Mechanische Wärme-Theorie

Holtzmann, Karl Heinrich Alexander

Stuttgart, 1866

Anwendung auf Gase

urn:nbn:de:bsz:31-272364

beide in Wärme ausgedrückt, gleich der Differenz der specifischen Wärmen bei constantem Drucke und bei constantem Volumen."

Aus (2a) und (3a) lässt sich noch U eliminiren, indem man (2a) nach v und (3a) nach θ ableitet und beide Gleichungen subtrahirt. Man erhält

$$\frac{d\left(\frac{dQ}{d\theta}\right)}{dv} - \frac{d\left(\frac{dQ}{dv}\right)}{d\theta} - A\frac{dS}{d\theta} = 0. \qquad (7)$$

Die beiden ersten Glieder heben sich nicht auf, weil Q keine Function von v und θ ist; in der Gleichung (1) ist zwar die Summe $Q + AS$ eine Function von v und θ, nicht aber jeder einzelne Summand.

Wenn man einen Körper aus einem Zustande, der durch v_0, θ_0 gegeben sein soll, auf zwei verschiedenen Wegen in den durch v, θ gegebenen Zustand bringen kann, auf welchen die auf ihn verwendete äussere Arbeit nicht dieselbe ist, so muss nach der Formel (1) auch die zugeführte Wärme auf diesen beiden Wegen eine verschiedene sein, da U dasselbe bleibt. Es kann also Q keine Function von v, θ sein. Dass das Obige aber möglich ist, wird unten gezeigt werden.

Anwendung auf Gase.

Werth des Wärmeäquivalents.

11. Ehe wir die Bedeutung der Gleichung (7) betrachten, wollen wir die Formeln (2) bis (6) auf vollkommene Gase anwenden, d. h. auf Gase, welche das Boyle-GayLussac'sche Gesetz befolgen. Ist p der Druck eines solchen Gases, so ist nach diesem Gesetze

$$p\,v = \frac{R}{s}(a + \theta), \qquad (a)$$

wo R und a Constanten für alle Gase sind, s aber die Dichte des betrachteten Gases gegen atmosphärische Luft. Ist p in Kilogrammen für den Quadratmeter ausgedrückt, v in Kubikmetern, so ist bekanntlich $R = 29{,}285$ und $a = 273$, wenn die Temperatur in Graden Celsius angegeben wird, p in dieser Formel ist gleich $-S$ in den Formeln der vorhergehenden Nummer.

Die Formel (5) der vorhergehenden Nummer wird mit $v\delta = \frac{dv}{d\theta}$ für constanten Druck aus a

$$v\delta = \frac{dv}{d\theta} = \frac{R}{sp}$$

$$c_1 - c = \left(\frac{dU}{dv} + Ap\right)\frac{R}{sp}. \qquad (b)$$

Die allgemeine Formel über die Temperatur- und Volumänderung (2) wird damit

$$dQ = cd\theta + \frac{s}{R}(c_1 - c)\,pdv. \qquad (c)$$

Die Wärme, welche einem Gase zugeführt werden muss, um seine Temperatur um $d\theta$ zu erhöhen und dasselbe um dv auszudehnen, besteht hiernach aus zwei Theilen; der erste $cd\theta$ dient zur Temperaturerhöhung, der zweite zur Leistung der inneren Arbeit und zu dem Zurückschieben des auf dem Gase lastenden Druckes, der äusseren Arbeit. Dieser zweite Theil ist, wie die Formel lehrt, der äusseren Arbeit pdv proportional; es muss also die innere Arbeit bei der Vermehrung des Volums um dv der hierbei zu leistenden äusseren Arbeit proportional oder gar keine solche innere Arbeit vorhanden sein.

Die innere Arbeit wird immer proportional mit dem Quadrate der Dichte sein müssen und kann somit nicht proportional mit dem Druck p sein, welcher der einfachen Dichte proportional ist. Es kann also die innere Arbeit nicht proportional der äusseren Arbeit pdv sein, und sie muss also bei Gasen, welche das Boyle-GayLussac'sche Gesetz befolgen, Null sein. Damit wird dann für solche Gase der zweite Theil von (c) einfach gleich der äusseren Arbeit, also Apdv, so dass man hat:

$$dQ = cd\theta + Apdv \qquad (d)$$

und in Verbindung mit (c):

$$A = \frac{s}{R}(c_1 - c) \qquad (e)$$

oder

$$s(c_1 - c) = AR. \qquad (f)$$

Die Gleichung (e) gibt zunächst ein Mittel, den Werth von A zu berechnen. Nach Regnault ist die specifische Wärme der atmosphärischen Luft bei constantem Drucke 0,2375, das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen ist aus der Schallgeschwindigkeit abgeleitet 1,411; daraus ergibt sich die specifische Wärme bei constantem Volumen gleich 0,1683 und die Differenz beider specifischen Wärmen gleich 0,0692, was nach (f), da hier $s = 1$ ist, der Werth von AR ist. Mit dem oben gegebenen Werthe von $R = 29{,}286$ erhält man hieraus $A = 0{,}002362$ und $\frac{1}{A} = 423{,}2$. Diese Zahlen sind oben angegeben. In ähnlicher Weise haben früher Mayer und später ich das Wärmeäquivalent der Arbeit berechnet.

Aus der Gleichung (f) sieht man, dass die Differenz der beiden specifischen Wärmen für Gase, welche das Boyle-Gay Lussac'sche Gesetz befolgen, umgekehrt proportional ihrer Dichte sei oder also bezogen auf gleiche Volumina für alle diese Gase gleich gross, was die Erfahrung bestätigt.

Es geht ferner aus der Gleichung (f) hervor, dass diese Differenz der specifischen Wärmen unabhängig sein muss von dem Drucke und der Temperatur.

Aus

$$\frac{dU}{d\theta} = c \text{ und } \frac{dU}{dv} = 0 \qquad \text{(siehe b u. f)}$$

folgt

$$\frac{d^2U}{d\theta dv} = \frac{dc}{dv} = \frac{d^2U}{dv d\theta} = 0.$$

Daraus ergibt sich c constant nach v oder nach der Dichte. Dasselbe muss nach dem vorhergehenden Satze also auch bei c_1 gelten.

Regnault hat in der That gefunden, dass bei den einfachen Gasen c_1 unabhängig von dem Drucke, also bei derselben Temperatur von dem Volumen ist, welches die Gase einnehmen. Er hat aber ferner auch gefunden, dass bei atmosphärischer Luft der Werth von c_1 unabhängig von der Temperatur ist, was also, weil $c_1 - c$ constant ist, auch von c gelten muss.

Damit lässt sich endlich die Wirkungsfunction U für vollkommene Gase feststellen. Es ist nämlich, weil

$$\frac{dU}{dv} = 0$$

ist,

U nur eine Function der Temperatur, welche sich aus

$$\frac{dU}{d\theta} = c$$

mit der Constanz von c zu

$$U = U_0 + c\theta \text{ oder } = c(a + \theta) \tag{g}$$

bestimmt. In dem ersten Ausdruck ist U_0 der Werth von U für $\theta = 0$, in dem zweiten ist $U = 0$ angenommen für $\theta = -a$, den absoluten Nullpunkt.

Wärmeänderung durch Verdichtung oder Verdünnung.

12. Aus der Gleichung (d) ergeben sich die Aenderungen, welche in einer Luftmasse durch Aenderung des Drucks oder durch Zuführen von Wärme sich ergeben.

Wird der Druck so geändert, dass die Temperatur dieselbe bleibt, so hat man $\quad dQ = Apdv$,

was mit der Gleichung (a) für ein constantes θ übergeht in

$$dQ = \frac{AR}{s}(a + \theta)\frac{dv}{v}$$

oder

$$Q - Q_0 = \frac{AR(a + \theta)}{s} \ln \frac{v}{v_0} = (c_1 - c)(a + \theta) \ln \frac{v}{v_0}. \tag{h}$$

Bleibt das Volum dasselbe, so ist

$$dQ = c d\theta$$

und

$$Q - Q_0 = c\theta, \tag{k}$$

wenn man unter der Differenz links die Wärme versteht, welche bei der Erwärmung von 0^0 an erforderlich ist.

Tritt keine Wärme zu dem Gase, so hat man

$$0 = c d\theta + Apdv,$$

was mit

$$pv = \frac{R}{s}(a + \theta) \text{ und } \frac{AR}{s} = c_1 - c$$

gibt

$$c\frac{d\theta}{a + \theta} = -(c_1 - c)\frac{dv}{v}$$

oder mit $\frac{c_1}{c} = k$

$$\frac{a + \theta}{a + \theta_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}. \tag{l}$$

Diese Formel gibt die Temperatur θ, welche man erhält, wenn man das Gasvolum v_0, dessen Temperatur θ_0 ist, plötzlich in das Volum v ausdehnt. Eine Ausdehnung auf das zweifache Volum gibt hiernach eine Temperaturerniedrigung von 68°, wenn man von 0° ausgeht; eine Ausdehnung auf das 10fache Volum würde eine Abkühlung von 0° auf —167° geben. Eine Zusammendrückung auf das halbe Volum wird dagegen die Temperatur von 0° auf 90° erheben; die Zusammendrückung auf $^1/_{10}$ aber von 0° auf 430°.

Die mit dieser Temperaturerhöhung verbundene Druckerhöhung ergibt sich aus

$$\frac{a+\theta}{a+\theta_0} = \frac{pv}{p_0 v_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}; \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k}. \tag{m}$$

Diese Temperatur- und Druckänderungen sind von der Natur des Gases unabhängig, da s aus den Formeln wegfällt.

Temperaturvertheilung in trockener Atmosphäre.

13. In der Atmosphäre ist die Luft fortwährend in Bewegung; die sich von der Erde erhebende Luft kommt unter den oben stattfindenden geringeren Druck, und dehnt sich desshalb aus, und wenn ihr nicht durch die Strahlung von der Erde und von der Sonne Wärme mitgetheilt würde, wenn sich nicht der in ihr enthaltene Wasserdampf theilweise niederschlagen würde, wobei seine latente Wärme frei wird, so müsste die Temperatur der Luft nach dem Gesetze (l) nach oben in der Atmosphäre abnehmen. Man kann das Gesetz dieser Temperaturabnahme mit zunehmender Höhe in folgender Weise bestimmen; es wird für vollkommen trockene Luft annähernd stattfinden.

Ist λ die Dichte der Luft in der Höhe z über dem Erdboden, p der Druck und θ die Temperatur dort, so ist für das Gleichgewicht

$$\frac{dp}{dz} = -\lambda,$$

wenn man, wie das oben geschah, das Gewicht der schweren Masse Eins als Einheit des Druckes annimmt, also die Schwere als constant annimmt. Bezeichnet man mit λ_0 die Dichte der Luft an der Erdoberfläche und ist p_0 der Druck dort, so ist nach Formel (m)

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{v_0}{v} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{k}}.$$

Damit wird die obige Bedingung des Gleichgewichtes

$$v_0 \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{k}} dp = -dz$$

und

$$\frac{k}{k-1}\, p_0 v_0 \left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] = z.$$

Dies würde die Formel für die barometrische Höhenmessung in vollkommen trockener Atmosphäre sein. Setzt man hier noch für $\frac{p}{p_0}$ seinen Werth aus (m), so erhält man

$$\frac{k}{k-1}\, p_0 v_0 \left[1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}\right] = z$$

und mit (l) die sehr einfache Formel

$$\theta - \theta_0 = \frac{k-1}{k} \cdot \frac{s}{R} \cdot z$$

oder

$$\theta - \theta_0 = \frac{A}{c_1} z.$$

Dies gibt sehr nahe

$$\theta - \theta_0 = 0{,}01\, z,$$

wenn z in Metern ausgedrückt ist. Die Temperatur würde also unter den obigen Voraussetzungen auf je 100 Meter Erhebung um einen Grad abnehmen. Aus den oben angeführten Gründen ist die Temperaturabnahme in unserer Atmosphäre viel geringer, und beträgt erst auf etwa 200 Meter Erhebung einen Grad, was übrigens nothwendig veränderlich ist.

Erklärung des Druckes der Gase.

14. Oben ergab sich, dass bei Gasen, welche das Boyle-Gaylussac'sche Gesetz befolgen, eine innere Arbeit bei der Ausdehnung nicht stattfinde, woraus folgt, dass bei diesen Gasen die einzelnen Atome so weit von einander entfernt sind, dass die Anziehungskraft der Atome auf einander verschwindend klein ist. Ist diese nicht mehr merklich, so müssen sich die Atome vollkommen frei bewegen, d. h. ihre Schwerpunkte müssen sich geradlinig und gleichförmig fortbewegen, wobei das Atom noch eine Drehung von constanter lebendiger Kraft um seinen Schwerpunkt haben kann.

Bewegen sich die Atome eines Gases geradlinig und gleichförmig fort, so werden sich einzelne nahe kommen und dann auf einander wirken, indem sie gegenseitig sowohl die Richtung als die Geschwindigkeit der Bewegung abändern. Man muss annehmen, dass sich hierbei die Atome nicht treffen und sich vereinigen, was die Aetherhüllen derselben verhüten. Diese Ansicht über das Wesen der Gase ist zuerst von Krönig aufgestellt und von Clausius weiter ausgeführt worden. Den Druck der Gase erklärt Clausius in folgender Weise. Stehen zwei ebene Platten von sehr grossen Dimensionen in der gegen diese Dimensionen sehr kleinen Entfernung h parallel neben einander, zwischen welchen sich Gas befindet, so erleidet jede dieser Platten von den sich bewegenden Lufttheilchen Stösse, nach welchen diese Lufttheilchen, von der gestossenen Platte zurückgeworfen, sich zu der andern Platte bewegen, wenn sie nicht schon unterwegs auf andere Lufttheilchen treffen, welche ihre Bewegungen wieder abändern. Statt der hieraus sich ergebenden verwickelten Bewegungen kann man eine einfachere in Betrachtung ziehen, indem man annimmt, dass jedes Lufttheilchen so lange geradlinig fortfliegt, bis es von der einen Platte die andere trifft, und von den Störungen der Atome unter sich absieht. Ferner wird man die Sache so betrachten dürfen, als ob jedes Atom an einer Platte unter demselben Winkel und mit derselben Geschwindigkeit zurückgeworfen werde, unter welchen es auftrifft, und welche es hierbei mitbringt. Endlich wird sehr wahrscheinlich die Geschwindigkeit der einzelnen Lufttheilchen eine sehr verschiedene sein; man wird aber in die Betrachtung die mittlere Geschwindigkeit einführen dürfen, für welche die lebendige Kraft der ganzen Luftmasse dieselbe wird, welche ihr in Wirklichkeit zukommt, wobei aber nur die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Theilchen in Rechnung gezogen wird.

Bewegt sich dann ein Luftatom unter dem Winkel φ gegen die Normale zu den Platten, so ist die Länge des Wegs von einer Platte zur andern $\frac{h}{\cos\varphi}$, und folglich wenn u die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung ist, $\frac{u\cos\varphi}{2h}$ die Zahl der in dieser Richtung von einem Lufttheilchen herrührenden Stösse auf die eine Platte in der Zeiteinheit.

Für die Bewegungsrichtung muss man durchschnittlich annehmen, dass jede gleichoft vorkomme, dass also die Zahl der Lufttheilchen, welche unter einem zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegenden Winkel ankommen, sich zu allen ankommenden verhält wie die Oberfläche der Zone, die jenen Winkeln entspricht, zur Oberfläche der Halbkugel, d. h. wie $2\pi \sin\varphi \, d\varphi : 2\pi$. Ist also n die Zahl aller vorhandenen Atome, so ist $n \sin\varphi \, d\varphi$ die Zahl derer, welche unter Winkeln zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ anstossen, und also die Zahl der von ihnen in der Zeiteinheit herrührenden Stösse

$$\frac{n u \cos\varphi \sin\varphi}{2h} d\varphi.$$

Bei dem Stosse wird die zur Wand normale Geschwindigkeit $u \cos\varphi$ in die entgegengesetzte verwandelt, wozu ein Antrieb gehört, welcher in der Zeit des Stosses dem Atome die Geschwindigkeit $2 u \cos\varphi$ ertheilen könnte, oder, wenn m die Masse eines Atoms ist, die Grösse der Bewegung $2 m u \cos\varphi$. Für die in einer Zeiteinheit stattfindende Zahl der Stösse gibt das

$$\frac{m n u^2 \cos\varphi^2 \sin\varphi}{h} d\varphi.$$

Wird dieser Ausdruck von $\varphi = 0$ bis $\varphi = \frac{\pi}{2}$ integrirt, so erhält man die Grösse der Bewegung, welche die Wand allen in der Zeiteinheit an sie anstossenden Atomen ertheilt, und zwar gleich

$$\frac{m n u^2}{3h}.$$

Ist die Wand beweglich, so wird sie durch die Stösse nach aussen zurückgetrieben; um sie in ihrer Lage zu erhalten, muss auf sie ein Gegendruck ausgeübt werden, welcher die eben berechnete Grösse der Bewegung in der Zeiteinheit hervorzubringen im Stande ist, und welcher also dieser Grösse der Bewegung selbst gleich ist. Nennt man a die Grösse der Fläche, ist der Druck auf die Flächeneinheit gleich dem Gewichte von p schweren Masseneinheiten, so ist

$$a p g = \frac{n m u^2}{3h}.$$

nm ist die Masse des Gases und ah sein Volum; bezeichnet man wie bisher mit v das Volum der Masseneinheit, so ist $nmv = ah$; damit wird obige Formel

$$pv = \frac{u^2}{3g}.$$

Vergleicht man diese Formel mit dem Boyle-Gaylussac'schen Gesetze

$$pv = \frac{R}{s}(a + \theta),$$

so ergibt sich, dass man aus dieser Betrachtung die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Atome eines Gases gleich

$$u = \sqrt{\frac{3Rg}{s}(a + \theta)}$$

erhält, und dass die lebendige Kraft dieser fortschreitenden Bewegung der Temperatur, diese vom absoluten Nullpunkte an gemessen, proportional ist.

Diese mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Atome erhält man z. B. bei $\theta = 0$ für atmosphärische Luft $= 477^m$, für Sauerstoffgas 461^m, für Wasserstoffgas 1842^m.

Man sieht, diese Geschwindigkeit ist bei demselben Gase nur von der Temperatur abhängig, nicht aber von dem Volum, welches das Gas einnimmt, oder von seiner Dichte.

Bei $\theta = -a = -273^0$ C. hört die Bewegung auf, und dies ist die Bedeutung des absoluten Nullpunktes. Wird Gas von dieser Temperatur bis θ^0 erwärmt, ohne dass hierbei eine Volumsänderung eintritt, so ist hierzu die Wärmemenge

$$Q = c(a + \theta)$$

erforderlich; sie wird hierbei zur Hervorbringung von lebendiger Kraft verwendet, und diese lebendige Kraft ist gleich

$$\frac{c(a + \theta)}{A} g = \frac{Rgc(a + \theta)}{s(c_1 - c)}. \qquad \text{(aus f in 11)}$$

Die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Atome ist dagegen für die Masseneinheit

$$\tfrac{1}{2}u^2 = \tfrac{3}{2}\frac{Rg}{s}(a + \theta).$$

Das Verhältniss dieser beiden lebendigen Kräfte ist daher

$$\frac{2c}{3(c_1 - c)} = \frac{2}{3\left(\frac{c_1}{c} - 1\right)}.$$

Dies gibt für die einfachen Gase, für welche $\frac{c_1}{c}$ denselben Werth zu haben scheint (diesen Werth 1,411 gesetzt) 1,622, so dass also für die lebendige Kraft der Drehung der Atome 0,622 von der lebendigen Kraft des Fortschreitens bleibt, unabhängig von der Temperatur und dem Volumen des Gases.

Kreisprocesse.

Carnot's Satz.

15. Ich gehe nun zur Betrachtung der Gleichung (7). Es ist dort ein Körper von der Masse Eins betrachtet, welcher anfänglich das Volum v und die Temperatur θ hat, indem er unter dem allseitigen Zuge S steht. Lässt man diesen Körper sich um dv ausdehnen und erhält dabei die Temperatur, indem man Wärme zuführt, welche durch dQ_1 bezeichnet sein soll, so wird hierbei die Arbeit Sdv auf den Körper verwendet.

Erhöht man jetzt die Temperatur des Körpers um $d\theta$, und lässt dabei das Volum desselben unverändert $v + dv$, so ist hierzu die Wärmemenge $(c + \frac{dc}{dv} dv) d\theta$ erforderlich, wenn c die specifische Wärme des Körpers bei dem constanten Volum v ist.

Durch beide Operationen ist das Volumen des Körpers auf $v + dv$ und die Temperatur auf $\theta + d\theta$ gebracht.

Erhöht man dagegen zuerst die Temperatur des Körpers von θ auf $\theta + d\theta$, indem man das Volum v unverändert lässt, so ist hierzu die Wärmemenge $cd\theta$ erforderlich, und der Zug an der Oberfläche des Körpers muss hierbei von S auf $S + \frac{dS}{d\theta} d\theta$ gebracht werden. Dehnt man nun den Körper um dv aus und führt so viel Wärme dQ_2 zu, dass die Temperatur $\theta + d\theta$ bleibt, so leistet hierbei der Zug an der Oberfläche die Arbeit