Die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Drucke

O. Tumlirz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1897.)

Obwohl die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Drucke bei den technischen Untersuchungen eine hervorragende Rolle spielt, ist sie doch bisher noch wenig untersucht worden. Genaue Bestimmungen rühren nur von Regnault[1] her, welcher bei dem Drucke einer Atmosphäre vier Versuchsreihen ausführte und die folgenden Werthe erhielt:

1. Reihe von	127·7°	bis 231·11° C.	$c_p = 0·46881$
2.	137·73	225·86	0·48111
3.	124·31	210·44	0·48080
4.	122·75	216·03	0·47963

Den ersten Werth 0·46881 erklärte Regnault für nicht ganz zuverlässig; die übrigen geben das Mittel

$$c_p = 0·4805 \text{ von } 128° \text{ bis } 217° \text{ C.}$$

Da nämlich die gleichnamigen Grenzen der Temperaturintervalle in der 2., 3. und 4. Reihe nicht weit auseinanderliegen, so kann man aus den Grenzwerthen die Mittelwerthe 128° und 217° nehmen. Man ersieht daraus, dass der Werth $c_p = 0·4805$ nur für ein gewisses Temperaturintervall bei dem Drucke einer Atmosphäre gilt und keinen Aufschluss darüber gibt, ob die specifische Wärme sich mit dem Drucke und der Temperatur ändert.

[1] Mém. de l'Acad. 26, p. 1, 1862.

Eine andere Bestimmung rührt von Mallard und Le Chatelier[1] her, aus welcher H. Zeuner[2] die folgende Tabelle berechnete:

Für $\vartheta =$	0°	100°	200°	500°	1000°	2000°
ist $c_p =$	0·420	0·457	0·493	0·603	0·885	1·149

Die Zahlen zeigen eine so enorme Zunahme der specifischen Wärme des Wasserdampfes mit der Temperatur, dass ihre Zuverlässigkeit noch fraglich ist. Endlich ist noch zu erwähnen, dass H. Zeuner[3] auf Grund der Hypothese, dass das Correctionsglied der Zustandsgleichung des Wasserdampfes nur eine Function des Druckes sei, die folgende Werthe berechnete:

$\vartheta =$	0°	50°	100°	150°	200°
$c_p =$	0·4258	0·4650	0·4685	0·4842	0·5055

H. Zeuner machte aber selbst hiezu die Bemerkung, dass jede andere Hypothese über das Correctionsglied zu einem anderen Gesetze der Veränderlichkeit führen müsse.

Ich werde nun im Folgenden zeigen, dass man aus Versuchen, welche Hirn und Cazin[4] im Jahre 1866 über die Ausdehnung des überhitzten Wasserdampfes angestellt haben, die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Drucke ableiten kann. Bei diesen für das Studium des überhitzten Wasserdampfes sehr werthvollen Versuchen wurde in einem cylindrischen Gefässe aus Kupfer von 7·50 *l* Inhalt überhitzter Wasserdampf von der gegebenen Temperatur ϑ' auf einen solchen Druck p' gebracht, dass er beim Entweichen durch eine Öffnung von ungefähr 6 cm^2 Inhalt in die freie Atmosphäre (Druck p'') gerade die dem Drucke p'' entsprechende Sättigungstemperatur ϑ'' annahm. Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt: Der Cylinder C, der in Fig. 1 schematisch gezeichnet ist, befand sich in einem Ölbade $KKKK$ von der Temperatur ϑ' und hatte an seinen beiden Enden Ansatz-

Annales des Mines, t. IV, 1883.
Techn. Thermodynamik, I, S. 140, 1887
Techn. Thermodynamik, II, S. 237, 1890.
Annales de chimie et de physique, S. IV, t. 10, p. 349, 1867

röhren *BB* von 12 *cm* Länge, welche an ihrem Ende mit den verticalen Wänden des das Ölbad enthaltenden Gefässes fest verbunden waren. Diese Wände waren in der Richtung der Cylinderaxe durchbohrt. Durch die Bohrungen wurde in jede Röhre *B* eine Kupferröhre gebracht, welche bis zum Cylinder *C* reichte und dort durch eine Glasplatte *D* verschlossen war. Aussen war die Kupferröhre mittelst eines ringförmigen Ansatzes an die Gefässwand *KK* angekittet und ihr Eingang überdies durch eine zweite angekittete Glasplatte abgesperrt. Endlich sei noch erwähnt, dass das Ölbad durch Ziegelwände allseits geschützt war und dass bei den Versuchen in der Richtung der Cylinderaxe *AA* visirt wurde.

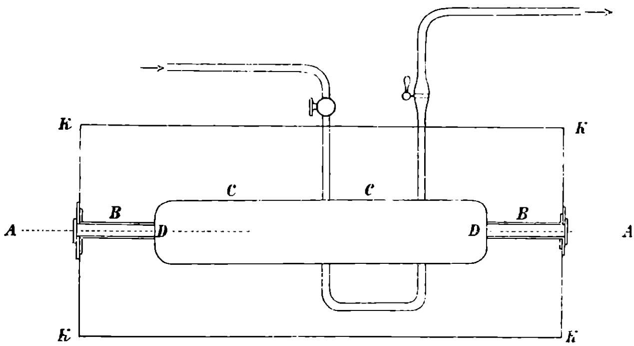

Fig. 1.

Ob der im Gefäss zurückgebliebene Dampf bei dem Drucke p'' gerade gesättigt war, erkannte man daran, dass beim Ausfluss im Inneren entweder Nebel sichtbar wurden oder nicht. Zu diesem Zwecke wurde zunächst bei einer bestimmten Anfangstemperatur ϑ' ein hoher Anfangsdruck gewählt, so dass beim Ausfluss ein dichter Nebel erschien. Hierauf wurde der Anfangsdruck bei derselben Anfangstemperatur allmälig herabgesetzt, bis der Nebel, der bei jedem folgenden Versuche immer schwächer wurde, schliesslich nach dem Durchgange durch eine Reihe von Färbungen überhaupt nicht mehr erschien. Der Grenzwerth des Anfangsdruckes, bei dem der Nebel gerade ausblieb, wurde durch wiederholte Versuchsreihen, welche bei derselben Anfangstemperatur ϑ' mit abwechselnd abnehmenden und zunehmenden Anfangsdrucken angestellt wurden, mit einer Fehlergrenze bestimmt, welche kleiner als 0·02 Atmosphären war.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

ϑ' Cels.	p' Atm.	ϑ'' Cels.	p'' Atm.	ϑ_0 Cels.	p_0 Atm.		ϑ_2 Cels.
131	1·397	99·6	0·984	131·94	1·419	4·260	110·08
151·8	1·685	99·6	0·984	152·25	1·712	4·102	115·75
174	2·115	99·5	0·981	174 60	2·156	4·214	122·98
179	2·219	99 5	0·981	179·60	2·262	4·220	124·53
189·2	2·451	99·4	0·979	189·94	2·503	4·247	127·84
192·2	2·528	99·5	0·981	192·81	2·577	4·260	128·80
197·8	2·636	99·3	0·975	198·68	2·703	4 236	130·39
219·4	3·231	99·3	0·975	220·32	3·314	4·286	137·34
239	3·743	99·1	0·967	240·24	3·870	4·240	142·80
254·7	4·275	99·1	0·967	255·98	4·420	4·254	147·63

Für die adiabatischen Zustandsänderungen ideeller Gase gelten die Gleichungen:

$$\frac{p'}{p''} = \left(\frac{273+\vartheta'}{273+\vartheta''}\right)^{\frac{k}{k-1}} = \left(\frac{v''}{v'}\right)^{k},$$

worin v' und v'' die zu p', ϑ' und p'', ϑ'' gehörigen specifischen Volumina und k das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Drucke zur specifischen Wärme bei constantem Volumen bedeuten. Grashof[1] hat nun zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass wenn man die obigen Versuchsergebnisse nach der Formel

$$\frac{p'}{p''} = \left(\frac{273+\vartheta'}{273+\vartheta''}\right)^{n} \tag{1}$$

prüft, man für n Werthe erhält, welche, wie die Spalte 7 zeigt, unzweifelhaft auf eine Constante hinweisen. Es hat also die Function, welche für die adiabatischen Zustandsänderungen des Wasserdampfes Druck und Temperatur verbindet, dieselbe Form wie bei den ideellen Gasen.

[1] Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, XI, S. 404, 1867.

Daraus, dass für die adiabatischen Zustandsänderungen des Wasserdampfes die Gleichung 1) gilt, folgt noch nicht, dass auch zwischen dem Drucke und dem specifischen Volumen eine Beziehung von derselben Form wie bei den ideellen Gasen besteht, weil der Wasserdampf in der Nähe der Condensationsgrenze von dem Mariotte-Gay Lussac'schen Gesetze abweicht, und es wäre daher der Schluss, dass der Werth $\frac{n}{n-1}$ das Verhältniss zwischen der specifischen Wärme des Wasserdampfes bei constantem Druck und der specifischen Wärme bei constantem Volumen ist, unrichtig.

Zu den angeführten Versuchen hat H. Zeuner[1] die Bemerkung gemacht, dass die Annahme, dass der im Gehäuse zurückgebliebene Dampf während des Ausströmens eine adiabatische Zustandsänderung erfahren habe, nicht zulässig sei, weil trotz der sehr kurzen Zeit des Ausflusses von Seiten der Gefässwandungen eine Wärmeabgabe stattfand, welche nicht vernachlässigt werden darf. Die obigen Versuche hätten eine grosse Ähnlichkeit mit jenen Versuchen, welche zur Bestimmung des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen der atmosphärischen Luft angestellt wurden und bei welchen auch die Luft so lange ausströmte, bis der Druck im Ausflussgefässe auf eine Atmosphäre gesunken war. Die Berechnung dieser Versuche habe aber dann bei Vernachlässigung jener Wärmeabgabe zu Werthen geführt, welche kleiner seien als der Werth 1·410, der allgemein als der genaueste angesehen werde.

Da die Versuche von Hirn und Cazin für das Verhalten des Wasserdampfes von ausserordentlicher Wichtigkeit sind, so ist es nothwendig, die Einwände des H. Zeuner näher zu prüfen. Betrachten wir den letzten Versuch. Es war $p' = 4\cdot275$ Atm., $\vartheta' = 254\cdot7°$ C. und $p'' = 0\cdot967$ Atm., $\vartheta'' = 99\cdot1°$ C. Da bei diesem Versuche der Anfangsdruck am grössten war, so war auch die Ausflusszeit am grössten. Eine angenäherte Rechnung ergibt für diese Ausflusszeit 0·093 Secunden. Indem in dieser kurzen Zeit die Temperatur des Wasserdampfes von

[1] Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, XI, S. 523, 1867

$254 \cdot 7^\circ$ auf $99 \cdot 1^\circ$ sinkt, entsteht an der Gefässwand ein sehr grosses Temperaturgefälle, durch welches trotz der geringen Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserdampfes und trotz der Kürze der Zeit eine beträchtliche Wärmemenge von der Gefässwand abgegeben wird.

Wenn wir also sagen wollten, dass der ganze im Gefäss zurückgebliebene Dampf eine adiabatische Zustandsänderung erfahren habe, so wäre dies entschieden unrichtig. Bei den Versuchen, welche zur Bestimmung des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen der Gase in der Weise angestellt werden, dass das ursprünglich im Gefäss verdichtete Gas in die freie Atmosphäre austritt, gilt das Gleiche, und die aufgenommene Wärme hat zur Folge, dass mehr Gas ausströmt, als es bei genau adiabatischer Zustandsänderung der Fall wäre, so dass, wenn hierauf das zurückgebliebene Gas bei geschlossenem Gefäss sich bis zur Temperatur der Umgebung erwärmt, die Druckvermehrung zu klein ausfällt. Alle diese Umstände, auf welche H. Zeuner hinwies, sind vollständig richtig, aber sie gelten nicht für die Beobachtungen von Hirn und Cazin, denn die Beobachtung dieser Forscher fand nur in der Axe des Cylinders statt, und zwar auf optischem Wege. Die Frage ist also nicht die, ob der ganze zurückgebliebene Dampf eine adiabatische Zustandsänderung erfuhr, sondern die, ob der Dampf in der Axe des Cylinders eine adiabatische Zustandsänderung durchmachte. Dass aber in der Axe wirklich eine adiabatische Zustandsänderung anzunehmen ist, ergibt sich aus der folgenden Betrachtung.

Der Wasserdampf kann von der Gefässwand Wärme sowohl durch directe Leitung, als auch durch Absorption der Wärmestrahlen aufnehmen. Die letztere tritt im Vergleich zur ersteren ganz zurück. Was die Wärmeleitung anbelangt, so ist leider die Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserdampfes nicht bekannt. Um aber den betrachteten Fall beurtheilen zu können, wollen wir uns zunächst einen festen isotropen Körper denken, der den ganzen Raum auf der positiven Seite der x, y-Ebene eines rechtwinkligen Coordinatensystems ausfüllt und dieselbe Wärmeleitungsfähigkeit, dieselbe Dichte und dieselbe specifische Wärme wie die atmosphärische Luft bei dem Drucke einer Atmosphäre und bei 100° C. hat. Bezeichnen wir die genannten Grössen mit $\varkappa$, μ, c, so soll

$$\varkappa = 0\cdot00005734 \left(\frac{g}{cm,\ \mathrm{sec}}\right), \qquad \mu = 0\cdot0009459 \left(\frac{g}{cm^3}\right),$$
$$c = 0\cdot23751$$

sein. Der Körper habe bis zu dem Zeitpunkte, von dem aus wir die Zeit zählen, überall die Temperatur A und die xy-Ebene werde zur Zeit $t = 0$ plötzlich auf die Temperatur Null gebracht und dann bei dieser Temperatur erhalten. Für die Temperatur in dem Körper ergibt sich dann das Gesetz:

$$\vartheta = \frac{2A}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{z}{2a\sqrt{t}}} e^{-y^2}\, dy,$$

wo

$$a^2 = \frac{\varkappa}{c\mu}$$

ist.

Wir wollen nun in dieser Gleichung $t = 0\cdot1$ Secunden setzen und nachsehen, welchen Werth die Temperatur ϑ für $z = 1\, cm$ hat. Es ist

$$\vartheta = \frac{2A}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{1}{2a\sqrt{0\cdot1}}} e^{-y^2}\, dy = A - \frac{2A}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{1}{2a\sqrt{0\cdot1}}}^{\infty} e^{-y^2}\, dy$$

oder

$$\frac{\vartheta}{A} = 1 - \frac{e^{-\frac{1}{4a^2\times 0\cdot1}}}{\sqrt{\pi}} \Big[2a\sqrt{0\cdot1} - \frac{1}{2}(2a\sqrt{0\cdot1})^3 + \\ + \frac{1}{2}\,\frac{3}{2}(2a\sqrt{0\cdot1})^5 - \quad \Big]$$

oder

$$\frac{\vartheta}{A} = 1 - 0\cdot00001,$$

d. h. die Temperatur wird für $z = 1\, cm$ nach 0·1 Secunden nur um 0·001% herabgesetzt sein. War $A = 155\cdot6$, so beträgt die Temperaturdepression 0·001556° C.

Hirn und Cazin haben die Dimensionen ihres Cylinders nicht angegeben, sondern bloss seinen Inhalt $7\cdot 50\, l$. Aus den Dimensionen ihrer Zeichnung wäre zu schliessen, dass die Länge zehnmal grösser war als der Radius, woraus mit Bezug auf den Inhalt die Länge $= 62\, cm$ und der Radius $= 6\cdot 2\, cm$ folgen würde. Hätte der eben betrachtete feste Körper die Form dieses Cylinders und wäre seine ursprüngliche Temperatur $= 155\cdot 6°$ C. gewesen, dann würde, wenn zur Zeit $t = 0$ die ganze Oberfläche auf 0° C. gebracht und hernach bei dieser Temperatur erhalten würde, die Abkühlung in der Zeit von $t = 0$ bis $t = 0\cdot 1$ Secunden so wenig in die Tiefe dringen, dass die Temperatur in jenen Punkten, welche von der Oberfläche $1\, cm$ weit entfernt sind, nur um $0\cdot 001556°$ C. sinkt. Dagegen ist allerdings die Abkühlung in den Punkten, welche sehr nahe an der Oberfläche liegen, sehr gross, so dass auch die Wärmemenge beträchtlich ist, welche aus der Oberfläche austritt.

Aus dieser Betrachtung ergibt sich nun sofort, dass, wenn der cylindrische Körper ursprünglich die Temperatur 100° C. hat und die ganze Oberfläche zur Zeit $t = 0$ auf $255\cdot 6°$ C. gebracht und hernach bei dieser Temperatur erhalten wird, die Erwärmung in der Zeit von $t = 0$ bis $t = 0\cdot 1$ Secunden so wenig in die Tiefe dringt, dass die Temperatur in jenen Punkten, welche von der Oberfläche $1\, cm$ weit entfernt sind, nur um $1\cdot 001556°$ C. steigt.

Um die Wärmemenge zu finden, welche in dem früheren Falle aus der Oberfläche des cylindrischen Körpers in der Zeit von $t = 0$ bis $t = 0\cdot 1$ Secunden austritt, kehren wir wieder zu der obigen Gleichung für ϑ zurück. Die Wärmemenge, welche in der Zeit dt durch die Flächeneinheit einer zur z-Axe senkrechten Ebene von der Abscisse z in der Richtung gegen die xy-Ebene hindurchtritt, ist gleich

$$dQ = \varkappa \frac{\partial \vartheta}{\partial z} dt = \frac{A\varkappa}{a\sqrt{\pi}\sqrt{t}} e^{-\frac{z^2}{4a^2 t}} dt.$$

Für $z = 0$ ist diese Menge gleich

$$dQ = \frac{A\varkappa}{a\sqrt{\pi}\sqrt{t}} dt$$

und somit die Wärmemenge, welche in der Zeit von $t = 0$ bis $t = t$ aus der xy-Ebene pro Flächeneinheit (1 cm^2) austritt, gleich

$$Q = \frac{2A\varkappa}{a\sqrt{\pi}} \sqrt{t}.$$

Setzen wir hierin $t = 0 \cdot 1$ und für $\varkappa$ und a die obigen Werthe ein, dann ist

$$Q = 0 \cdot 00004 A.$$

Und setzen wir hierin $A = 155 \cdot 6$, dann ist

$$Q = 0 \cdot 006224 \, g \text{ cal.}$$

Hat der Körper die Gestalt des Cylinders von Hirn und Cazin und war seine Temperatur ursprünglich 155·6° C., dann können wir die letzte Formel mit grosser Annäherung zur Berechnung seines Wärmeverlustes in dem Falle benützen, dass die Oberfläche plötzlich auf 0° C. gebracht und dann bei dieser Temperatur erhalten wird. Nach den erwähnten Dimensionen hat die Oberfläche einen Inhalt von 2657 cm^2; es tritt somit in der Zeit von $t = 0$ bis $t = 0 \cdot 1$ Secunden die Wärmemenge

$$0 \cdot 006224 \times 2657 = 16 \cdot 8 \, g \text{ cal.}$$

aus. Die gleiche Wärmemenge muss in dem zweiten oben betrachteten Falle eintreten.

Bei dem letzten Versuche von Hirn und Cazin, bei dem die Ausflusszeit am grössten, und zwar 0·093 Secunden war, muss die Wärmemenge, welche während dieser Zeit von der Gefässwand an den zurückgebliebenen Wasserdampf überging, von derselben Ordnung gewesen sein; sie war also im Vergleich zum Wasserwerth des zurückgebliebenen Dampfes wohl sehr beträchtlich, aber wir sehen aus dem Vorhergehenden zugleich, dass die Wärme während der Ausflusszeit nur in eine sehr geringe Tiefe eindringen konnte, so dass die Axe davon unbeeinflusst blieb.

H. Zeuner machte in der erwähnten Notiz auch die Bemerkung, dass der Dampf im Gehäuse sich während des Ausströmens in heftiger wirbelnder Bewegung befinde, wodurch

Wärme von der Gefässwand durch Convection ins Innere übertragen werde. Dieser Ansicht kann ich aber nicht zustimmen. Wohl entstehen dann, wenn in dem Gefässe wie bei der Versuchsanordnung von Clement und Desormes ursprünglich eine Verdünnung ist und dann die äussere Luft in Form eines Strahles einströmt, heftige Wirbelbewegungen, da der Strahl sich am Boden des Gefässes nach allen Seiten hin theilt, beim Ausströmen aber sind die Verhältnisse anders. Dass beim Ausströmen keine Wirbel im Gefässe entstehen, dafür spricht die Beobachtung bei den incompressiblen Flüssigkeiten. Ich habe bei der Beobachtung der Stromlinien beim Abfluss einer Flüssigkeit durch eine kleine Öffnung im Boden des Gefässes[1] ein ausserordentlich empfindliches Mittel angewendet, wodurch jede auch noch so leise Bewegung sichtbar wurde, und habe bei meinen zahlreichen Versuchen niemals gesehen, dass der Ausfluss eine Wirbelbewegung im Gefässe hervorruft.

Auf Grund dieser Erwägungen sind wir demnach berechtigt, in der Gleichung

$$\frac{p'}{p''} = \left(\frac{278+\vartheta'}{273+\vartheta''}\right)^n$$

in welcher $n = 4\cdot 2319$ ist, das richtige Gesetz der adiabatischen Zustandsänderung des Wasserdampfes zu erblicken. Es soll nun auseinandergesetzt werden, in welcher Weise wir aus den Versuchen von Hirn und Cazin auf die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Drucke schliessen können.

Wir gehen von einer Betrachtung aus, welche H. Zeuner[2] zu einem anderen Zwecke angestellt hat. Zwei Punkten der Grenzcurve GG des Wasserdampfes mögen die Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2, die Spannungen p_1 und p_2 und die specifischen Volumina v_1 und v_2 entsprechen. Wir ziehen durch sie die Adiabaten A_1 und A_2 für das Gebiet der überhitzten Dämpfe. Die Entropie habe für diese Adiabaten die Werthe S_1 und S_2. Man kann nun die Differenz $S_2 - S_1$ auf zweierlei Weise

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. CV, Abth. II. a, November 1896.

[2] Techn. Thermodynamik, II, S. 232, 1890.

erhalten; einmal, indem man für die beiden erwähnten Punkte der Grenzcurve die Ausdrücke für die Entropie aufstellt und subtrahirt, und das anderemal, indem man von dem Zustande (p_2, v_2, ϑ_2) längs einer Curve constanten Druckes $(p = p_2)$ zur Adiabate A_1 übergeht. Dem Punkte, in welchem die Adiabate A_1 von der Curve constanten Druckes geschnitten wird,

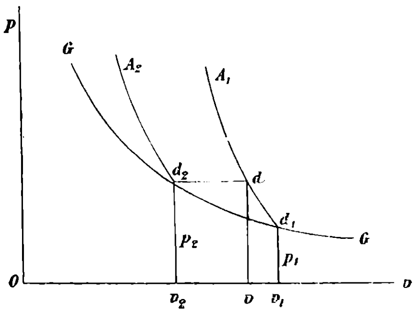

Fig. 2.

mögen die Werthe v, ϑ entsprechen. Ferner entspricht ihm der Druck p_2. Bezeichnen wir mit c_p die specifische Wärme für constanten Druck, dann ist im letzteren Falle

$$S_1 - S_2 = \int_{\vartheta_2}^{\vartheta} \frac{c_p \, d\vartheta}{273+\vartheta}. \tag{2}$$

Die Entropie der Gewichtseinheit eines gesättigten Dampfes bei der Temperatur $\vartheta°$ C. ist

$$S = S_0 + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \frac{c\,d\vartheta}{273+\vartheta} + \frac{r}{273+\vartheta}, \tag{3}$$

wo ϑ_0 eine gewisse Anfangstemperatur, S_0 die ihr entsprechende Entropie der Flüssigkeit, c die specifische Wärme der Flüssigkeit und r die Verdampfungswärme bedeuten. Daraus folgt

$$S_2 - S_1 = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \frac{c\,d\vartheta}{273+\vartheta} + \frac{r_2}{273+\vartheta_2} - \frac{r_1}{273+\vartheta_1} \tag{4}$$

Nun ist

$$\frac{r_2}{273+\vartheta_2} - \frac{r_1}{273+\vartheta_1} = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \frac{d}{d\vartheta}\left(\frac{r}{273+\vartheta}\right) d\vartheta,$$

also ist

$$S_2 - S_1 = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \left[\frac{c}{273+\vartheta} + \frac{d}{d\vartheta}\left(\frac{r}{273+\vartheta}\right)\right] d\vartheta =$$

$$= \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \left[\frac{c + \frac{dr}{d\vartheta}}{273+\vartheta} - \frac{r}{(273+\vartheta)^2}\right] d\vartheta.$$

Nach Regnault gilt für Wasser die Beziehung

$$c + \frac{dr}{d\vartheta} = 0\cdot 305;$$

somit ist

$$S_2 - S_1 = 0\cdot 305 \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \frac{d\vartheta}{273+\vartheta} - \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \frac{r d\vartheta}{(273+\vartheta)^2} =$$

$$= 0\cdot 305 \log \text{nat} \frac{273+\vartheta_2}{273+\vartheta_1} - \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \frac{r d\vartheta}{(273+\vartheta)^2}. \qquad 5)$$

Hirn und Cazin haben ihre Versuchsresultate, um sie leichter mit einander vergleichen zu können, auf einen und denselben Werth des Druckes, nämlich auf den Druck einer Atmosphäre reducirt. Wir wollen diesen Druck mit p_a bezeichnen; ihm entspricht die Siedetemperatur $\vartheta_a = 100°$ C. Die Reduction geschah in der Weise, dass jener Druck p_0 und jene Temperatur ϑ_0 ermittelt wurden, für welche die Beziehungen

$$\frac{p_0}{p_a} = \frac{p'}{p''} \quad \text{und} \quad \frac{273+\vartheta_0}{273+100} = \frac{273+\vartheta'}{273+\vartheta''}$$

bestehen. Diese Werthe bilden die fünfte und sechste Spalte der obigen Tabelle. Da die rechten Seiten der letzten Beziehungen die Gleichung 1) erfüllen, so thun es auch die linken Seiten, d. h. die Werthe p_0 und ϑ_0 gehören einer und derselben Adiabate an, und zwar jener, welche durch den Punkt ($p_a = 1$ Atm. und $\vartheta_a = 100°$ C.) der Grenzcurve des Wasserdampfes hindurchgeht. Diese Adiabate wählen wir nun zur Adiabate A_1. Es ist dann in den obigen Gleichungen $\vartheta_1 = \vartheta_a = 100$ zu setzen. Ferner ist $\vartheta = \vartheta_0$ zu nehmen und ϑ_2 als die Siedetemperatur zu betrachten, welche zu dem Drucke $p_0 = p_2$ gehört. In der obigen Tabelle bilden die Werthe von ϑ_2 die achte Spalte.

Da der höchste Werth von ϑ_2 gleich 147 63° C. ist, so wollen wir die Verdampfungswärme des Wassers zwischen 100° und 150° C. durch die Formel

$$r = 536 \cdot 500 - 0 \cdot 70764(\vartheta - 100) - 0 \cdot 000132(\vartheta - 100)^2$$

darstellen. Es ist darnach

Für $\vartheta =$	110°	120°	130°	140°	150°
$r =$	529·410	522·294	515·152	507·983	500·788.

Die Tabellen des H. Zeuner[1] liefern für dieselben Temperaturen

$$r = 529 \cdot 409 \quad 522 \cdot 294 \quad 515 \cdot 153 \quad 507 \cdot 985 \quad 500 \cdot 788.$$

Die Zahlen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Wenn wir die Formel für r in der Form

$$r = 782 \cdot 085 - 0 \cdot 60917(273 + \vartheta) - 0 \cdot 000132(273 + \vartheta)^2$$

schreiben und in die Gleichung 5) einsetzen, so wird

$$S_2 - S_1 = 0 \cdot 305 \log \mathrm{nat} \frac{273 + \vartheta_2}{373} - 782 \cdot 085 \frac{\vartheta_2 - 100}{373(273 + \vartheta_2)}$$
$$+ 0 \cdot 60917 \log \mathrm{nat} \frac{273 + \vartheta_2}{373} + 0 \cdot 000132(\vartheta_2 - 100)$$

oder

$$S_2 - S_1 = 0 \cdot 91417 \log \mathrm{nat} \frac{273 + \vartheta_2}{373} - 2 \cdot 0967 \frac{\vartheta_2 - 100}{273 + \vartheta_2} +$$
$$+ 0 \cdot 000132(\vartheta_2 - 100). \qquad 6)$$

Diese Gleichung wollen wir jetzt mit der Gleichung 2) zusammenfassen und in letzterer $\vartheta = \vartheta_0$ setzen. Es wird dann

$$\int_{\vartheta_2}^{\vartheta_0} \frac{c_p d\vartheta}{273 + \vartheta} = -0 \cdot 91417 \log \mathrm{nat} \frac{273 + \vartheta_2}{373} +$$
$$+ 2 \cdot 0967 \frac{\vartheta_2 - 100}{273 + \vartheta_2} - 0 \cdot 000132(\vartheta_2 - 100).$$

Wenn wir nun daraus den mittleren Werth von c_p zwischen den Temperaturen ϑ_2 und ϑ_0 bestimmen wollen und

---

[1] Techn. Thermodynamik, II, Anhang, 1890.

dabei die natürlichen Logarithmen durch die gemeinen ersetzen, so erhalten wir die Gleichung

$$c_p \log \frac{273+\vartheta_0}{273+\vartheta_2} = -0\cdot91417 \log \frac{273+\vartheta_2}{373} +$$

$$+0\cdot9106 \frac{\vartheta_2-100}{273+\vartheta_2} - 0\cdot0000573(\vartheta_2-100). \qquad 7)$$

Die Formel gibt für c_p die folgenden Werthe:

Druck in Atm.	Temperaturintervall		c_p
1·419	von 110·08°	bis 131·94°	0·5309
1·712	115·75	152 25	0·5022
2·156	122·98	174·60	0·5221
2 262	124·53	179·60	0·5234
2·503	127·84	189·94	0·5286
2·577	128·80	192·81	0·5310
2·703	130·39	198·68	0·5265
3·314	137·34	220·32	0·5356
3·870	142·80	240 24	0·5267
4 420	147·63	255 98	0·5291

Die Zahlen für c_p deuten unzweifelhaft auf einen constanten Werth hin, so dass wir den Satz aussprechen können:

Die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Drucke hat von der Condensationsgrenze bis zu jener Adiabate, welche die Condensationsgrenze im Punkte $\vartheta = 100°$ C., $p = 1$ Atm. trifft, für jeden Druck denselben mittleren Werth.

Dieser constante Werth ist 0·5256. Da die Zustandsänderung bei constantem Drucke von der Condensationsgrenze bis zu der genannten Adiabate bis zur Null abnimmt, wenn wir den Anfangspunkt der Zustandsänderung mit dem Punkte $\vartheta = 100°$ C., $p = 1$ Atm. der Condensationsgrenze zusammenfallen lassen, so folgt aus dem obigen Satze, dass die specifische Wärme des Wasserdampfes für constanten Druck bei dem Drucke einer Atmosphäre und bei 100° C. gleich 0·5256 ist.