{2a \cdot \ln(C/B)}{RT^2(b-c)} \right\}, \quad (29)$$

$$[C_p - C_v]_T = R \left\{ \frac{\frac{(BC/D)^2}{a/RT^2} + 2(BC/D) + a/RT^2}{\frac{(BC/D)^2}{a/RT^2} - (B+C)} \right\}. \quad (30)$$

In den Gl. (26) bis (30) bedeuten  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $B^*$ ,  $C^*$ ,  $D^*$  folgende Abkürzungen:

$$B = V - b, \quad (31)$$

$$C = V - c, \quad (32)$$

$$D = V - d, \quad (33)$$

$$B^* = V_{p=1}^{\text{ideal}} - b, \quad (34)$$

$$C^* = V_{p=1}^{\text{ideal}} - c, \quad (35)$$

$$D^* = V_{p=1}^{\text{ideal}} - d. \quad (36)$$

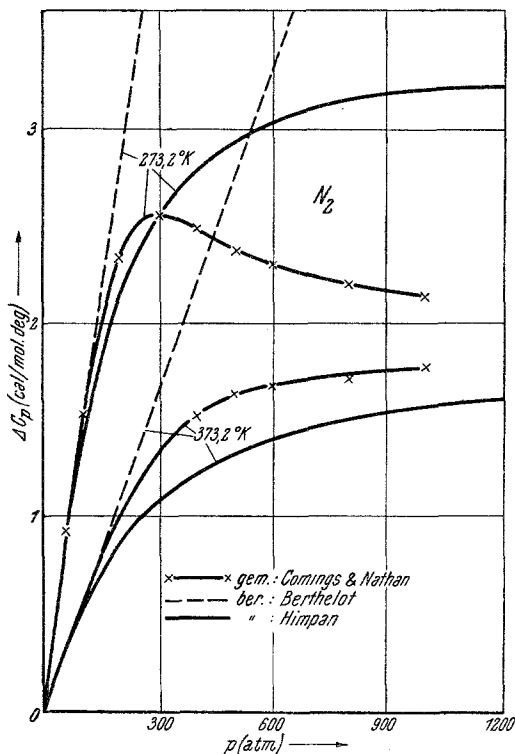


Abb. 4. Isothermen von  $\Delta C_p$  des Stickstoffs als Funktion des Druckes.

Gaszustandes gegenüber  $C_{p=0}$  des idealen Gaszustandes ergibt.

In Abb. 4 ist als weiteres Beispiel die Druckabhängigkeit von  $C_p$  des  $N_2$  mittels Gl. (29) und Gl. (18) für zwei Isothermen berechnet und mit durchgeführten Messungen von *Comings* und *Nathan*<sup>10</sup> verglichen worden. Auch hier erkennt man eine bemerkenswerte Annäherung an die Erfahrung, während sich bei Berechnung von  $\Delta C_p$  mittels der bekannten *Berthelotschen* Zustandsgleichung für höhere Drucke gewaltige Abweichungen gegenüber den Meßwerten ergeben.

<sup>9</sup> *E. Justi*, Spez. Wärme, Enthalpie . . ., S. 32, 1938.

<sup>10</sup> *E. W. Comings* und *H. F. Nathan*, Ind. Eng. Chem. **39**, 964 (1947).

In Abb. 5 haben wir noch die Differenz  $C_p - C_v$  für  $\text{CO}_2$  für einige Isothermen mittels der Gl. (30) und Gl. (20) in Abhängigkeit vom Druck

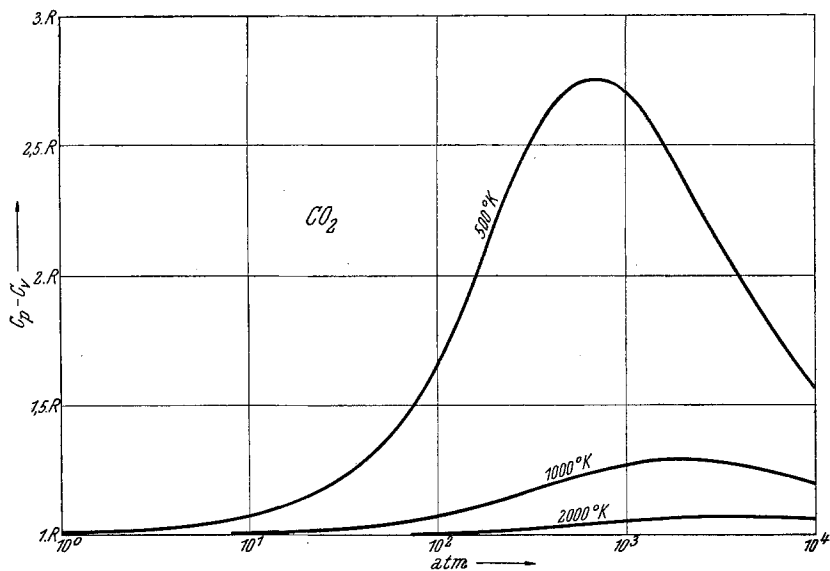


Abb. 5. Isothermen von  $C_p - C_v$  des Kohlendioxyds als Funktion des Druckes.

berechnet. Man erkennt in dieser Abbildung, wie nach Erreichen eines Maximalwertes bei weiterer Drucksteigerung die Größe  $C_p - C_v$  wieder abnimmt, was auch im Einklang mit der Erfahrung steht.