Über die spezifische Wärme auf den Linien gleicher innerer Energie und gleichen Wärmeinhaltes

Von

Heinrich Mache, wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Kennt man die spezifische Wärme eines Körpers in irgendeiner bestimmten Richtung und seine thermischen Koeffizienten, so läßt sich seine spezifische Wärme für jede beliebige Richtung berechnen. Es ist je nach der Wahl der unabhängigen Veränderlichen

$$\left.\begin{aligned} c &= c_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{\partial v}{\partial T} \\ c &= c_p - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{\partial p}{\partial T} \\ c &= c_v + \frac{c_p - c_v}{1 - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{\partial p}{\partial v}}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Hiebei ist für $\frac{\partial v}{\partial T}$, $\frac{\partial p}{\partial T}$ bzw. $\frac{\partial p}{\partial v}$ derjenige Wert einzusetzen, der für die Richtung gilt, in der die spezifische Wärme zu berechnen ist.

Auf der Linie gleichbleibender innerer Energie wird die ganze zugeführte Wärmemenge in Arbeit verwandelt. Bezeichnen wir also mit c_u die spezifische Wärme längs einer solchen Linie, so ist $c_u dT = p\, dv$, woraus sich ihre Richtungstangente in der Tv-Fläche zu $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = \frac{p}{c_u}$ ergibt. Durch Einsetzen in die erste der drei Gleichungen erhält man

$$c_u = \frac{c_v}{1 - \frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}. \tag{2}$$

Führt man diesen Wert für c ein, so ergeben sich die Differentialgleichungen der Linie konstanter Energie umgekehrt durch Auflösung der drei Gleichungen nach den die Richtung bestimmenden Differentialquotienten. Man findet unter Zuhilfenahme der Beziehungen

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \text{ und } c_p - c_v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

das folgende Gleichungstripel:

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u &= \frac{p}{c_v}\left[1 - \frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] \\
\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_u &= \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v - \frac{T}{p}}{1 - \frac{c_p}{p}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p} \\
\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_u &= \left[\frac{c_p}{c_v} - \frac{p}{c_v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T .
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Der erste Ausdruck ist die bekannte Gleichung des differentiellen Joule-Effektes in der Tv-Fläche.

Für $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}$, also für einen Stoff, dessen Zustandsgleichung die Form $p\,\varphi(v) = R\,T$ besitzt, werden $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u$ und $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_u$ gleich Null. Aus $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p\,\varphi'(v)}$ und $c_p - c_v = \frac{R}{\varphi'(v)}$ ergibt sich weiters $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_u = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$. Die Linien gleicher Energie werden also in diesem Falle zu Isothermen; die Energie ist eine reine Temperaturfunktion.

Führt man nach der bekannten Formel $\pi + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ den theoretischen Kohäsionsdruck π ein, so wird schließlich allgemein

$$c_u = -\frac{p}{\pi}\,c_v.$$

Die spezifische Wärme ist somit auf der Linie konstanter Energie stets negativ.

Behandeln wir auf gleiche Weise die Linie konstanten Wärmeinhaltes $i = u + p\,v = \text{const.}$ Bezeichnet man mit c_i die spezifische Wärme längs einer solchen Linie, so gilt wegen $dq = di - v\,dp$ auch $c_i\,dT = -v\,dp$ und für die Richtungstangente in der Tp-Fläche $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = -\frac{v}{c_i}$. Durch Einsetzen in die zweite Gleichung des Tripels (1) ergibt sich

$$c_i = \frac{c_p}{1 - \frac{T}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \quad (4)$$

und für die Differentialgleichungen der Linie gleichen Wärmeinhaltes durch Auflösung der Gleichungen (1) nach den Differentialquotienten:

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_i &= \frac{\frac{v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - 1}{1 + \frac{1}{\varkappa - 1}\,\frac{T}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \cdot \frac{T}{v} \\
\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i &= \frac{v}{c_p}\left[\frac{T}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - 1\right] \\
\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_i &= \frac{\varkappa}{1 + (\varkappa - 1)\frac{v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T.
\end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Hierin bedeutet $\varkappa$ das Verhältnis c_p/c_v. Die zweite Gleichung ist die des differentiellen Joule-Kelvin-Effektes in der Tp-Fläche (Drosselgleichung).

Für $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}$, also für einen Stoff, dessen Zustandsgleichung $\psi(p).v = RT$ lautet, werden die Linien gleichen Wärmeinhaltes zu Isothermen. Es ist für einen solchen Stoff der Wärmeinhalt eine reine Temperaturfunktion, was natürlich auch auf anderem Wege gezeigt werden kann. Für $\varphi(v) = v$ und $\psi(p) = p$, also für das ideale Gas, werden die Gleichungen (3) und (5) gleichzeitig zu Isothermen.

Setzt man $v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \omega$, so wird

$$c_i = \frac{v}{\omega}\,c_p.$$

Da für eine Zustandsgleichung von der Form $\psi(p)(v - b) = RT$ sich $\omega = b$ ergibt, wird man in ω eine Art von Kovolumen erblicken können, das für den Inversionspunkt, wo $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}$ ist und die Linie konstanten Wärmeinhaltes dieselbe Richtungstangente hat wie die Isotherme, den Wert Null annimmt. Für tiefere Temperaturen hat ω in Übereinstimmung mit der von Tumlirz für ungesättigten Dampf aufgestellten Gleichung negative Werte. Die spezifische Wärme auf der Linie konstanten Wärmeinhaltes wechselt also bei der Inversionstemperatur ihr Vorzeichen und hat dort den Wert $\pm\infty$.

Man kann das Verhalten der spezifischen Wärme auf beiden Linien am besten überblicken, wenn man ein Verfahren anwendet, das unseres Wissens von Voigt[1] herrührt. Trägt man in der vp-Fläche von einem bestimmten Ausgangspunkt A aus die spezifische Wärme als Strecke auf der zugehörigen Richtung auf, so erfüllen die Endpunkte eine Kurve vierten Grades, die durch

[1] Thermodynamik, Bd. I, S. 114.

den Ausgangspunkt geht und dort die Adiabatenrichtung PQ vom Neigungswinkel $\operatorname{tg} \alpha = \varkappa \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ tangiert und die Koordinatenrichtungen in den Entfernungen $AC = c_p$ und $AB = c_v$ schneidet. Tragen wir noch die Richtung der durch A gehenden Isotherme NM ein, so umschließt der Winkel NAP alle Richtungen, in denen von dem gewählten Ausgangspunkt aus die Temperatur zunimmt, während zugleich die spezifische Wärme des Körpers negative Werte hat. In diesem Winkel liegt also auch stets die Richtung der Linie gleichbleibender Energie. Ist $\pi = \infty$, so wird sie zur Adiabate; ist $\pi = 0$, so wird sie zur Isotherme.

Auf der Adiabate erhöht sich bei Kompression die innere Energie um den Betrag der zugeführten Arbeit. Auf der Isotherme wird mehr Wärme entzogen, als die zugeführte Arbeit ausmacht; um die Differenz beider Größen vermindert sich die innere

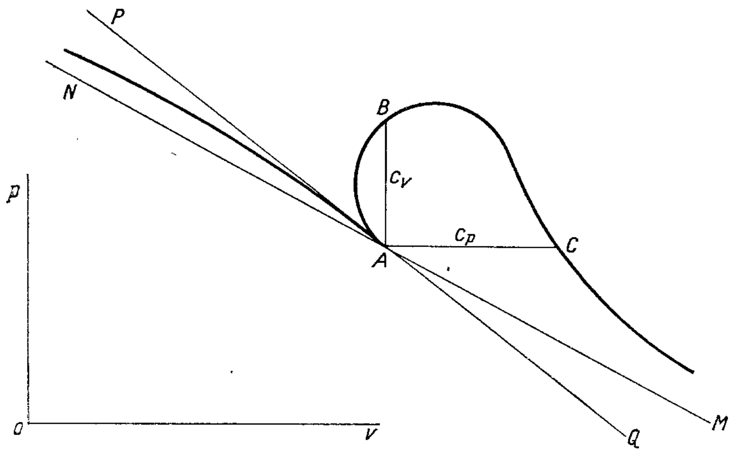

Fig. 1.

Energie. Zwischen Adiabate und Isotherme liegt die Linie konstanter Energie, auf welcher Wärme und Arbeit sich gerade kompensieren. Daß auf ihr die spez. Wärme negativ ist, rührt davon her, daß ein Teil der beim Zusammendrücken erzeugten Kompressionswärme abgegeben werden muß, da sonst die innere Energie ansteigen würde wie auf der Adiabate. Sie darf aber auch nicht ganz abgegeben werden, da sonst, wie auf der Isotherme, überhaupt keine Temperatursteigerung eintreten und die innere Energie sinken würde.

Auf der Linie konstanten Wärmeinhaltes fällt die Richtung, in der die Temperatur wächst, nur dann in den Winkel NAP, ist also die spezifische Wärme negativ, wenn $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p > \frac{v}{T}$ ist; im entgegengesetzten Fall ist die spezifische Wärme positiv und fällt die Richtung in den Winkel MAC. Auf der Linie konstanten

Wärmeinhaltes nimmt also die Temperatur, vom Inversionspunkte ausgehend, nach beiden Seiten zu; nach rechts unter Wärmezufuhr, nach links unter Wärmeentzug. Im Inversionspunkte selbst ist sie ein Minimum. Die Kurve berührt dort die betreffende Isotherme, während sie von den höher gelegenen zweimal geschnitten wird.

Betrachten wir zwei zwischen denselben Linien gleicher Energie verlaufende Kreisprozesse, von denen der eine (Prozeß 1, Fläche $ABCD$) durch Isochoren, der andere (Prozeß 2, Fläche $ABC'D'$) durch Adiabaten begrenzt wird. Aus der Bemerkung, daß bei konstant bleibender Energie die zugeführte Wärmemenge restlos in Arbeit umgesetzt wird, folgt, daß auf den Isochoren BC und DA gleiche Wärmebeträge ab- und zufließen

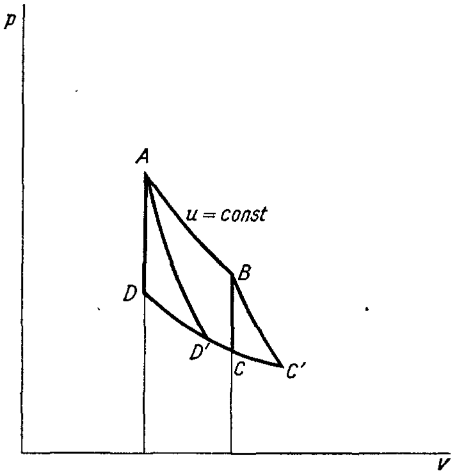

Fig. 2.

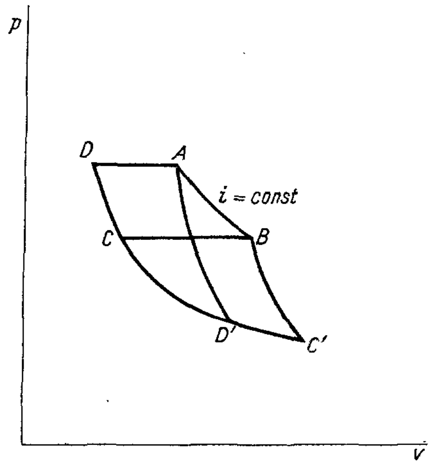

Fig. 3.

müssen. In der Tat entsprechen diese Wärmebeträge der Energiedifferenz, die zwischen A und D ebenso groß ist, wie zwischen B und C. Hingegen werden die in beiden Prozessen umrandeten Flächen, also auch die längs CD und längs $C'D'$ abgegebenen Wärmemengen im allgemeinen verschieden groß sein. Nur für den Fall, daß die Zustandsgleichung des die Kreisprozesse beschreibenden Körpers die Form $p\varphi(v) = RT$ hat, also die Linien konstanter Energie zugleich Isothermen sind und der Wärmeaustausch auf den Isochoren zwischen gleichen Temperaturen erfolgt, werden sie einander gleich. Um das zu erkennen, denken wir uns den Prozeß 1 von A ausgehend nach rechts durchlaufen und daran anschließend den Prozeß 2 nach links. In bekannter Weise schließt man aus dem Satz von der Unmöglichkeit einer mit nur einem Wärmebehälter arbeitenden periodisch funktionierenden Maschine auf die Gleichheit beider Wärmemengen und der umrandeten Flächen.

Betrachten wir anderseits zwei zwischen denselben Linien gleichen Wärmeinhaltes verlaufende Kreisprozesse, deren einer von Isobaren, der andere von Adiabaten begrenzt wird. Da auf der Isobare $dq = di$ ist, so sind hier die auf den beiden Isobaren ausgetauschten Wärmemengen gleich. Hingegen sind die längs CD und längs $C'D'$ abgegebenen Wärmemengen im allgemeinen ungleich. Gleich werden sie nur für den Fall einer Zustandsgleichung $\psi(p)v = RT$, wo die Linien gleichen Wärmeinhaltes sich in Isothermen verwandeln. Da sind dann auch beide Flächen gleich.

Für das ideale Gas sind beide Bedingungen gleichzeitig erfüllt.