

Spezifische Wärme Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase

Von

Dr. phil. habil. E. Justi

Dozent an der Universität Berlin

Mit 43 Abbildungen im Text
und 116 Tabellen



Berlin
Verlag von Julius Springer
1938

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1938 by Julius Springer in Berlin.

ISBN-13: 978-3-642-98519-5 e-ISBN-13: 978-3-642-99333-6

DOI: 10.1007/978-3-642-99333-6

Vorwort.

Vor 6 Jahren habe ich im Auftrag des Vereins Deutscher Ingenieure einen allgemeinverständlichen Aufsatz über die statistische Berechnung der spezifischen Wärme von Gasen aus spektroskopisch ermittelten Moleküldaten verfaßt, der einem unerwartet starken Interesse in Kreisen der Dampfmaschinen- und Verbrennungsmotorenkonstruktoren, der Feuerungstechniker und Chemieingenieure begegnete; weitere Aufsätze und Vorträge über dieses Gebiet veranlaßten nur neue Anfragen, die ich nicht alle einzeln mit der wünschenswerten Ausführlichkeit beantworten konnte. So entstand der Plan eines Büchleins über die statistisch-spektroskopische Ermittlung nicht nur der spezifischen Wärme der Gase, sondern auch ihrer Enthalpie und Entropie, wie man sie für Mollierdiagramme benötigt. Der gegenwärtige Zeitpunkt erscheint zur Veröffentlichung einer solchen Monographie besonders geeignet, weil die einschlägigen Forschungen im wesentlichen abgeschlossen sind.

Einerseits ist nun der Verfasser einer solchen Schrift in der angenehmen Lage, Tabellen geben zu können, die nicht wie die bisherigen Zahlentafeln bald entwertet sein werden; andererseits ist aber die Aufgabe der Darstellung unvergleichlich schwieriger geworden, weil man so heterogene Wissensgebiete wie die thermische Zustandsgleichung, die kalorimetrischen Meßergebnisse, die statistischen Methoden der Thermodynamik und den Bau und die Deutung der Molekülspektren kritisch darzustellen hat. Angesichts dieser Schwierigkeiten habe ich mich gerne der Hilfe angesehener Spezialisten bedient. Herr Dr. ZEISE war nicht nur so freundlich, mir die Benutzung seiner autoritativen Aufsätze über Spektralphysik und Thermodynamik zu gestatten, sondern hat mir auch viele nützliche Hinweise gegeben und eine Korrektur der betreffenden Abschnitte gelesen. Ebenso habe ich Herrn Reg.-Rat Dr. J. OTTO für seine Unterstützung bei der Darstellung der gegenwärtigen Kenntnisse über die thermische Zustandsgleichung der Gase zu danken, wobei mir seine Erfahrungen als Experimentator und Verfasser einer bekannten einschlägigen Monographie zustatten kamen. Herrn Dr. habil. H. SCHEFFERS danke ich für verschiedene mathematische Hinweise und Herrn Dr. NITKA für seine Hilfe beim Lesen der Korrektur; Herr Dipl.-Ing. H. GUMZ VDI hat mir beim Lesen der Korrektur wertvolle Hinweise vom Standpunkt der praktischen Feuerungstechnik gegeben.

Trotz solcher fachmännischen Unterstützung muß eine technische Darstellung vom Standpunkt des Molekularphysikers aus notwendigerweise unbefriedigend bleiben; denn anstatt die allgemeinen Gesichtspunkte unbelastet von Einzelheiten möglichst klar und vollständig zu entwickeln, mußte ich möglichst viele fertig ausgerechnete Einzelheiten bringen und den Weg zu ihrem theoretischen Verständnis unter den höchstzulässigen Vereinfachungen nur andeuten. Die glatte und geschlossene Darstellung der Thermodynamik wird in den physikalischen Lehrbüchern durch Vereinfachungen erkauft, die in der Praxis nicht erfüllt sind. Die Industrie arbeitet nicht mit reinen idealen Gasen, sondern mit Gemischen realer, oft hochkomprimierter und chemisch veränderlicher Stoffe; deshalb konnte ich mich nicht darauf beschränken, vorhandenen Wissensstoff aus den entlegensten Wissensgebieten zusammenzutragen und kritisch zu sichten, sondern ich mußte auch manche Lücke durch

neue Ergebnisse ausfüllen. Der fachkundige Leser wird solche Beiträge u. a. in den Abschnitten über die kalorischen Eigenschaften komprimierter Gase, über den realen Zustand der Gasgemische und über die Dissoziation feststellen. Auch der Umfang des verarbeiteten Stoffes hält mehr, als der Titel verspricht, sind doch z. B. die Eigenschaften der verflüssigten und verfestigten Gase einbezogen, wieder entsprechend den Fragestellungen der Industrie. Die Erfahrung zeigt, daß der im Fabriklärm arbeitende Praktiker weder die theoretisch-physikalischen Vorkenntnisse, noch die Muße besitzt, sich in die an sich ausgezeichneten vorhandenen Fachaufsätze einzuarbeiten, vielmehr, wie auch auf anderen Gebieten, eines Mittlers zwischen Theorie und Praxis bedarf. Trotzdem wird die vorliegende Monographie wegen der Vollständigkeit ihrer Tabellen und Literaturhinweise hoffentlich auch dem Physiker von Nutzen sein.

Bei der Bezeichnungsweise habe ich mich im allgemeinen an die international vereinbarten Empfehlungen des Wärmeausschusses des VDI gehalten; danach habe ich die freie Energie bei konstantem Druck, wie sie GIBBS eingeführt hat, als freie Enthalpie G bezeichnet; anstatt des mißverständlichen Ausdruckes Wärmehalt wird der Name Enthalpie eingeführt und mit H statt I bezeichnet, weil dies im überwiegenden Teil der Weltliteratur so geschieht.

Dieses Buch erscheint in einem Augenblick, da weite Kreise die zweckgebundene Forschung fordern und der reinen Wissenschaft die Daseinsberechtigung aberkennen; gegen diese Propheten eines kurzsichtigen Utilitarismus bilden die vorliegenden technischen Tabellen eine stumme Anklage. Vor 4 Jahrzehnten hätte der optimistischste Theoretiker nicht zu behaupten gewagt, daß die statistische Thermodynamik und die Molekulartheorie industriell wichtig werden würde; heute kann man mit den hier vorgelegten Tabellen wärmetechnische Fragen beantworten, deren empirische Lösung viel Zeit und große Mittel erfordern würde. In dieser Erkenntnis haben sich seit Jahren der Verein Deutscher Ingenieure, der Deutsche Normenausschuß und verschiedene Verfasser von Lehrbüchern für die praktische Einführung der neuen Tabellen in die Deutsche Industrie eingesetzt; so darf ich hoffen, daß diese Schrift eine willkommene Gabe der physikalischen Forschung an die Technik darstellt.

Berlin-Charlottenburg, Februar 1938.

Werner-Siemens-Straße 8-12.

E. JUSTI.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
I. Definitionen, Maßsysteme und allgemeine Thermodynamik	2
A. Definition und Dimension der spezifischen Wärme	2
B. Innere Energie, Enthalpie, Entropie, freie Energie und freie Enthalpie	4
C. Beziehungen zwischen thermischen und kalorischen Zustandsgrößen. Dampfdruckkonstante und chemische Konstante	5
II. Die Abhängigkeit der kalorischen Größen von Druck und Volumen	
Die thermische Zustandsgleichung	8
A. Die ideale Zustandsgleichung von BOYLE-LUSSAC	8
B. Die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung und das Gesetz der übereinstimmenden Zustände	10
C. Die BERTHELOTSche Zustandsgleichung und ihre Prüfung mit Meßergebnissen	14
1. Herleitung der Berthelot-Gleichung	14
2. Formeln für die Druck- und Volumabhängigkeit der kalorischen Daten nach der Berthelot-Gleichung	18
3. Vergleichung der Aussagen der Berthelot-Gleichung mit den vorhandenen Messungen	18
a) Stickstoff	18
b) Sauerstoff	22
c) Luft	23
d) Kohlensäure	25
e) Ammoniak	27
f) Wasserdampf	30
g) Methan	32
h) Äthan	34
i) Propan und Butan	35
4. Halbempirische Zustandsgleichungen	35
a) Halbempirische Zustandsgleichung von CALLENDAR	35
b) Halbempirische Zustandsgleichung nach A. WOHL	36
c) Halbempirische Zustandsgleichung nach BEATTIE und BRIDGEMAN	39
5. Zustandsgleichungen für Gasgemische	41
III. Die Temperaturabhängigkeit der kalorischen Daten im idealen Gaszustand	45
A. Zustandssumme und Energiequanten	45
1. Die Zustandssumme und ihr Zusammenhang mit den kalorischen Daten	45
2. Die spektroskopische Ermittlung der Energiequanten	47
a) Aus dem Rotationsspektrum	48
b) Aus dem Rotationsschwingungsspektrum	49
c) Aus dem Bandenspektrum mit Elektronensprung	50
d) Aus dem Raman-Spektrum	51
3. Die zahlenmäßige Auswertung der Zustandssumme	53
a) Einatomige Moleküle	53
b) Zweiatomige Moleküle	56
c) Mehratomige Moleküle	67
B. Ergebnisse der Zustandssummenberechnung	73
1. Wasserstoff, Deuterium, Isowasserstoff	73
2. Hydroxyl	80
3. Stickstoff	81
4. Sauerstoff	83
5. Chlor, Chlorwasserstoff	87

	Seite
6. Kohlenoxyd	87
7. Stickoxyd	89
8. Kohlensäure	92
9. Stickoxydul	95
10. Zyanwasserstoff	97
11. Schwefelkohlenstoff	98
12. Kohlenoxysulfid	99
13. Wasserdampf. Deutoriumoxyddampf	101
14. Schwefelwasserstoff	104
15. Schwefeldioxyd	105
16. Phosphorwasserstoff (Phosphin)	105
17. Ammoniak	106
18. Azethylen	108
19. Methan	109
20. Äthylen	111
21. Äthan	112
22. Benzoldampf	115
23. Propan, Butan, Neopentan, Propylen	115
24. Gesättigte gestreckte Kohlenwasserstoffe	118
25. Schwefelhexafluorid, Tellurhexafluorid, Dichlordifluorkohlenstoff, Di- zyan, Tetrafluorkohlenstoff und die Halogenderivate des Methan	119
26. Luft	120
27. Leuchtgas, Synthesegas	120
28. Einfache Interpolationsformeln für die statisch berechneten kalorischen Daten	121
29. Empirische Näherungsformeln für die spezifische Wärme vielatomiger Moleküle	122
IV. Die Dissoziation	123
A. Die statistische Berechnung der Reaktionsgleichgewichtskonstanten K_p im idealen Gaszustand	123
B. Die Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Reaktionsgleichgewichts- konstanten im idealen Gaszustand	126
C. Der Dissoziationsanteil C_p der spezifischen Wärme	134
D. Die Berechnung der Dissoziation realer Gase; die Flüchtigkeit	137
E. Nichtgleichgewichterscheinungen	139
V. Tabellenteil	141
Namenverzeichnis	154
Sachverzeichnis	156