

**Zeitschrift:** Schweizerische Bauzeitung  
**Herausgeber:** Verlags-AG der akademischen technischen Vereine  
**Band:** 97/98 (1931)  
**Heft:** 6

**Artikel:** Ein neuer Hauptsatz und ein neues Wärmediagramm für reale Gase und Dämpfe  
**Autor:** Honigmann, Erich J.M.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-44646>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 22.02.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

INHALT: Ein neuer Hauptsatz und ein neues Wärmediagramm für reale Gase und Dämpfe. — Ueber moderne Grundwasserfassungen. — Der elektrische Antrieb von Kirchenglocken nach System Knell. — Vom Urheberrecht des Architekten. — Erweiterung des Kinderspitals Zürich. — Mitteilungen: Der Quecksilberdampf-

Gleichrichter im Dienste der Elektrolyse. Der Segelflug in Deutschland im Jahre 1930. Neues Hochdruck-Dampfkraftwerk in der Tschechoslowakei. Eidgenössische Kommission für angewandte Kunst. — Nekrologe: Alfons Zollinger. — Literatur. — Mitteilungen der Vereine. — Sitzungs- und Vortrags-Kalender.

## Band 97

Der S. I. A. ist für den Inhalt des redaktionellen Teils seiner Vereinsorgane nicht verantwortlich.  
Nachdruck von Text oder Abbildungen ist nur mit Zustimmung der Redaktion und nur mit genauer Quellenangabe gestattet.

## Nr. 6

# Ein neuer Hauptsatz und ein neues Wärmediagramm für reale Gase und Dämpfe.<sup>1)</sup>

Von Ing. ERICH J. M. HONIGMANN, Wien.

## I. REALE GASGLEICHUNGEN UND FOLGERUNGEN.

Die bisherigen Formen der Zustandsgleichungen der Gase und Dämpfe, die primär von den Zustandsgrößen Druck  $P$ , Volumen  $V$  und Temperatur  $T$  ausgehen

$$F(P, V, T) = 0 \quad (1)$$

gelangen zu keinem befriedigenden, einfachen Ergebnis. Auf Grund verschiedener Ueberlegungen kann dagegen erwartet werden, dass die Gesetze, die die Arbeitsfähigkeit  $L$  eines Gases in Abhängigkeit von Wärmeinhalt  $J$  und der inneren Energie  $U$  darstellen

$$F(L, J) = 0 \quad (2)$$

$$F(L, U) = 0 \quad (3)$$

besonders einfach sein müssen.

Die Arbeitsfähigkeit eines Gases wird dargestellt durch das Produkt aus Druck und arbeitsfähigem Volumen

$$L = PV \quad (4)$$

Dieses Volumen besteht aus dem um das Eigenvolumen  $b$  der Moleküle verminderten Gesamtvolumen  $v$ :

$$V = (v - b).$$

Die Grösse  $b$  braucht für Drücke unterhalb des kritischen *nicht* berücksichtigt zu werden. Bei Drücken oberhalb des kritischen wurde  $b$  mit guter Näherung als Konstante gefunden. Die beste Uebereinstimmung mit den realen Gasgleichungen wurde bei Luft mit

$$b = v_k/3$$

erzielt, was der Grösse des Covolumens nach van der Waals entspricht. Die Gleichungen vom Aufbau (2) und (3) für reale Gase und Dämpfe lauten

$$d(PV) = \frac{n-1}{An} dJ \quad (5)$$

$$d(PV) = \frac{n-1}{A} dU \quad (6)$$

$A$  ist der Wert von 1 kgm in kcal ( $A = 1/427$ ),  $n$  stellt den Exponenten der Adiabate vor (siehe Gl. 11).

Die Gleichungen (5) und (6) lassen sich unter der Annahme  $n = \text{konst.}$

$$n = \text{konst.} \quad (7)$$

integrieren und erfassen die Zustandsgebiete der gesättigten und überhitzten Dämpfe wenn

$$0 \leq P \leq P_k \quad \dots \quad b = 0$$

$$P_k \leq P \leq 5 P_k, (J > J_k) \quad \dots \quad b = v_k/3 \text{ bei Luft.}$$

Sie gelten nicht für feste Körper und Flüssigkeiten, besonders wenn die Annahme  $n = \text{konst.}$  gemacht wird, da bei diesen Aggregatzuständen  $n$  variabel ist.

Für das ideale Gas ist  $n = c_p/c_v = \text{konst.}$  und  $c_p = \text{konst.}$  Es stellt somit, wie zu erwarten war, den Grenzfall des realen Gases dar.

Die Zustandsgleichung für das reale Gas lässt sich unter Zuhilfenahme der allgemeinen thermodynamischen Beziehung für  $c_p - c_v$  finden. Sie lautet:

$$\frac{n}{n-1} P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_v - \frac{1}{n-1} V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = T \quad (8)$$

Für  $n = \text{konst.}$  ergibt sich daraus die allgemeine Lösung

$$TV^{n-1} = g_1 \left( \frac{T}{P^{1/n}} \right) \quad (9)$$

Für die spezifische Wärme bei konstantem Druck lässt sich ableiten<sup>2)</sup>

$$c_p = g_2 \left( \frac{T}{P^{1/n}} \right) \quad (10)$$

Die Adiabaten sind dargestellt durch die bekannten Gleichungen

$$PV^n = \text{konst.}, \quad TV^{n-1} = \text{konst.}, \quad TP^{-\frac{n-1}{n}} = \text{konst.} \quad (11)$$

während man für die Entropie die Differentialgleichung

$$dS = c_p d \left( \lg \frac{T}{P^{1/n}} \right) \quad (12)$$

erhält, woraus sich mit der Gl. (10) die allgemeine Lösung findet:

$$S = g_3 \left( \frac{T}{P^{1/n}} \right) \quad (13)$$

## II. EMPIRISCHE KONTROLLE.

Die realen Gasgleichungen, die Annahme einer Konstanz der Grösse  $n$  und die allgemeinen Folgerungen, wie sie z. B. die Gl. (12) und (13) darstellen, wurden empirisch an Hand zahlreicher Diagramme geprüft.<sup>3)</sup> Der Vorgang dieser Kontrolle sei kurz angedeutet.

Sind Gl. (5) und Gl. (6) und die Annahme (7) in der Natur erfüllt, so müssen alle Zustandspunkte eines überhitzten und gesättigten Dampfes in einem  $PV$ - $J$ -Diagramm auf einer Geraden liegen. Dies trifft für die bisher untersuchten Dämpfe und Zustandsgebiete tatsächlich zu. Die Abweichungen von je einer mittleren Geraden waren unbedeutend und können auf ungenaue Auswertung von Versuchsergebnissen und deren experimentell bedingte Fehlerquellen zurückgeführt werden.

Ähnlich lässt sich die Gültigkeit der Gleichungen

(9) und (10) überprüfen. In  $TP^{-\frac{n-1}{n}}$ ,  $TV^{n-1}$  und

$TP^{-\frac{n-1}{n}}$ - $c_p$ -Diagrammen müssen alle Zustandspunkte auf einer stetigen Linie liegen, die den funktionalen Zusammenhang  $g_1$  und  $g_2$  darstellt. Bei den letztgenannten Diagrammen sind von vorneherein grössere Abweichungen zu erwarten, da die Bestimmung der spezifischen Wärmen zu den schwierigsten Aufgaben der Versuchstechnik gehört und die Ergebnisse von Forscher zu Forscher beträchtliche Unterschiede aufweisen. Die Abweichungen von je einer stetigen Linie waren dennoch kleiner als jene der Werte einzelner Forscher untereinander.

Bisher wurden untersucht: Gesättigter und überhitzter Dampf von Wasser, Kohlendioxyd, Luft, Ammoniak, Schwefeldioxyd und Chlormethyl. Zur Kontrolle wurden die Versuchsergebnisse möglichst zahlreicher Forscher herangezogen. Die Prüfung ergab eine gute für technische Zwecke in hohem Masse genügende Bestätigung der Voraussagen und Annahmen.

## III. DIE CALLENDARSCHEN GLEICHUNGEN FÜR WASSERDAMPF.

Der leider zu früh verstorbene Prof. H. L. Callendar ging ebenfalls von der Ansicht aus, dass zwischen Druck, Volumen und Wärmeinhalt, bzw. innerer Energie, ein ganz einfacher funktionaler Zusammenhang bestehen müsse. Er ging auch von den Gleichungen (6) und (7) aus und erhielt auch für den Wärmeinhalt eine Gleichung, die nur unwesentlich von Gl. (5) abweicht. Auch die Beziehung (10) für die spezifische Wärme wurde von Callendar angegeben. Im Gegensatz zu vorliegender Untersuchung nahm er auch im unterkritischen Gebiete ein Covolumen  $b$  an, das aber

<sup>2)</sup> Die Ableitung der Gl. (9) und (10) aus den realen Gasgleichungen wurde erstmalig von Hon.-Dozent Dr. F. Knoll, Wien, angegeben.

<sup>3)</sup> Diese Diagramme wurden nach einer grösseren Anzahl von Tabellen gezeichnet. Sie enthalten rund 25 000, meist siebenstellige Einzelwerte, von denen rund 18 000 für die vorliegende Untersuchung neu berechnet werden mussten. Einige Diagramme sind veröffentlicht: E. J. M. Honigmann, Reale Gase und Dämpfe, Z. d. Oesterr. Ing.- u. Arch.-Vereins, Wien, Bd. 82, S. 403 bis 406, 1930, Nr. 47/48, Tafel XIX und XX.

<sup>1)</sup> Dieses Thema wurde vom Verfasser erstmalig in einem Vortrage im Rahmen der deutschen Physiker- und Mathematiker-Tagung in Königsberg (Preussen) am 6. September 1930 öffentlich behandelt.

wesentlich kleiner war als  $v_k/3$ . Dennoch stimmen die von ihm angegebenen Zustandswerte des Wasserdampfes mit den hier abgeleiteten Gleichungen ohne Covolumen auf weniger als 1% überein. Diese Genauigkeit liegt weit innerhalb der Abweichungen, die die Dampftabellen der verschiedenen Forscher untereinander aufweisen.

Die hier angedeuteten ausgedehnten empirischen und mathematischen Untersuchungen wurden ursprünglich ganz unabhängig und unbeeinflusst von den Arbeiten Callendars, nur auf Grund der vorliegenden Zahlenwerte der verschiedenen Dampftabellen, ausgeführt. Die sich schliesslich ergebende allgemeine Uebereinstimmung mit seinen Gedankengängen und Ergebnissen war eine wesentliche Stütze und Kontrolle der Voraussetzungen und Annahmen. Der bisherige Teil dieser Arbeit ist daher weder als Parallele noch als Ersatz für die verdienstvollen und genialen Arbeiten Callendars gedacht; er soll lediglich eine mit kleinen Aenderungen und Ergänzungen versehene einheitliche Zusammenfassung bieten, um die Grundlagen für die folgenden Untersuchungen über einen neuen Hauptsatz der Thermodynamik und ein neues Dampfdiagramm für reale Gase und Dämpfe zu bilden.

#### IV. EIN NEUER HAUPTSATZ.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik lässt sich bekanntlich dahin aussprechen, dass  $dQ$  oder  $(dU + APdv)$  durch Multiplikation mit  $1/T$  zu einem vollständigen Differential wird, dass also  $1/T$  ein integrierender Faktor ist. Es zeigt sich nun, dass für das reale Gas<sup>4)</sup>  $1/T$  nicht der einzige integrierende Faktor von physikalischer Bedeutung ist, der  $dQ$  zu einem vollständigen Differential macht. Auch  $1/L$ ,  $1/(J - C)$  und  $1/(U - C)$  haben diese Eigenschaft:

$$dH = \frac{dQ}{APV}, \quad d_i H = \frac{dQ}{(J - C)}, \quad d_u H = \frac{dQ}{U - C} \quad (14)$$

$$\left. \begin{aligned} dH &= \frac{dU + APdv}{APV} = \frac{dJ - AvdP}{APV}, \\ d_i H &= \frac{dJ - AvdP}{(J - C)}, \quad d_u H = \frac{dU + APdv}{(U - C)} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

$$\int_{H_x}^{H_x} dH = 0, \quad \int_{H_x}^{H_x} d_i H = 0, \quad \int_{H_x}^{H_x} d_u H = 0 \quad (16)$$

Mit der auf diesem Wege gefundenen neuen thermodynamischen Funktion  $H$ ,  $iH$ ,  $uH$ , für die der Verfasser den Namen „das Callendar“ vorschlägt, lässt sich nun ein neuer Hauptsatz formulieren:

*Alle von selbst vorsichgehenden Zustandsänderungen der realen Gase und Dämpfe müssen stets so verlaufen, dass das Callendar zunimmt.*

Da auch die Entropie diese Eigenschaft hat, ist der Beweis für den neuen Hauptsatz erbracht, wenn bewiesen wird, dass einer Zunahme des Callendars eine Zunahme der Entropie entspricht; mathematisch ausgedrückt: Die Entropie und das Callendar müssen in eindeutigen funktionalen Zusammenhang mit positiven Richtungskoeffizienten stehen. Geometrisch ist dies erfüllt, wenn in einem Callendar-Entropie-Diagramm alle Zustandspunkte auf einer stetigen Linie liegen, deren Tangenten mit den positiven Koordinatenrichtungen Neigungswinkel einschliessen, die kleiner als  $\pi/2$  sind.

Für das ideale Gas fällt das Callendar mit der Entropie zusammen. Dagegen ist  $H$  für das reale Gas von der Entropie verschieden und bietet seine Anwendung gegen diese wesentliche Vorteile, wie sich zeigen wird.

Fasst man die realen Gasgleichungen mit den Definitionsgleichungen (14), (15) und (16) für  $H$  zusammen, so erhält man:

$$H - H_1 = \frac{n}{n-1} \lg \left( P^{\frac{1}{n}} v \right) = \frac{1}{n-1} \lg (Pv^n) \quad (17)$$

$$iH - iH_1 = \lg \left( P^{\frac{1}{n}} v \right) \quad (18)$$

$$uH - uH_1 = \lg (Pv^n) \quad (19)$$

<sup>4)</sup> Unter „realen Gasen und Dämpfen“ sind jene Zustandsgebiete des gasförmigen Aggregatzustandes verstanden, deren Zustandsgrössen den realen Gasgleichungen (5) und (6) mit Gleichung (7) genügen, ähnlich wie das „ideale Gas“ durch die ideale Gasgleichung definiert ist.

$H$  ist, weil eine unbenannte Zahl, vom Masssysteme unabhängig und für alle Masssysteme gleich gross.

Das Callendar ist nach Gleichung (17) bis (19) eine eindeutige Funktion von  $Pv^n$ .

$$H = g_4(Pv^n) \quad (20)$$

Da die Entropie eine eindeutige Funktion von  $TP^{-\frac{n-1}{n}}$  ist

$$S = g_3 \left( TP^{-\frac{n-1}{n}} \right) \quad (13)$$

und diese Grössen auf Grund der Adiabategleichung (11) und der Zustandsgleichung (9) eindeutige Funktionen voneinander sind

$$Pv^n = g_5 \left( TP^{-\frac{n-1}{n}} \right), \quad (22)$$

ist das Callendar eine eindeutige Funktion der Entropie

$$H = g_6(S) \quad (23)$$

Es kann einer Aenderung der Entropie wirklich nur eine bestimmte Aenderung des Callendars entsprechen. Es war nun noch die Frage nach der Richtung dieser Aenderung zu lösen.

Fasst man die Definitionsgleichung für die Entropie und das Callendar durch Division zusammen, so erhält man

$$\frac{dS}{dH} = \frac{APV}{T} \quad (24)$$

Da die Arbeitsfähigkeit  $APV$  ebenso wie die absolute Temperatur stets eine positive Grösse ist, kann einer Zunahme der Entropie nur eine Zunahme des Callendars entsprechen, womit der neue Hauptsatz bewiesen erscheint:

$$d_i H \geq 0, \quad d_u H \geq 0, \quad dH \geq 0.$$

Das Callendar ist, ähnlich der Entropie, ein Massstab für die Entwertung der Materie bei allen Naturprozessen. Seine Zunahme gibt die Zunahme der Wärmemenge im Verhältnis zur Arbeitsfähigkeit (zur inneren Energie und zum Wärmeinhalt) bei Zustandsänderungen an. Der Beweis des neuen Hauptsatzes für reale Gase und Dämpfe mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes ist mathematisch am einfachsten und wurde deshalb hier gewählt. Es folgt aber daraus *keine* Abhängigkeit der beiden Hauptsätze voneinander. Der zweite Hauptsatz hat vielmehr im neuen Hauptsatz eine von diesem unabhängige Parallele für reale Gase und Dämpfe gefunden.

Der neue Hauptsatz dürfte nicht nur für die Technik Bedeutung gewinnen, sondern auch in der thermodynamischen Chemie und in der Thermodynamik der Dampf- und Gasmischungen eine Rolle spielen.

Für die Adiabate mit  $PV^n = \text{konst.}$  wird das Callendar konstant wie die Entropie. Da  $S$  eine eindeutige Funktion von  $H$ , ist auch der Neigungswinkel der Tangente in den einzelnen Punkten der  $S$ - $H$ -Linie eine eindeutige Funktion von  $S$  und  $H$ , ebenso der Tangens des Neigungswinkels und damit auch  $\frac{APV}{T}$

$$\frac{APV}{T} = g_7(S) \quad \frac{APV}{T} = g_8(H)$$

Für die Adiabate sind  $S$  und  $H$  konstant. Damit wird aber auch  $\frac{APV}{T}$  konstant:

$$\frac{Pv}{T} = \text{konst.}, \quad \left[ \frac{\partial (Pv)}{\partial T} \right]_Q = \text{konst.} \quad (25)^b$$

$$\lim \left[ \frac{Pv}{T} \right]_{dQ=0} = \text{konst.} \quad (28)$$

Wärmeinhalt und innere Energie sind der Arbeitsfähigkeit linear proportional. Es folgt daher für die Adiabate auch

$$\frac{(J - C)}{T} = \text{konst.} \quad \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_Q = \text{konst.} \quad (26)$$

$$\frac{(U - C)}{T} = \text{konst.} \quad \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_Q = \text{konst.} \quad (27)$$

Die Adiabate des realen Gases ist also durch die Gleichungen (11), (25) bis (27) bestimmt.<sup>9)</sup>

<sup>9)</sup> Ueber Gleichung (25) siehe z.B. auch: Schüle, Technische Thermodynamik, Springer 1930, 5. Auflage, Band 1/2, Seite 65.

<sup>9)</sup> Die Grösse  $\frac{Pv}{T}$  wurde von Max Jakob erstmalig zur Darstellung der Abweichung der Dämpfe vom idealen Gase herangezogen. In einem Jakob'schen  $\frac{Pv}{T}$ - $t$ - oder  $\frac{Pv}{T}$ - $P$ -Diagramme sind die Adiabaten also Geraden parallel zur  $t$ - bzw.  $P$ -Axe.



