

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0465

LOG Titel: 90 Der Joule-Kelvin-Prozeß

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

in den leeren Raum hineinströmenden Gas ist (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Fussn. 65). Hieraus würde folgen, dass die Expansion ohne äussere Arbeitsleistung zugleich isothermisch und adiabatisch geführt werden könnte. *Cazin*¹⁰⁸⁷), der dieselbe adiabatisch leitete¹⁰⁸⁸), fand aber für CO₂ eine Temperaturerniedrigung, die er mit der *Rankine*'schen Zustandsgleichung⁵⁴³) und den *Regnault*'schen Kompressibilitäts- und Ausdehnungsbestimmungen in ziemlicher Übereinstimmung fand. Rechnungen über die adiabatische Expansion ohne äussere Arbeitsleistung (*freie Expansion*) auf Grund der empirischen Zustandsgleichung (Nr. 36) gab *Worthing*¹⁰⁸⁹), dabei für Luft experimentelle Werte von κ nach *Koch*⁶⁰⁷), für CO₂ von ihm selbst bestimmte (vergl. α) benutzend. Besonders aber ist die Expansion mit äusserer Arbeitsleistung, wie der adiabatisch isenthalpische Prozess, der *Joule-Kelvin*-Prozess (vergl. Nr. 64c), zur Prüfung der Zustandsgleichung herangezogen. Wir gehen auf diesen in Nr. 90 weiter ein.

90. **Der Joule-Kelvin-Prozess.** *a*) Nachdem *Gay-Lussac* und besonders *Joule* (Nr. 89d) eine Abhängigkeit der inneren Energie eines Gases von v nicht gefunden hatten (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22), wurde zur empfindlicheren Prüfung jener Abhängigkeit die isenthalpisch (Nr. 53b) adiabatische Expansion¹⁰⁹⁰) vorgeschlagen von *Kelvin*¹⁰⁹¹) und ausgeführt von *Joule* und demselben¹⁰⁹²) mit H₂, N₂, O₂, Luft, CO₂, zwischen 0° und 100° C und mit Anfangsdrucken bis zu 6 Atm. Ausser diesen Versuchen sind noch zu erwähnen die Messungen von *E. Natanson*¹⁰⁹³) und von *Kester*¹⁰⁹⁴)

1087) *A. Cazin*. Ann. chim. phys. (4) 19 (1870), p. 5.

1088) Indem er den Druckunterschied zwischen zwei mit einem Gas (H₂, CO₂, Luft) gefüllten Behältern sich adiabatisch ausgleichen liess, und den Enddruck beobachtete, gleich nachdem die Strömungsgeschwindigkeiten dissipirt waren.

1089) *A. G. Worthing*. Phys. Rev. 32 (1911), p. 245, 33 (1911), p. 217.

1090) *H. L. Callendar*, Phil. Mag. (6) 5 (1903), p. 50, nennt dieselbe im Gegensatz zu der adiabatischen reversiblen oder isentropischen "adiathermal".

1091) *W. Thomson*. Edinb. Trans. Roy. Soc. 20 (1853), p. 289.

1092) *J. P. Joule* und *W. Thomson*. Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 481; London Phil. Trans. 143 (1853), p. 357, 144 (1854), p. 321; Report B. A. 1861, Trans. of the Sections p. 83; London Phil. Trans. 152 (1862), p. 579.

1093) *E. Natanson*. Ann. Phys. Chem. 31 (1887), p. 502.

1094) *F. E. Kester*. Physik. ZS. b (1904), p. 44. Phys. Rev. 21 (1905), p. 260. Vergl. auch noch die Versuche von *W. A. D. Rudge*, Phil. Mag. (6) 18 (1909), p. 159, Cambridge Proc. Phil. Soc. 16, I (1911), p. 48.

mit CO_2 , die von *J. P. Dalton* ¹⁰⁹⁵) und von *Bradley* und *Hale* ¹⁰⁹⁶) mit Luft, von *E. Vogel* ¹⁰⁹⁷) mit Luft und O_2 , die von *Hirn* ¹⁰⁹⁸), *Grindley* ¹⁰⁹⁹), *Griessmann* ¹¹⁰⁰), *Peake* ¹¹⁰¹) und *Dodge* ¹¹⁰²) mit H_2O ¹¹⁰³) ¹¹⁰⁴).

Die Versuche von *Olszewski* ¹¹⁰⁵) über die Inversionspunkte des Joule-Kelvin-Effektes (Nr. 64c) können nach den Ausführungen von *Hamilton Dickson* ⁷⁰⁷) ¹¹⁰⁶) und besonders den Experimenten *Dalton's* ¹¹⁰⁷) nicht einwandfrei als solche betrachtet werden.

Wegen der Anwendung des Joule-Kelvin-Prozesses in *Linde's* Methode (Nr. 20c) zur Verflüssigung von Gasen ¹¹⁰⁸) vergl. Nr. 20.

1095) *J. P. Dalton*. Leiden Comm. Nr. 109c (1909).

1096) *W. P. Bradley* und *G. F. Hale*. Phys. Rev. 29 (1909), p. 258. Bei diesen Versuchen wurde aber nicht bewiesen, dass die Expansion tatsächlich isenthalpisch vorging (vergl. Fussn. 1107).

1097) *E. Vogel*. München Sitz.-Ber. 1909, Abh. 1. Diss. München (Berlin) 1910. Vergl. auch *C. v. Linde*, Fussn. 1108.

1098) *G. A. Hirn*. Théorie mécanique de la chaleur, 2te Aufl. 1865, p. 179.

1099) *J. H. Grindley*. London Phil. Trans. A 194 (1900), p. 1.

1100) *A. Griessmann*. ZS. des Ver. d. Ingen. 47 (1903), p. 1852, 1880.

1101) *A. H. Peake*. London Proc. Roy. Soc. A 76 (1905), p. 185.

1102) *Dodge*. J. Amer. Soc. Mech. Eng. 28 (1907), p. 1265, 30 (1908), p. 1227.

1103) Bei diesen Versuchen wurde Wasserdampf durch Austreten aus einer engen Öffnung gedrosselt; an den Isenthalpen (vergl. aber Fussn. 1107) im p, T -Diagramm, den Drosselkurven, kann, wenn der Wert von \mathfrak{F}_{sp} für jede bekannt ist, durch $(\partial \mathfrak{F}_{sp} / \partial T)_p = \gamma_p$ letztere Grösse abgelesen werden (vergl. Fussn. 638). Falls man von einem Gemenge von Dampf und Wasser ausgeht, kann aus der Endtemperatur der anfängliche Wassergehalt abgeleitet werden: Drosselkalorimeter, *Osborne Reynolds*, Manchester Mem. and Proc. Litt. and Phil. Soc. 41 (1896) Nr. 3.

1104) *Regnault*, Mém. de l'Inst. 37 II, p. 579, Paris C. R. 69 (1869), p. 780, leitete die Expansion isotherm [Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 23, Vorgang a, der neuerdings wieder von *E. Buckingham*, Phil. Mag. (6) 6 (1903), p. 518, empfohlen ist] und bekam nur nach Überwindung vieler Schwierigkeiten Resultate, die mit denen der isenthalpisch adiabatischen Expansion in Übereinstimmung sind, vergl. auch *E. Buckingham*, Nature 76 (1907), p. 493.

1105) *K. Olszewski*. Ann. d. Phys. (6) 7 (1902), p. 818. Phil. Mag. (6) 13 (1907), p. 722.

1106) Vergl. auch *W. Peddie*, Edinb. Proc. Roy. Soc. 28 (1908), p. 394.

1107) Nachdem *Joule* und *Kelvin* mit Expansion durch eine enge Öffnung keine befriedigenden Resultate bekommen hatten, sahen sie einen Wattepropfen im Expansionsrohr vor. *J. P. Dalton* ¹⁰⁹⁶) zeigte, dass man unter gewissen Bedingungen auch mit einem Reduzirhahn den richtigen Joule-Kelvin-Effekt bekommen kann.

1108) Vergl. auch *C. v. Linde*, ZS. f. d. ges. Kälteindustrie 18 (1911), p. 132.

Nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w ist es mit diesem *Linde*-Prozess noch möglich, von $T = \frac{27}{4} T_k$ ab zur Verflüssigung zu gelangen.

b) Aus den in *a* erwähnten Messungen geht tatsächlich eine Abhängigkeit der inneren Energie eines Gases von v hervor, wie dieselbe in der Abweichung der experimentellen Zustandsgleichung von der eines vollkommenen Gases (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22) zum Ausdruck kommt. Schon die *Joule-Kelvin*'schen Resultate ergaben dieses. Dieselben sind mancherseits zur Kontrollirung von Zustandsgleichungen herangezogen. So von *Joule* und *Kelvin* selbst (Fussn. 543, vergl. auch *Planck* ebenda), *van der Waals*¹¹⁰⁹), der mit seiner Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w Übereinstimmung für Luft bei 17° C, weniger aber¹¹¹⁰ für 90° C und nicht für CO₂ fand, *Sutherland*¹¹¹¹), *L. Natanson*¹¹¹²) (vergl. Nr. 49b), *Bouty*¹¹¹³), *Schiller* (Nr. 48e), *Leduc* (vergl. Fussn. 1118), *Nakamura*¹¹¹⁴), *Bevan*¹¹¹⁵), *Porter*¹¹¹⁶)¹¹¹⁷). Der Ableitung einer für ein grosses p , T -Gebiet als gültig anzusetzenden Zustandsgleichung mittels des *Joule-Kelvin*-Effektes, der zur Kontrollirung zwar ein empfindliches Kriterium darstellt, steht zur Zeit die geringe Ausdehnung des experimentell erforschten p , T -Gebietes desselben entgegen.

c) Für die *differenzielle* isenthalpisch adiabatische Expansion, oder den differenziellen *Joule-Kelvin*-Effekt (Nr. 64c) gilt die Gleichung

$$d T (\mathfrak{F}_{sp} = \text{konst.}) = - \frac{1}{\gamma_p} \left\{ v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right\} d p. \quad (173)$$

Wegen der Diskussion auf Grund der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w siehe Nr. 64c.

1109) *J. D. van der Waals* [a] p. 123.

1110) *Leduc* [b] p. 51 meint diese Beobachtung unrichtig.

1111) *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (5) 22 (1886), p. 81

1112) *L. Natanson*, *Diss.* Dorpat 1887, p. 42.

1113) *E. Bouty*, *J. de phys.* (2) 8 (1889), p. 20, fand, dass sich für CO₂ die *Clausius*'sche Gl. (81) besser den *Joule-Kelvin*'schen Resultaten anschliesse als die *van der Waals*'sche Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w . Wie auch *J. Rose-Innes*, *Phil. Mag.* (5) 48 (1899), p. 286, bemerkt, ist, entgegen der Meinung von *E. F. J. Love*, *Phil. Mag.* (5) 48 (1899), p. 106, $(\partial U/\partial v)_T$ nicht ohne weitere Daten aus $(\partial T/\partial p)_{\mathfrak{F}_{sp}}$ abzuleiten.

1114) *S. Nakamura*, *Referat J. de phys.* (4) 2 (1903), p. 704.

1115) *P. V. Bevan*, *Cambridge Proc. Phil. Soc.* 12 (1903), p. 127.

1116) *A. W. Porter*, *Phil. Mag.* (6) 11 (1906), p. 554.

1117) Für besondere Linien und Punkte des *Joule-Kelvin*-Effektes vergl. auch *D. Berthelot*, Nr. 48e.

In erster Annäherung ¹¹¹⁸⁾ für kleine p gibt die empirische Zustandsgleichung in der Form (128):

$$dT (\mathfrak{F}_{sp} = \text{konst.}) = \frac{1}{\gamma_{pA}} A T \frac{dB^{(p)}}{dT} dp. \quad (174)$$

Dabei ist, wie bei der weiteren Diskussion, Nr. 82a entsprechend, die Avogadro'skala als mit der Kelvinskala zusammenfallend angenommen ¹¹¹⁹⁾.

Aus Gl. (174) geht hervor, dass auch in dem Avogadro'schen Zustande $(\partial T/\partial p)\mathfrak{F}_{sp}$ nicht = 0 ist, ausser für einen solchen Wert von T , für den $dB^{(p)}/dT = 0$ oder nach Gl. (127):

$$B - T \frac{dB}{dT} = 0. \quad (175)$$

Die Inversionstemperatur des Joule-Kelvin-Effektes im Avogadro'schen Zustande ist also (für die Vorhersagung der Inversion für H_2 vergl. Nr. 62a) eine korrespondierende. Gl. (37) gibt für dieselbe $t = 4,8$ (vergl. für die van der Waals'sche Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w Fussn. 706). Dalton ¹¹²⁰⁾ findet aus speziellen Virialkoeffizienten für H_2 , die den Isothermen von Kamerlingh Onnes und Braak ³⁵⁴⁾ angeschlossen sind, $t = 6,9$ ¹¹²¹⁾.

Aus Gl. (173) folgt, entsprechend dem in Nr. 62a für die Korrespondenz thermodynamischer Prozesse abgeleiteten Satze, unmittelbar, dass nur Gase mit gleichem κ_A für korrespondierende Druckänderungen auch korrespondierende Temperaturänderungen zeigen werden ¹¹²²⁾.

In zweiter Annäherung und nach p integriert, aber die auftretende Temperaturänderung noch so klein vorausgesetzt, dass die Virialkoeffizienten

1118) Rechnungen auf Grund seines \mathcal{A}_p (vergl. Fussn. 902 und Fussn. 916): Leduc [b] p. 47 u. f.

1119) Gl. (138) entsprechend ist die experimentelle Bestätigung von Gl. (174) als ein Kriterium für die Gültigkeit jener Annahme anzusehen (vergl. weiter Nr. 82a).

1120) J. P. Dalton. Leiden Comm. Nr. 109a (1909).

1121) Es zeigt sich hier wieder (vergl. z. B. Nr. 76b, und weiter Nr. 84c u. s. w., zuletzt Nr. 87b) die Abweichung zwischen H_2 einerseits und N_2 und O_2 andererseits in dem Unterschied zwischen der speziellen Zustandsgleichung für H_2 und der mittleren empirischen Zustandsgleichung (37), die in diesem Gebiet vom Anschluss an O_2 und N_2 zu demjenigen an H_2 übergeht.

1122) Vergl. E. Buckingham, Fussn. 923, und auch H. N. Davis, Phys. Rev. 26 (1908), p. 407.

zienten und ihre Ableitungen sowie γ_{pA} dabei als konstant angesehen werden können, ist ¹¹²³⁾:

$$T_2 - T_1 (\mathfrak{S}_{sp} = \text{konst.}) = \frac{1}{\gamma_{pA}} \left(T \frac{dB}{dT} - B \right) (p_2 - p_1) + \frac{1}{2 A \gamma_{pA}} \left\{ T \frac{dC}{dT} - 2 C - \left(T \frac{dB}{dT} - B \right) \left(2 B - \frac{1}{\gamma_{pA}} T \frac{d^2 B}{dT^2} \right) \right\} (p_2^2 - p_1^2). \quad (176)$$

Hiermit wäre z. B. die von *E. Vogel* ¹⁰⁹⁷⁾ beobachtete Abhängigkeit des *Joule-Kelvin*-Effektes vom Druck zu vergleichen.

Für kleine p nach T^{-1} entwickelend kommt

$$T_2 - T_1 (\mathfrak{S}_{sp} = \text{konst.}) = - \frac{\alpha_A T_k}{\gamma_{pA} p_k} \left\{ b_1 + \frac{2b_2}{t} + \frac{3b_3}{t^2} + \frac{5b_4}{t^4} + \frac{7b_5}{t^6} \right\} (p_2 - p_1), \dots \quad (177)$$

in der noch γ_{pA} als mit T relativ wenig veränderlich (Nr. 55 und 56) anzusehen ist. Diese Gleichung umfasst die Temperaturabhängigkeit $\alpha T^{-1} - \beta$, die *van der Waals* ¹¹⁰⁹⁾ (auch *Love*, Fussn. 1113) aus seiner Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w ableitet (vergl. Nr. 44), sowie $\alpha T^{-2} - \beta$, die *Love* ¹¹¹³⁾ aus der *Clausius*'schen Gl. (81) ableitet, und den empirischen Ansatz von *Rose-Innes* ¹¹²⁴⁾ $\Sigma \frac{\alpha_n}{T^n}$ (vergl. Fussn. 507) ¹¹²⁵⁾.

Wegen der Verwendung des *Joule-Kelvin*-Effektes für die Ableitung der absoluten Temperaturskala vergl. Nr. 82a.

d) Wir wollen hiermit die Behandlung spezieller Zustände bzw. Zustandsgebiete und spezieller Prozesse sowie derer Verwertung für die Kenntnis der

1123) Vergl. die Formeln *Dalton*'s, Fussn. 1120, wobei Fussn. 360 zu beachten ist. In Gl. (176) ist auch die Änderung von γ_p mit p aufgenommen (vergl. Nr. 54c). Diese wirkt dahin, den Unterschieden zwischen der von *Dalton*, Fussn. 1095, beobachteten und der von ihm mittels der den Isothermen *Amagal*'s angeschlossenen individuellen Virialkoeffizienten berechneten Abkühlung für Luft bei den höheren Drucken noch einen kleinen Beitrag hinzuzufügen, wie auch aus Fig 19 unmittelbar hervorgeht. Vergl. auch die Rechnungen für den differenziellen *Joule-Kelvin*-Effekt auf Grund der in Nr. 89d erwähnten Daten von *Worthing* ¹⁰⁸⁹⁾.

1124) *J. Rose-Innes*, *Phil. Mag* (5) 45 (1898), p. 227, (6) 2 (1901), p. 130.

1125) Für den *Joule-Kelvin*-Effekt für Gemische vergl. *J. P. Joule* und *W. Thomson*, *London Phil. Trans.* 152 (1862), p. 579, *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (5) 22 (1886), p. 81, *E. Bouty*, *J. de phys.* (2) 8 (1889), p. 20, sowie die Rechnungen *Witkowski*'s ⁷⁰⁷⁾ und die Bestimmungen von *Joule* und *Kelvin* ¹⁰⁹²⁾, *Dalton* ¹⁰⁹⁵⁾, *Bradley* und *Hale* ¹⁰⁹⁶⁾ und *E. Vogel* ¹⁰⁹⁷⁾ an Luft.

Zustandsgleichung abschliessen. Zunächst scheint eine Fortführung der in diesem Abschnitt behandelten Untersuchungen zu einer genaueren Kenntnis der empirischen Zustandsgleichung und zum Ausarbeiten der Bilder, die in Nr. 31 und 34 behandelt sind, führen zu können. Es werden durch dieselben jedenfalls wichtige Linien über die ganze Zustandsfläche festgelegt. Eine systematische Fortführung der in A behandelten Untersuchungen dürfte die Lösung verschiedener der in Nr. 52 genannten Probleme näherrücken. Als besonders vielversprechend dürfte die in Nr. 3a und 58a angegebene Richtung, die auf eine Verknüpfung der Betrachtungen über kalorische und thermische Eigenschaften hinweist, mit Berücksichtigung der Gesetze der molekularen Schwingungen (Nr. 74c, e, f, vergl. auch Nr. 43d und 57f) in Betracht kommen.

(Abgeschlossen Dezember 1911).

