6. Specifische Wärme; Zustandsänderungen der Gase.

Die Temperatur eines Körpers, also auch eines Gases, kann man erhöhen, indem man dem Körper, etwa mittels einer Heizung, Wärme zuführt. Die Menge der Wärme wird gemessen nach Wärmeeinheiten. Unter einer **Wärmeeinheit** (WE) versteht man diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Temperatur von 1 kg Wasser von 0^0 C. auf 1^0 C. zu erhöhen. Die nach diesen Wärmeeinheiten gemessene Wärmemenge wird mit Q (bedeutet Quantum) bezeichnet.

Die Anzahl der Wärmeeinheiten, welche man einem Kilogramm irgend eines Stoffes mittheilen muss, um dessen Temperatur um 1^0 C. zu erhöhen, heisst die **specifische Wärme** oder die **Wärmekapacität** dieses Stoffes.

Die specifische Wärme eines Gases zeigt sich verschieden, je nachdem das Gas bei der Wärmezuführung

1. in einem Gefässe von unveränderlichem Rauminhalte festgehalten wird, oder aber

2. sich unter einem unveränderlichen Drucke p (etwa dem eines belasteten, reibungslosen Kolbens) auszudehnen vermag.

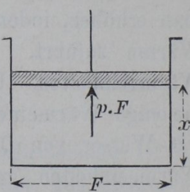
Die specifische Wärme für unveränderliches specifisches Volumen v, also auch unveränderliche Dichte $\gamma = 1 : v$, werde mit c, diejenige für unveränderlichen Druck mit c_1 bezeichnet. Beide sind für ein bestimmtes Gas feste Werthe, unabhängig von der Temperatur.

Die Ermittelung der Grössen c und c_1 für ein bestimmtes Gas durch Versuche hat nun ergeben, dass stets $c_1 > c$ ist. So ist z. B. für atmosphärische Luft $c = 0{,}1684$; $c_1 = 0{,}2375$. Man erklärt diese Erscheinung daraus, dass bei der Temperaturerhöhung unter gleichzeitiger Ausdehnung des Gases, etwa unter Verschiebung eines das Gas abschliessenden, belasteten Kolbens, von dem Gase auf diesen Kolben eine mechanische Arbeit übertragen wird, dass diese Ausdehnungs-Arbeit einen Theil der zugeführten Wärmemenge erfordert, während der noch verbleibende Rest der zugeführten Wärmemenge zur Erhöhung der Temperatur, d. h. zur Vermehrung des inneren Arbeitsvermögens des Gases verwendet wird.

Befindet sich 1 kg Gas in einem Cylinder (Fig. 343) vom Querschnitt F und nimmt in diesem eine Länge x des Raumes ein, so ist

$$v = F \cdot x.$$

Fig. 343.



Das Gas übt auf den Kolben eine Kraft $p \cdot F$ aus. Bei einer Verschiebung des Kolbens um dx nach aussen überträgt das Gas eine Arbeit an den Kolben

$$d\mathfrak{A} = p \cdot F \cdot dx,$$

oder, weil $F \cdot dx = dv$:

1) $$d\mathfrak{A} = p \cdot dv.$$

Dies ist die Ausdehnungsarbeit bei einer unendlich kleinen Vergrösserung des specifischen Volumens. Zwischen dieser Arbeit und der auf sie verwendeten Wärmemenge dQ besteht nach den Lehren der Physik ein festes Verhältnis. Überhaupt sind Wärme und Arbeit gleichwerthig. Mag Wärme Q in Arbeit $\mathfrak{A}$ umgewandelt werden, wie bei der Dampfmaschine, der Heissluft- und Gaskraftmaschine, oder mag äusseres Arbeitsvermögen $\mathfrak{A}$ in Wärme Q übergehen, wie z. B. bei der Reibung (1. Theil, S. 265) oder beim Stosse (s. S. 132), — immer besteht zwischen beiden ein festes Verhältnis, es ist

2) $$Q = A \cdot \mathfrak{A}.$$

Der Festwerth A heisst der Wärmewerth der Arbeitseinheit, d. h. die Anzahl der Wärmeeinheiten, die durch 1 mkg erzeugt werden können, der reciproke Werth $1 : A$ heisst der Arbeitswerth der Wärmeeinheit, d. i. die Anzahl der Meterkilogramme, die einer Wärmeeinheit gleichwerthig sind. Messungen der verschiedensten Art haben auf die Zahl

3) $$\frac{1}{A} = 424^{\text{mkg}}; \quad A = \frac{1}{424} WE \text{ geführt.}$$

Der Wärmezustand oder innere Zustand eines Theilchens eines Körpers, insbesondere eines Gases, ist bedingt durch seine Temperatur T, seinem Druck p und sein specifisches Volumen v, von denen aber zwei die dritte bestimmen, weil zwischen ihnen eine feste Beziehung, die Zustandsgleichung $T = f(p, v)$ besteht, welche für Gase nach S. 210 die einfache Form

4) $$T = \frac{p \cdot v}{R}$$

hat, worin T die sog. absolute Temperatur $= 273 + t$ bedeutet. R ist für jedes Gas ein besonderer Festwerth, für atmosphärische Luft $= 29{,}27$. Weil $R = \frac{p \cdot v}{T}$, so ist, wenn man verschiedene Gase auf gleiche Temperatur, z. B. den Gefrierpunkt $t_0 = 0$, $T_0 = 273$, und auf gleichen Druck, z. B. den Atmosphärendruck p_0 bringt, R verhältnisgleich mit dem für diesen Zustand gültigen specifischen Volumen v_0, oder umgekehrt verhältnisgleich mit der Dichte γ_0 der verschiedenen Gase. So ist für Wasserstoff, dessen Dichte bei dem Atmosphärendruck von 760 mm Quecksilbersäule und der Temperatur des Gefrierpunktes $\gamma_0 = 0{,}089\,57$ beträgt, die Grösse

$$R = \frac{29{,}27 \cdot 1{,}2932}{0{,}089\,57} = 422{,}6\,.$$

Nach dem Vorstehenden, besonders nach Gl. 4, bestimmen p und v schon den Wärmezustand eines Gastheilchens vollständig. Es soll nun die Wärmemenge berechnet werden, die man einem Kilogramm Gas von überall gleichem Wärmezustande zuführen muss, damit das Gas eine unendlich kleine Zustandsänderung erfahre.

In Gleichung 4 erscheint T als Funktion zweier Veränderlichen p und v. Die theilweisen Differentiale von T sind

$$5) \qquad \frac{\delta T}{\delta p}\, dp = \frac{v}{R}\, dp; \quad \frac{\delta T}{\delta v}\, dv = \frac{p}{R}\, dv\,.$$

Die vollständige Differential von T bei gleichzeitiger Änderung von p und v ist

$$6) \qquad dT = \frac{v}{R}\, dp + \frac{p}{R}\, dv\,.$$

In Figur 344 ist eine unendlich kleine aber totale Zustandsänderung angedeutet, welche durch Zuführung der Wärmemenge dQ

Fig. 344.

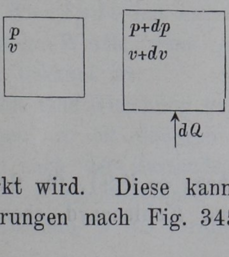
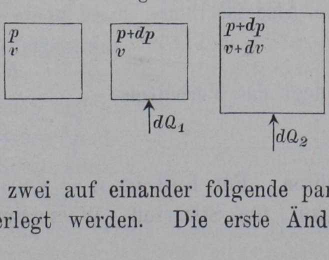


Fig. 345.



bewirkt wird. Diese kann in zwei auf einander folgende partielle Änderungen nach Fig. 345 zerlegt werden. Die erste Änderung bei gleichbleibendem v erfordere die Wärmemenge dQ_1; bei dieser ändert sich T nur partiell nach p um

$$\frac{\delta T}{\delta p} dp = \frac{v}{R} dp,$$

wobei die specifische Wärme c in Frage kommt; und es ist nach der Bedeutung von c

$$dQ_1 = c \frac{\delta T}{\delta p} dp = \frac{cv}{R} dp.$$

Die zweite Änderung bei nun gleichbleibendem $p + dp$ erfordere die Wärmemenge dQ_2; für diese gilt offenbar

$$dQ_2 = c_1 \frac{\delta T}{\delta v} dv = c_1 \frac{p}{R} dv.$$

Die ganze erforderliche Wärmemenge ist dann

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 \quad \text{oder}$$

7) $$dQ = \frac{cv}{R} dp + c_1 \frac{p}{R} dv.$$

Da nach Gl. 6 $$\frac{v}{R} dp = dT - \frac{p}{R} dv,$$

so kann man Gl. 7 auch schreiben:

8) $$dQ = c \cdot dT + (c_1 - c) \frac{p}{R} dv.$$

Hierin bedeutet $c \cdot dT$ diejenige Wärmemenge, welche zur Erhöhung der Temperatur verwendet wird, während $(c_1 - c)\frac{p}{R} dv$ diejenige Wärmemenge bezeichnet, die zur Ausdehnungs-Arbeit $d\mathfrak{A} = p\,dv$ nöthig ist. Hiernach ergiebt sich $\frac{c_1 - c}{R}$ als diejenige Grösse A (Gl. 2, S. 334), mit der die Arbeit $p \cdot dv$ zu multipliciren ist, um die entsprechende, d. h. gleichwerthige Wärmemenge zu liefern. Also ist

9) $$A = \frac{c_1 - c}{R}.$$

Man pflegt das Verhältnis

10) $$\frac{c_1}{c} = n$$

einzuführen. Für Luft ist $n = 1{,}405$ (nahezu $= \sqrt{2}$), für Sauerstoff 1,40, für Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd ebenfalls

$= 1{,}405$, d. h. für diejenigen Gase, die unter gewöhnlichen Umständen weit von dem Flüssigkeitszustande entfernt sind, ist ziemlich übereinstimmend $n = 1{,}41$ zu setzen, so dass

11) $$A = \frac{c(n-1)}{R} \text{ wird.}$$

Für Luft kann man $c_1 = 0{,}2375$ annehmen; daraus folgt mit $n = 1{,}41$ und $R = 29{,}27$:

$$c = 0{,}1684; \quad A = \frac{1}{424}.$$

Gl. 8 kann auch geschrieben werden:

12) $$dQ = c \cdot dT + A \cdot p \cdot dv = c \cdot dT + A \cdot d\mathfrak{A}.$$

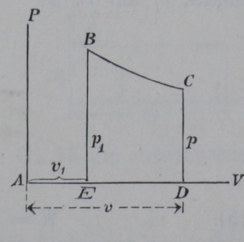
Hat nun ein Gas zu Anfang den Druck p_1, den Einheitsraum v_1, die absolute Temperatur T_1 und gehen diese Werthe auf irgend eine Weise über in p_2, v_2 und T_2, so ist dazu eine Wärmezuführung

13) $$Q = c(T_2 - T_1) + A\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = c(T_2 - T_1) + A \cdot \mathfrak{A}$$

erforderlich. Sind die Temperaturen zu Anfang und zu Ende gleich, so entspricht die zuzuführende Wärme Q genau der geleisteten Ausdehnungs-Arbeit $\mathfrak{A}$, d. h. man erhält in diesem Falle Q in Wärmeeinheiten, indem man die Arbeit $\mathfrak{A}$ in Meterkilogrammen durch 424 theilt.

Die während einer Zustandsänderung, d. h. einer Änderung der Grössen p und v von dem Gase geleistete Ausdehnungs-Arbeit $\mathfrak{A}$ und die zuzuführende Wärmemenge Q hängen aber nicht nur von den Anfangs- und Endwerthen der Grössen p und v ab, sondern werden noch im Besonderen durch die Art bedingt, in welcher die gleichzeitige Änderung von p und v vor sich geht, denn $\mathfrak{A} = \int p\,dv$ hat nur dann einen bestimmten Werth, wenn p als Funktion von v bekannt ist.

Fig. 346.



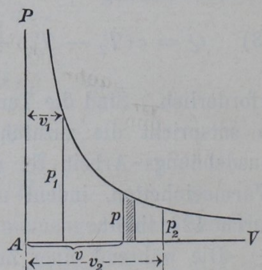
Ist eine Gleichung zwischen p und v gegeben, so ist dadurch p auf v und somit nach der Zustandsgleichung auch T auf v zurückgeführt. Trägt man v als Abscisse, p als Ordinate auf, so erhält man als Darstellung der Zustandsänderung die sog. Zustandskurve (Fig. 346). Die Arbeit $\mathfrak{A} = \int p\,dv$ wird dann gemessen durch die Fläche $BCDE$ der Zustandskurve.

Zustandsänderung bei gleichbleibender Temperatur (isothermische Zustandsänderung). Wird der Vorgang so geregelt, dass bei veränderlichem v die Temperatur T unverändert $= T_1$ bleibt, so wird, weil anfänglich $T_1 = \frac{p_1 v_1}{R}$ war und später $T_1 = \frac{p v}{R}$ ist,

$$14) \qquad \boldsymbol{p \cdot v = p_1 \cdot v_1}\,.$$

Dies ist die Gleichung einer gleichseitigen Hyperbel, bezogen auf die Asymptoten. Diese Zustandskurve ist die Darstellung des Boyle-Mariotte'schen Satzes, der ja (S. 202) für gleichbleibende Temperatur gilt. Jedem Punkte p_1, v_1 der Ebene APV entspricht ein bestimmter Werth $p_1 v_1 = R T_1$, eine bestimmte Hyperbel, eine bestimmte Zustandsänderung bei einer Temperatur T_1 (Fig. 347).

Fig. 347.



Trägt man behufs Darstellung der Zustandsgleichung $p \cdot v = RT$ die Grössen T lothrecht auf, während die Achsen AV und AP in einer wagerechten Ebene liegen, so erhält man die durch den Festwerth R bestimmte Zustandsfläche des Gases; ein wagerechter Schnitt in der Höhe T_1 liefert dann die isothermische Zustandskurve.

Die Ausdehnungsarbeit für 1 kg des Gases von dem Rauminhalte v_1 auf v_2 ist

$$\mathfrak{A} = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv \quad \text{oder mit}$$

$$p = \frac{p_1 \cdot v_1}{v}:$$

$$15) \qquad \mathfrak{A} = p_1 \cdot v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = p_1 v_1\, \mathrm{l}\left(\frac{v_2}{v_1}\right),$$

wofür man auch schreiben kann

$$16)\qquad \mathfrak{A} = p_1 v_1 \mathfrak{l}\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = p_2 v_2 \mathfrak{l}\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = R T_1 \mathfrak{l}\left(\frac{v_2}{v_1}\right).$$

Diese Zustandsänderung mit gleichbleibendem $T = T_1$ wird nur dann erfolgen, wenn für jede unendlich kleine Ausdehnung dv dem Gase die der Arbeit $p\,dv$ entsprechende Wärmemenge $dQ = A \cdot d\mathfrak{A}$ zugeführt wird (nach Gl. 12 mit $dT = 0$). Aus der Figur 347 ist ersichtlich, dass bei gleichmässiger Änderung von v die Wärmezuführung zu Anfang stärker sein muss als später.

Bei einer Zusammendrückung von v_2 auf v_1 muss die Arbeit $\mathfrak{A}$ als Verdichtungsarbeit von aussen auf das Gas übertragen werden, es ist die Arbeit $\mathfrak{A}$, welche der Gasdruck auf den Kolben überträgt, und somit auch Q, negativ, d. h. es muss dem Gase die Wärmemenge Q entzogen werden (etwa durch Kühlwasser).

Beispiel: Ein Kilogramm Luft habe die Temperatur $t_1 = 10^0$ mit $T_1 = 283^0$, den Druck $p_1 = 50\,000$ kg/qm $= 5$ at, also den Rauminhalt $v_1 = R\,T_1 : p_1 = 0{,}16\,567$ cbm. Bei der Ausdehnung auf $v_2 = 5\,v_1$, wobei unter Gleicherhaltung der Temperatur $T = T_1$ der Druck auf $^1/_5\,p_1$ abnimmt, wird von dem Gase die Arbeit

$$\mathfrak{A} = 50\,000 \cdot 0{,}16\,567\,\mathfrak{l}\,(5) = 13\,323 \text{ mkg}$$

geleistet, d. h. eigentlich nur übertragen, denn geliefert wird die Arbeit aus der zuzuführenden Wärme

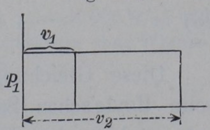
$$Q = \frac{13\,323}{424} = 31{,}42\ WE.$$

Presst man das Gas wieder zusammen und entzieht fortwährend so viel Wärme, dass die absolute Temperatur stets 283^0 verbleibt, so muss man obige 13 323 mkg Arbeit aufwenden, die aber in Form von 31,42 WE an das etwaige Kühlwasser übergeht.

Zustandsänderung bei gleichbleibendem Druck. Bei gleichbleibendem $p = p_1$ wird die Zustandskurve eine der v-Achse parallele Gerade (Fig. 348), daher

$$17)\qquad \mathfrak{A} = p_1 (v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1).$$

Fig. 348.



Die Temperaturänderung folgt der Gleichung

$$18)\qquad \frac{T}{T_1} = \frac{v}{v_1}$$

(Satz von Gay-Lussac, S. 208). Es ist nach Gl. 13 die zuzuführende Wärmemenge

$$Q = c\,T_1\left(\frac{v_2}{v_1} - 1\right) + A p_1 (v_2 - v_1) = (v_2 - v_1) p_1 \left(\frac{c}{R} + A\right).$$

Dies wird wegen $A = \frac{c_1 - c}{R}$ (Gl. 9):

19) $$Q = (v_2 - v_1) p_1 \frac{c_1}{R} \quad \text{oder auch}$$

20) $$Q = c_1 (T_2 - T_1),$$

wie nach der Bedeutung von c_1 selbstverständlich ist.

Die Zustandsänderung bei gleichbleibendem Raume wird selbstverständlich durch eine zur p-Achse parallele Gerade dargestellt. Es ist

21) $$\frac{T}{T_1} = \frac{p}{p_1}; \quad \mathfrak{A} = 0 \text{ und nach Gl. 13}$$

22) $$Q = c(T_2 - T_1) = \frac{c v_1}{R}(p_2 - p_1);$$

wie der Bedeutung von c entspricht.

Zustandsänderung ohne Zuführung oder Entziehung von Wärme. Denkt man sich das Gas in einem Behälter, etwa einem Cylinder mit beweglichem Kolben befindlich, dessen Wandungen für Wärme undurchlässig sind, und den Kolben nach aussen verschoben, so ändert sich unmittelbar v und als Folge davon p und T. Dieser Vorgang heisst nach dem schottischen Ingenieur und Professor Rankine (geb. 1820 zu Edinburg, gest. 1872 zu Glasgow) **adiabatische** Zustandsänderung (von ἀδιάβατος = undurchdringlich). Die Bedingung für diese Zustandsänderung ist, dass die zugeführte Wärmemenge für jedes Zeittheilchen Null sei, d. h. nach Gl. 7 und 10

$$0 = \frac{c v}{R} dp + c_1 \frac{p}{R} dv. \text{ Daraus wird}$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{c_1}{c} \frac{dv}{v} = -n \frac{dv}{v} \quad \text{und}$$

23) $$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^n.$$

Diese Gleichung heisst der Poisson'sche Satz. Während beim Boyle'schen Satze der Exponent der rechten Seite = 1 ist, hat er hier den Werth $n = 1{,}41$. Da nun $p_1 v_1 = R T_1$ und $pv = RT$, also $\frac{p}{p_1} = \frac{T}{T_1} \frac{v_1}{v}$, so wird für die Temperaturänderung

24) $$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{n-1} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}.$$

Gl. 13 giebt mit $Q = 0$:

25) $$\mathfrak{A} = \frac{c}{A}(T_1 - T_2).$$

Für $v_2 > v_1$ ist $p_2 < p_1$ und $T_2 < T_1$, es erfolgt eine Temperaturabnahme; die Ausdehnungsarbeit wird hier auf Kosten des inneren Arbeitsvermögens, d. h. der Temperatur, verrichtet. Bei der Zusammendrückung auf einen kleineren Raum erfolgt eine Erhöhung des Druckes sowie der Temperatur. Die von aussen zur Zusammendrückung aufgewandte Arbeit setzt sich vollständig in inneres Arbeitsvermögen, Erhöhung der Temperatur, um.

Die Bedingungen für eine adiabatische Zustandsänderung sind annähernd erfüllt, wenn ohne besondere Vorkehrungen eine Raumänderung schnell erfolgt. Dann ist keine Zeit zur Wärmemittheilung, und das Gas ist bei Leistung einer Arbeit auf sein eigenes Arbeitsvermögen, d. h. seine eigene Wärme angewiesen, muss andererseits eine empfangene äussere Arbeit in Wärme umsetzen. Geht eine Zustandsänderung aber in einem nicht besonders geschützten dünnwandigen Metallgefässe sehr langsam vor sich, so kann man annehmen, das eingeschlossene Gas habe stets annähernd die Temperatur der äusseren Luft. Diese bewirkt dann die erforderliche Zuführung oder Entziehung von Wärmemenge.

Beispiel 1: Ein Kilogramm Luft habe die Temperatur $t_1 = 10^0$, $T_1 = 283^0$, den Druck $p_1 = 50\,000$ kg/qm, also den Rauminhalt $v_1 = 0{,}16567$ cbm. Bei einer adiabatischen Ausdehnung auf $v_2 = 3\,v_1$ vermindert sich der Druck auf $p_2 = p_1 \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^{1,41} = 0{,}2125\,p_1 = 10\,623$ kg/qm, die Temperatur auf $T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^{0,41}$ $= 0{,}6373\,T_1 = 180^0$, entsprechend $t_2 = -93^0$. Es entsteht also eine überraschend grosse Abkühlung um 103^0 C. Die Ausdehnungsarbeit beträgt (Gl. 25)

$$\mathfrak{A} = 0{,}1684 \cdot 424 \cdot 103 = 7354 \text{ mkg}.$$

Beispiel 2: Hatte 1 kg Luft anfänglich den Druck $p_1 = 10\,000$ kg/qm und die Temperatur $t_1 = 15^0$, $T_1 = 288^0$ und wird diese Luftmenge ohne Wärmeentziehung auf $^1/_5$ ihres Rauminhalts verdichtet, so wird

$$\frac{p_2}{p_1} = 5^{1,41} = 9{,}67 \quad \text{mit} \quad p_2 = 96\,700\,,$$
$$\frac{T_2}{T_1} = 5^{0,41} = 1{,}93 \quad \text{mit} \quad T_2 = 557^0\,,$$

$t_2 = 284^0$. (Zinn kommt schon bei 230^0 zum Schmelzen, Blei erst bei 330^0.)

Die Zusammendrückungsarbeit ergiebt sich zu

$$\mathfrak{A} = 0{,}1684 \cdot 424 \cdot 269 = 19\,207 \text{ mkg}.$$