

mit 24 angebundenen Schöpfen!!



3

Herrn Geheimrath Prof. Dr. Zeuner
Ergebenst
d. Verf.

Das Wärmediagramm (Entropie-Temperatur-Diagramm).

Von R. Mollier,

Privatdocent an der technischen Hochschule in München.

Die Methode, in der Thermodynamik die Zustände eines Körpers durch Entropie (Wärmegewicht) und absolute Temperatur als rechtwinklige Koordinaten geometrisch darzustellen, erschien in der Litteratur zum ersten Male vor 20 Jahren in einer Abhandlung von Belpaire (Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 1872), doch beschränkt sich Belpaire darauf, den Carnot'schen Prozeß darzustellen. Nur kurze Zeit später (April 1873) erschien in den „Transactions of the Connecticut Academy“ ein Aufsatz von W. Gibbs (On graphical methods in the Thermodynamics of Fluids).*) In dieser Arbeit ist dem Entropie-Temperaturdiagramm ein eigenes Kapitel gewidmet und darin sind mit vollster Klarheit die allgemeinen Eigenschaften des Diagramms entwickelt und dessen große Verwendbarkeit auch für technische Zwecke betont. Die erste ausführliche Anwendung im Dienste eines speziellen technischen Problems fand das Wärmediagramm in der Abhandlung von K. Linde, Theorie der Kälteerzeugungsmaschinen (Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes, 1875). Zwei weitere Abhandlungen, welche das Wärmediagramm verwenden, erschienen in der Zeitschr. d. Ver. d. Ing. nämlich: Schröter, „Ueber Anwendung von Regeneratoren bei Heißluftmaschinen (1883) und Herrmann, Zur graphischen Behandlung der mechanischen Wärmetheorie (1884). In England war Macfarlane Gray der erste, der die Methode unter dem Namen „Theta-Phi-Diagramm“ anwandte**) und zwar im Zusammenhange mit seiner „Ether-Pressure-Theory“ zur Darstellung gewisser idealer Kurven, doch macht er auch kurz auf die praktische Verwendbarkeit des Diagramms aufmerksam, worauf dann Willans und Cotterill (The Steam-Engine, 2. Aufl.) dasselbe in diesem Sinne weiter verwertheten.

Bei weitem ausführlicher als alle bisher genannten Schriften beschäftigt sich mit dem Gegenstande Zeuner's „Technische Thermodynamik“, indem hier das Wärmediagramm fast durchgehends parallel mit dem Indikatordiagramm zur Darstellung all-

*) Diese nebst zwei anderen Abhandlungen ist neuestens unter dem Titel: „Thermodynamische Studien von W. Gibbs“, in deutscher Uebersetzung von Ostwald erschienen.

**) Zuerst 1880 in einem Vortrage vor der „Inst. of Naval Arch.“, dann 1889: „The Ether-Pressure Theory of Thermodynamics applied to Steam“ ebendasselbst, und im selben Jahre: „The Rationalization of Regnault's Experiments on Steam“, Inst. of Mech. Eng.

gemeiner und technischer Probleme verwendet ist, und so bildete denn auch das Studium dieses Werkes, neben dem der früher genannten Schrift von Gibbs die hauptsächlichste Grundlage zu der folgenden Arbeit.

Das Ziel dieser Arbeit ist, in Kreisen der wissenschaftlichen Technik zur Verbreitung einer Darstellungsmethode beizutragen, welche noch immer nicht voll geschätzt ist, obwohl sie eine Reihe der wichtigsten thermodynamischen Gesetze mit unübertroffener Klarheit zur Anschauung bringt. Die Form der Monographie gestattete mir, in mancher Richtung andere Wege einzuschlagen und weiter zu gehen, als in den vorerwähnten Schriften; in denen allen das Wärmediagramm nicht der leitende Gegenstand ist. So habe ich z. B. das Diagramm nicht von vorn herein angenommen, sondern versucht, es aus allgemeiner Form geometrisch herzuleiten. Um die Selbständigkeit der Methode zu zeigen, habe ich einige bekannte analytische Beziehungen direkt aus dem Diagramm abgeleitet, und um es an zahlreichen Beispielen vor Augen führen zu können, habe ich es zur Darstellung der Regnault'schen Versuchsergebnisse über gesättigte Dämpfe verwendet.

Allgemeine Darstellung von Zuständen eines Körpers durch Punkte einer Ebene.

Der Zustand eines homogenen Körpers, im Sinne der Thermodynamik, ist durch zwei unabhängige Veränderliche (Druck, spezifisches Volumen, Temperatur etc.) bestimmt; wir können daher alle Zustände, deren der Körper fähig ist, darstellen durch alle Punkte einer Ebene, wenn wir jedem Zustand des Körpers einen Punkt der Ebene in der Weise zuordnen, daß unmittelbar auf einander folgenden Zuständen unendlich benachbarte Punkte entsprechen.

Verbinden wir alle solchen „Zustandspunkte“ in unserer Ebene, in welchen das Volumen (v) des Körpers den gleichen Werth hat, so erhalten wir eine Schaar von „Linien konstanten Volumens“, welche die Ebene durchqueren, und deren jede einem bestimmten numerischen Werthe von v entspricht; nach dem genannten Prinzip, daß jeder Punkt der Ebene nur einen Zustand des Körpers darstellt, können sich solche Linien weder schneiden noch berühren. Aehnliche Kurvenschaaren ergeben sich durch die Verbindung der Zustandspunkte gleichen Druckes (p) oder gleicher Temperatur (t): Kurven konstanten Druckes und Isothermen ($p = \text{konst.}; t = \text{konst.}$).

Ändert sich der Zustand eines Körpers in einer beliebigen, aber kontinuierlichen (umkehrbaren) Weise, so wird der Zustandspunkt in unserer Darstellungsebene eine Kurve („Zustandskurve“) beschreiben; die Richtung, in welcher diese Zustandskurve durchlaufen wird, und ihre relative Lage zu den Kurven gleichen Volumens und Druckes und zu den Isothermen giebt uns vollständigen Aufschluß über die Änderung von Volumen, Druck und Temperatur des Körpers während der Zustandsänderung.

Mit einer Zustandsänderung ist im Allgemeinen eine Abgabe oder Aufnahme von Arbeit und Wärme (L, Q) seitens des Körpers verbunden, und es ist wichtig, auch über diese Größen durch das Diagramm Aufschluß zu erhalten. Da bei gleichbleiben-

dem Volumen Arbeit weder geleistet noch aufgenommen wird ($dL=0$), so giebt schon die relative Lage der Zustandskurve zu den Kurven gleichen Volumens einen Anhalt über die Veränderung der Arbeit in Bezug auf ihr Zeichen. Um uns in ähnlicher Weise darüber zu orientiren, ob im Verlauf einer Zustandskurve Wärme aufgenommen oder abgegeben wird, zeichnen wir in unser Diagramm eine neue Kurvenschaar solcher Art ein, daß bei dem Fortschreiten auf einer solchen Kurve vom Körper Wärme weder aufgenommen noch abgegeben wird; eine solche Kurve nennen wir „Adiabate“. Analytisch läßt sich ihre Gleichung in der Form schreiben:

$$\eta = \text{konst.},$$

wobei η wieder eine Funktion des Körperzustandes ist, die für jede Adiabate einen anderen, auf einer Adiabate aber konstant bleibenden numerischen Werth besitzt.

Legen wir durch irgend einen Zustandspunkt A, Fig. 1, eine Linie gleichen Volumens und eine Adiabate, so bilden sie vier Quadranten, welche uns für eine beliebige Richtung einer Zustandsänderung das Vorzeichen von Wärme und Arbeit bestimmen.*) In den Quadranten I und III können wir nun die Zustandsänderung so leiten, daß die aufgenommene oder abgegebene Wärme gerade gleich wird der geleisteten oder aufgenommenen Arbeit; auf einer solchen Kurve (Isodyname) bleibt die „Energie“ (U) des Körpers, welche ebenfalls eine Zustandsfunktion ist, konstant.

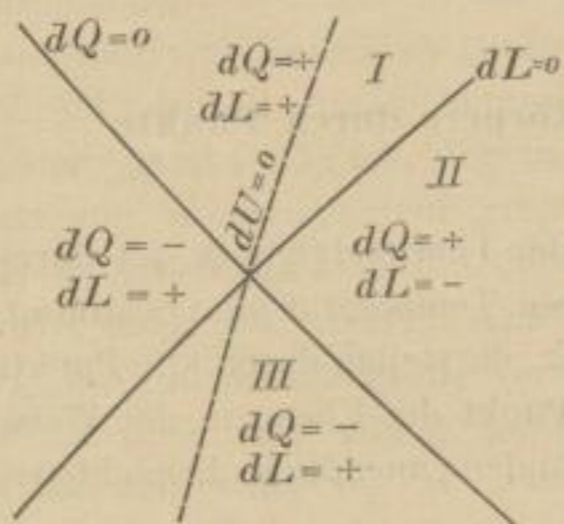


Fig. 1.

Denken wir uns in das allgemeine Diagramm beliebig ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingezeichnet, so können wir alle Zustandsänderungen auf dieses System beziehen; seine Koordinaten wollen wir x und y nennen, dann ergibt sich für die Wärme der allgemeine Ausdruck:

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial Q}{\partial y} \cdot dy^{**})$$

wobei die partiellen Differentialquotienten Zustandsfunktionen sind. Wählen wir nun anstatt einer der unabhängigen x oder y die Funktion η , so wird:

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial \eta} \cdot d\eta + \frac{\partial Q}{\partial y} \cdot dy$$

Da nun für $\eta = \text{konst.}$ keine Wärmeaufnahme und -abgabe stattfindet, so ist:

$$\frac{\partial Q}{\partial y} = 0 \text{ und somit } dQ = \frac{\partial Q}{\partial \eta} \cdot d\eta$$

und wenn wir die Zustandsfunktionen $\frac{\partial Q}{\partial \eta}$ mit einem Buchstaben, ϑ , bezeichnen:

$$dQ = \vartheta \cdot d\eta,$$

*) Vom Körper aufgenommene Wärme soll als positiv gelten, ebenso vom Körper geleistete Arbeit.
**) Clausius: „Mech. Wärmetheorie“.

ganz entsprechend dem Ausdruck für die Arbeit:

$$dL = p \cdot dv.$$

Ertheilen wir dem \mathcal{J} verschiedene Werthe und setzen es jedes Mal konstant, so ergibt sich eine neue Kurvenschaar

$$\mathcal{J} = \text{konst.}$$

Darstellung von Arbeit und Wärme durch das Diagramm.

Denken wir uns den Zustand eines Körpers nach beliebigen Aenderungen wieder auf seinen anfänglichen Werth zurückgeführt, oder — nach der üblichen Ausdrucksweise — der Körper beschreibe einen Kreisprozefs, so wird die entsprechende Zustandskurve im Diagramm eine geschlossene Kurve sein. Da bei einem solchen Prozefs die Energie des Körpers ihren Anfangswerth wieder erreicht, so muß die während des Prozesses aufgenommene oder abgegebene Arbeit gleich der abgegebenen oder aufgenommenen Wärme sein. Ueber das Zeichen von Arbeit und Wärme entscheidet die Richtung, in welcher die geschlossene Kurve durchlaufen wird, während ihr Flächeninhalt in gewissem Sinne ein Maß für die Größe von Arbeit und Wärme bildet.

Betrachten wir einen Kreisprozefs zwischen zwei unendlich nahen Kurven $v = \text{konst.}$ und zwei ebensolchen $p = \text{konst.}$, so ist die Arbeit und Wärme dieses Prozesses $= dp \cdot dv$. Nennen wir den Flächeninhalt des kleinen Vierecks in Fig. 2: J , so ist

$$\frac{J}{dp \cdot dv} = M$$

der Maßstab, nach welchem uns die Arbeit und Wärme eines Kreisprozesses durch die eingeschlossene Fläche dargestellt wird. Dieser Maßstab ist nun im Allgemeinen über die ganze Diagrammfläche hin variabel, das heißt: in jedem Punkt des Diagramms entspricht der Flächeneinheit ein anderer Werth von Arbeit und Wärme.*) Wenn es sich also darum handelt, Wärme und Arbeit im Diagramm möglichst einfach darzustellen und leicht meßbar zu machen, so wird es unbedingt geboten sein, ein Darstellungsgesetz zu verwenden, für welches der Maßstab M über das ganze Diagramm hin konstant wird. Bedingung dafür ist, daß die von equidifferenten**) Kurven gleichen Druckes und gleichen Volumens gebildeten Vierecke überall gleichen Inhalt haben.***)

Diese Art der Darstellung von Arbeit und Wärme durch Flächen ist aber auch einer Anwendung auf ganz beliebige, nicht geschlossene Zustandskurven fähig. Wir

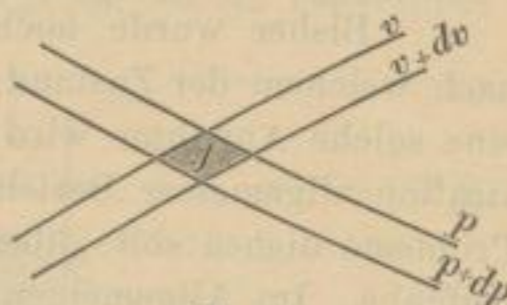


Fig. 2.

*) Diesen Begriff des „Maßstabes von Wärme und Arbeit“ hat Gibbs in der Eingangs citirten Abhandlung verwendet.

**) Ich bezeichne kurz mit „equidifferent“: gleiche Intervalle von Druck und Volumen etc., während „equidistant“ den gleichen geometr. Abstand bedeuten soll.

***) In dieser ganzen Betrachtung hätten an Stelle der Kurven konstanten Volumens und Druckes auch ein Paar Adiabaten und ein Paar Kurven $\mathcal{J} = \text{konst.}$ treten können.

können eine Zustandskurve nämlich zu einem Kreisprozess ergänzen, einmal durch Linien, auf welchen keine Arbeit geleistet wird, und dann durch Linien, auf welchen keine

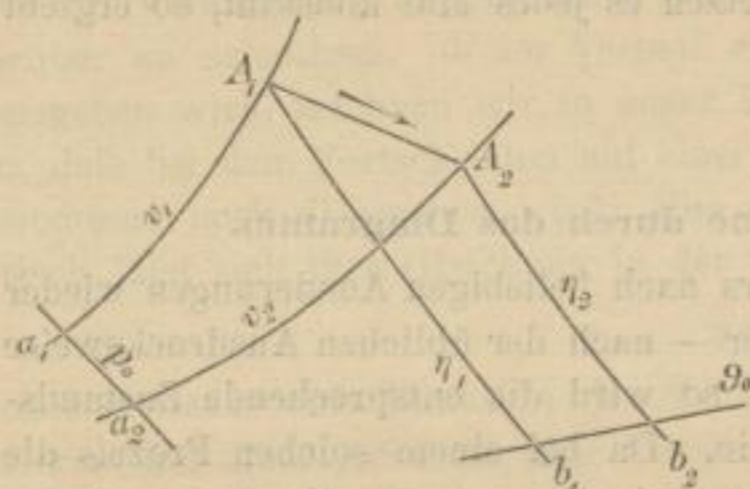


Fig. 3.

Wärmeänderung stattfindet; dann wird uns im ersten Falle die entstehende geschlossene Figur die Arbeit, im zweiten die Wärme der nicht geschlossenen Zustandskurve darstellen. Es sei in Fig. 3 $A_1 - A_2$ eine beliebige Zustandskurve; wir legen nun durch ihre Endpunkte die Kurven konstanten Volumens v_1 und v_2 und die Adiabaten η_1 und η_2 . Ferner soll p_0 die Kurve des absoluten Vakuums ($p=0$) sein, und \mathcal{Q}_0 diejenige Kurve, auf welcher die Funktion \mathcal{Q} gleich Null ist. Dann stellt uns in der Figur die Fläche $A_1 A_2 a_2 a_1$, die während der Zustandsänderung $A_1 A_2$ geleistete Arbeit dar (wenn die Kurve in der Pfeilrichtung durchlaufen, und $v_2 > v_1$ vorausgesetzt wird), die Fläche $A_1 A_2 b_2 b_1$ die aufgenommene oder abgegebene Wärme (je nachdem $\eta_2 > \eta_1$).

Wahl des Darstellungsgesetzes.

Bisher wurde noch keinerlei Annahme über ein bestimmtes Gesetz gemacht, nach welchem der Zustand eines Körpers durch Punkte im Diagramm dargestellt wird; eine solche Annahme wird aber nothwendig, sobald das Diagramm nicht nur zur Illustration allgemeiner Beziehungen, sondern auch zur Darstellung und Lösung spezieller Probleme dienen soll; über die Wahl entscheidet dann das Bedürfnis der zu lösenden Aufgabe. Im Allgemeinen werden aber solche Darstellungsweisen als vortheilhaft erscheinen, in denen die Kurvenschaaren, die wir bisher besprochen, eine einfache Form gewinnen, und in welchen Arbeit und Wärme leicht meßbar werden.

Von allen Größen, die uns den Zustand eines Körpers bestimmen, sind nun die Temperatur, der Druck und das Volumen diejenigen, welche eine direkte Messung leicht machen; sie werden daher ausschließlich in Betracht kommen, wenn es sich um die praktische Bestimmung des Zustandes eines Körpers handelt. So liegt es nahe, auch bei geometrischen Darstellungen zwei dieser Funktionen als unabhängige Variable zu wählen. Von den drei sich ergebenden Diagrammen ist eines, die Darstellung mit Volumen und Druck als rechtwinklige Koordinaten, seit Clapeyron allgemein in der Thermodynamik verwendet. Da in diesem Diagramm die Kurven gleichen Volumens und gleichen Druckes vertikale und horizontale Gerade sind, die für gleiche Volumen- und Druckdifferenzen gleiche Abstände von einander haben, so ist der Maßstab, nach welchem Arbeit und Wärme durch Flächen gemessen wird, ein konstanter. Da alle $v = \text{konst.}$ vertikale Gerade sind und die Linie des absoluten Vakuums mit der Abscissenachse identisch ist, so wird für irgend eine Zustandskurve die Arbeit gemessen durch den Inhalt der Figur, welche begrenzt ist von der Zustandskurve, den beiden Endordinaten und der Abscissenachse. Zur Bestimmung der Wärme zeichnen wir die zwei

Adiabaten für die Endpunkte der Zustandskurve und die Linie $\mathcal{Q} = 0$ ein, der Inhalt der entstehenden Figur ist die Wärme. Diese Konstanz des Maßstabes ist weder dem Diagramm mit Temperatur und Druck, noch dem mit Volumen und Temperatur als rechtwinklige Koordinaten eigen.

Arbeits- und Wärmediagramm.

Wir haben für die Wärme einen Ausdruck: $dQ = \mathcal{Q} \cdot d\eta$ gewonnen, der demjenigen für die Arbeit: $dL = p \cdot dv$ vollständig ähnlich ist; weiter hat die Wärme in der Grundgleichung der Thermodynamik

$$dU = dQ - dL$$

$$\text{oder } dU = \mathcal{Q} \cdot d\eta - p \cdot dv^*)$$

eine der Arbeit ganz analoge Stellung. Es scheint daher fast zwingend, auch bei geometrischen Darstellungen parallel mit dem „Arbeitsdiagramm“ (wie ich das $p-v$ -Diagramm nennen will) ein anderes, zu jenem in dualistischer Beziehung stehendes „Wärmediagramm“ zu verwenden. Das Bildungsgesetz dieses Wärmediagramms ist durch den Ausdruck:

$$dQ = \mathcal{Q} \cdot d\eta$$

bereits gegeben: wir werden in einem rechtwinkligen System die Funktionen η als Abscissen und \mathcal{Q} als Ordinaten wählen (Fig. 4), dann stellt uns für eine beliebige Zustandskurve $A_1 A_2$ die Fläche der Figur $A_1 A_2 B_2 B_1$ die auf dem Wege $A_1 A_2$ zugeführte,

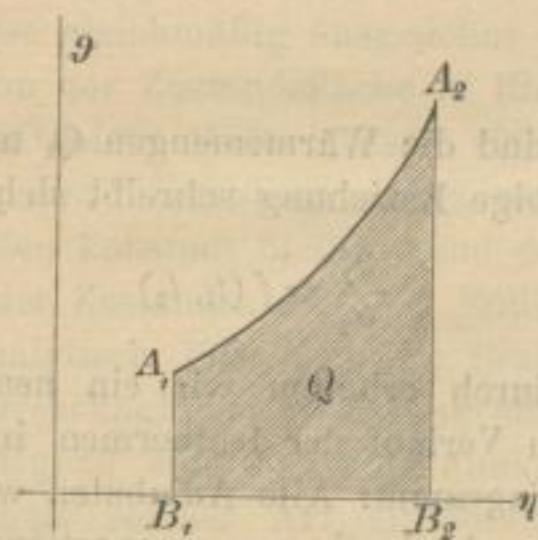


Fig. 4.

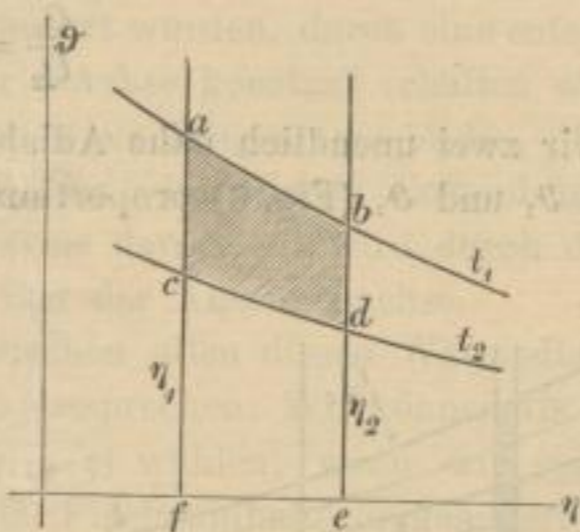


Fig. 5.

oder auf dem umgekehrten Wege $A_2 A_1$ vom Körper abgegebene Wärme dar. Die Adiabaten sind parallele vertikale Gerade. Der Flächenmaßstab ist konstant.

Spezialisierung der Funktionen η und \mathcal{Q} .

Um das Wärmediagramm weiter verwenden zu können, ist es nöthig, die beiden Funktionen η und \mathcal{Q} , von denen bis jetzt einzig die Beziehung: $dQ = \mathcal{Q} \cdot d\eta$ bekannt ist, näher zu bestimmen, sie in Relation zu setzen mit den Größen t , v und p , damit uns ermöglicht wird, die Isothermen, Kurven gleichen Volumens etc. im Wärmediagramm zu verzeichnen. In Fig. 5 seien η_1 und η_2 zwei Adiabaten, t_1 und t_2 zwei Isothermen,

*) Hierbei ist gleiche Maßeinheit für Wärme und Arbeit vorausgesetzt.

und zwar soll die Temperatur $t_2 > t_1$ sein. Betrachten wir nun den Kreisprozess $abcd$, so wäre das Resultat folgendes: Der Körper nimmt die Wärmemenge $Q_1 = abef$ aus einem Wärmereservoir von der Temperatur t_1 auf, davon giebt er $Q_2 = cdef$ an ein anderes Wärmereservoir mit der Temperatur t_2 ab, die bleibende Differenz $Q_1 - Q_2 = abcd$ wird in Arbeit verwandelt. Dieses Resultat widerspricht aber dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie: „dafs Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann“, denn es wäre bei diesem Prozess eine Wärmemenge von der Temperatur t_1 zu der höheren t_2 übergegangen, während gleichzeitig auch noch Arbeit geleistet würde; es mufs also $t_2 < t_1$ sein: die Isotherme der höheren Temperatur mufs im Diagramm auch höher liegen. Denken wir uns die beiden Adiabaten unendlich nahe zusammen gerückt, so können wir das gefundene Gesetz auch so aussprechen: Bei Zustandsänderungen nach einer Adiabate mufs die Temperatur immer mit der Funktion \mathcal{P} wachsen oder abnehmen:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial \mathcal{P}}\right)_{\eta = \text{konst.}} > 0$$

Für einen Kreisprozess der betrachteten Art (Carnot'schen Prozess) ist ferner nach dem zweiten Hauptsatz das Verhältnifs der aufgenommenen und abgegebenen Wärme $\frac{Q_1}{Q_2}$ unabhängig von der Substanz des Körpers und unabhängig von der Lage der beiden Adiabaten, also nur abhängig von den beiden Temperaturen t_1 und t_2 *)

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2).$$

Wählen wir zwei unendlich nahe Adiabaten, so sind die Wärmemengen Q_1 und Q_2 den Ordinaten \mathcal{P}_1 und \mathcal{P}_2 (Fig. 6) proportional, und obige Beziehung schreibt sich:

$$\frac{\mathcal{P}_1}{\mathcal{P}_2} = f(t_1, t_2)$$

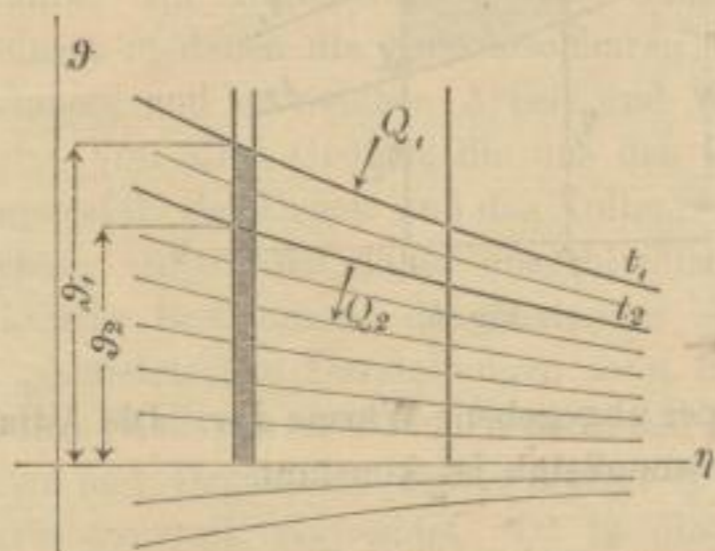


Fig. 6.

und dadurch erhalten wir ein neues Gesetz über den Verlauf der Isothermen in unserem Wärmediagramm: Alle Adiabaten werden von der Schaar der Isothermen proportional geteilt, die Abscissenachse $\mathcal{P} = 0$ ist selbst eine Isotherme, deren Temperatur wir mit t_0 bezeichnen wollen, bei Zustandsänderungen nach dieser Linie ist der Körper unfähig, Wärme aufzunehmen oder abzugeben, es bezeichnet diese Temperatur t_0 , die nach Obigem für alle Sub-

stanzen gleich sein mufs, gewissermaßen einen Nullpunkt seines Wärmeszustandes.

Wir erhalten eine bessere Vorstellung des angedeuteten Verlaufes der Isothermen, wenn wir uns die Temperatur als dritte Koordinate, senkrecht zur $\eta - \mathcal{P}$ -Ebene denken;

*) Clausius, „Mechan. Wärmetheorie“. Auch diese beiden Sätze ließen sich in einfachster Weise durch das Diagramm illustriren.

es werden dann alle Zustände, deren der Körper fähig ist, durch eine krumme Fläche dargestellt erscheinen. Die Isothermen entstehen durch Schnitte dieser Fläche mit Ebenen, senkrecht zur t -Achse. Da für $\mathcal{D} = 0$, $t = \text{konst.} = t_0$ ist, so schneidet die Zustandsfläche die $\eta - t$ -Ebene in einer Geraden, parallel zur η -Achse und im Abstände t_0 von derselben. Da ferner alle Linien $\eta = \text{konst.}$ (Adiabatzen) in der $\eta - \mathcal{D}$ -Ebene von den Projektionen der Isothermen in diese Ebene proportional geteilt werden, so müssen alle Schnitte der Zustandsfläche mit Ebenen $\eta = \text{konst.}$ gerade Linien geben, welche die $\eta - \mathcal{D}$ -Ebene im Abstand t_0 von der η -Achse schneiden, und ferner noch an die früher erwähnte Beziehung $\left(\frac{\partial t}{\partial \mathcal{D}}\right)_\eta > 0$ gebunden sind. Unsere Zustandsfläche ist eine „Regelfläche“, und ihre Gleichung schreibt sich allgemein:

$$t = f(\eta) \cdot \mathcal{D} + t_0$$

oder, wenn wir den Ursprung des Koordinatensystems um t_0 auf der t -Achse verschieben, und die neuen Koordinaten $t - t_0$ mit T bezeichnen und $\frac{1}{f(\eta)} = \varphi(\eta)$ setzen:

$$\mathcal{D} = T \cdot \varphi(\eta)$$

Da für unsere Zustandsfläche nur die Bedingung besteht, daß sie eine Regelfläche sei, deren erzeugende Geraden die η -Achse senkrecht schneiden, so können wir ihre ursprüngliche Form durch Aenderung der Neigung der Erzeugenden in den Ebenen, senkrecht zur η -Achse beliebig verändern. Nur müssen wir dafür sorgen, daß die Flächeninhalte der Horizontalprojektionen, welche durch solche Neigungsänderungen in der Richtung der \mathcal{D} -Achse gleichmäßig ausgedehnt oder verkleinert würden, durch eine entsprechende Deformation der Zustandsfläche in Richtung der η -Achse konstant erhalten werden.

Auf solche Weise lassen sich unendlich viele Diagramme bilden, die alle die Bedingung des Wärmediagrammes erfüllen, daß für adiabatische Zustandsänderungen die Abscissen konstant bleiben, und daß die Wärme dargestellt wird durch die Fläche zwischen der Zustandskurve, den Endordinaten und der Abscissenachse.

Analytisch läßt sich die Beziehung zwischen allen diesen Wärmediagrammen und dem ursprünglichen $\eta - \mathcal{D}$ -Diagramm etwa so aussprechen: Wir können als Abscissen anstatt η irgend eine beliebige Funktion von η , $\varphi(\eta)$ wählen, wenn wir statt \mathcal{D} eine neue Ordinate solcher Art einführen, daß die Flächeninhalte ungeändert bleiben. Danach bestimmt sich diese Ordinate leicht zu:

$$\frac{\mathcal{D} \cdot d\eta}{d\varphi(\eta)} = \frac{\mathcal{D} \cdot d\eta}{\varphi'(\eta) d\eta} = \frac{\mathcal{D}}{\varphi'(\eta)}$$

wenn $\varphi'(\eta)$ die Ableitung von $\varphi(\eta)$ ist.

Unter diesen Darstellungsarten wird eine besonders einfach; wenn wir nämlich den Erzeugenden konstante Neigung zur $\eta - \mathcal{D}$ -Ebene geben, so wird die Zustandsfläche eine Ebene, wählen wir ferner den Winkel jener Neigung $= 45^\circ$, so ist für die ganze Zustandsfläche

$$\mathcal{D} = T.$$

Die Isothermen im Wärmediagramm werden dadurch zur η -Achse parallele Gerade, die für gleiche Temperaturdifferenzen equidistant sind. Um die Flächengleichheit mit dem ursprünglichen Diagramm zu bewahren, müssen wir eine Deformation in der η -Rich-

tung vornehmen und erhalten daher als Abscissen nicht η selbst, sondern eine Funktion davon $F(\eta)$; daher:

$$dQ = T \cdot dF(\eta)$$

oder, wenn wir $F(\eta)$ mit einem Buchstaben (S) bezeichnen:

$$dQ = T \cdot dS.$$

Analytisch ergibt sich dieser Ausdruck aus der Beziehung von Seite 167:

$$\mathcal{Q} = T \cdot q(\eta),$$

es wird

$$dQ = T \cdot q(\eta) \cdot d\eta.$$

Wir können nun setzen: $q(\eta) \cdot d\eta = dF(\eta) = d(S)$,

woraus folgt: $dQ = T \cdot dS$, wie oben.

T war, wie wir gesehen, gleich der Temperatur t° Cels. $-t_0$, wobei t_0 eine, allen Körpern gemeinsame konstante Temperatur ist. Wir nennen T die „absolute Temperatur“. Die Funktion S des Körperzustandes, die wir zuletzt gewonnen, und die durch den Ausdruck

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

gegeben ist, ist die von Clausius zuerst eingeführte und benannte „Entropie“ (Wärmegewicht, Zeuner). In dieser Spezialisierung, als Temperatur-Entropie-Diagramm, soll nun im Folgenden das Wärmediagramm immer angewendet werden. Um t_0 numerisch zu bestimmen, dienen uns die vollkommenen Gase; sie sind definiert durch die Zustandsgleichung

$$p \cdot v = R(t + a),$$

wobei R und a Konstante sind, von welchen R für verschiedene Gase verschiedenen, a immer gleichen Werth hat. Weiter ist die Energie der Gase proportional der Temperatur, also für $t = \text{konst.}$: $dU = 0$; da nun für die Isotherme t_0 , $dQ = 0$ ist, so muß gemäß

$$dU = dQ - dL$$

für dieselbe auch

$$dL = p dv = 0$$

sein, woraus wieder folgt: $p = 0$. Setzen wir dies in die Zustandsgleichung ein, so muß die Temperatur, welche sie erfüllt, t_0 sein, folglich:

$$t_0 = -a$$

oder numerisch: $t_0 = -273^\circ$ Celsius.

Anwendungen auf das Arbeitsdiagramm.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu bemerken, daß ebenso wie in der erwähnten Weise unendlich viele Wärmediagramme bestehen, auch das Arbeitsdiagramm keineswegs einzig in seiner Art dasteht, daß sich im Gegentheil ebenfalls unendlich viele Diagramme bilden lassen, die alle die Arbeit in gleicher Weise darstellen wie das gewöhnliche p - v -Diagramm.

Wir können eine beliebige Funktion $\psi(v)$ von v als Abscissen wählen, wenn wir nur als Ordinate anstatt p ,

$$\frac{p}{\psi'(v)} \text{ setzen.}$$

Um nur ein Beispiel anzuführen:

Setzen wir statt $v, \log v$, so müssen wir als Ordinaten

$$\frac{p}{d \log v} = \frac{p}{\frac{1}{v}} = p \cdot v$$

setzen und es ist:

$$dL = (p \cdot v) d \log v.$$

Handelt es sich speziell um ein vollkommenes Gas, so können wir

$$p \cdot v = R \cdot T$$

setzen und

$$dL = R \cdot T \cdot d \log v,$$

d. h., wenn wir für Gase die Logarithmen der Volumina als Abscissen und die absoluten Temperaturen als Ordinaten auftragen, so geben uns die Flächen in ganz gleicher Weise die Arbeit wie im $p-v$ -Diagramm.

Die Kurven konstanten Druckes werden in solchen Diagrammen nicht mehr gerade Linien sein, sondern nur demselben Gesetze gehorchen, das wir für die Isothermen im $\vartheta-\eta$ -Diagramm entwickelt haben, und wir können ganz analog eine Regelfläche nach der Beziehung bilden:

$$p = f(v) \cdot p \cdot \varphi(v).$$

Speziell für unser Beispiel erhalten wir für $p = \text{konst.}$ kongruente logarithmische Linien, die für verschiedene Werthe von p , entsprechend dem $\log p$ in der Abscissenrichtung verschoben erscheinen.

Die spezifische Wärme.

In ihrer allgemeinen Auffassung bezieht sich die spezifische Wärme c auf jede Zustandskurve, sie ist für irgend einen Punkt einer solchen Kurve definiert:

$$c = \frac{dQ}{dT} = \frac{T \cdot dS}{dT}.$$

Es sei A (Fig. 7) ein Punkt im Wärmediagramm, AB die Tangente an die Zustandskurve K , α ihr Neigungswinkel, dann ist:

$$\text{tg } \alpha = \frac{dS}{dT}, \quad AA' = T.$$

$$A'B = AA' \cdot \text{tg } \alpha = T \frac{dS}{dT} = c.$$

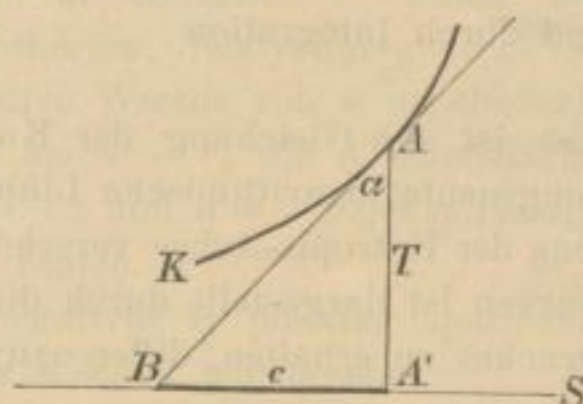


Fig. 7.

Die spezifische Wärme für irgend eine Zustandskurve wird in jedem Punkt dargestellt durch die Subtangente der Zustandskurve auf der S -Achse, und zwar ist die spezifische Wärme positiv, wenn die Subtangente links, negativ, wenn sie rechts von der Ordinate des Punktes liegt. *)

*) Es erscheint somit die spezifische Wärme, welche ja ihrer Dimension nach keine Wärmemenge, sondern ähnlich der Entropie $\frac{\text{Wärme}}{\text{Temperatur}}$ ist, auch in der geometrischen Darstellung, analog der Entropie als Strecke auf der Abscissenachse.

Dieser einfachen geometrischen Interpretation der spezifischen Wärme im Wärmediagramm entspricht im Arbeitsdiagramm diejenige der Elastizität e . Für irgend ein Ausdehnungsgesetz ist die Elastizität:

$$e = -v \cdot \frac{dp}{dv},$$

sie wird also dargestellt durch die auf der p -Achse liegende Subtangente der Zustandskurve, sie ist positiv, wenn sie oberhalb, negativ, wenn sie unterhalb des Zustandspunktes fällt.

Anwendung des Wärmediagramms auf die vollkommenen Gase.

Die Anwendung der graphischen Methoden auf spezielle Fälle wird in der Hauptsache darin bestehen, daß wir für verschiedene Substanzen die Kurvensysteme gleicher Temperaturen, Volumina etc. bestimmen, und sammt ihren gegenseitigen Beziehungen diskutieren, und daß wir andere, in den einzelnen Fällen wichtige Zustandsänderungen durch Kurven darstellen.

Für vollkommene Gase gelten die beiden Beziehungen:

$$p \cdot v = R \cdot T$$

$$U = c_v \cdot T.$$

Die Hauptgleichung: $dU = dQ - dL$ erhält daher die Form:

$$c_v dT = T \cdot dS - p \cdot dv.$$

Für konstantes Volumen ist:

$$T \cdot dS = c_v \cdot dT$$

und $c_v = T \cdot \frac{dS}{dT}$ = der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen;

$$dS = c_v \cdot \frac{dT}{T}$$

und durch Integration

$$S = c_v \log T + \text{konst.},$$

dies ist die Gleichung der Kurven gleichen Volumens im Wärmediagramm, es sind kongruente logarithmische Linien, die für verschiedene Werthe v parallel in der Richtung der Entropie-Achse verschoben erscheinen. Die konstante spezifische Wärme dieser Kurven ist dargestellt durch die konstante Subtangente c_v . Um die Kurven konstanten Druckes zu erhalten, differenzieren wir die Zustandsgleichung:

$$p \cdot dv + v \cdot dp = R \cdot dT$$

und setzen daraus $p \cdot dv$ in die Hauptgleichung ein:

$$c_v \cdot dT = v \cdot dp - R \cdot dT + T \cdot dS.$$

Für $p = \text{konst.}$ wird $v \cdot dp = 0$, und

$$(c_v + R) dT = T \cdot dS.$$

$$c_v + R = T \cdot \frac{dS}{dT} = c_p,$$

ist die spezifische Wärme für konstanten Druck, welche ebenfalls konstant ist.

$$S = c_p \log T + \text{konst.}$$

ist ganz analog wie im vorigen Fall die Gleichung der Kurven gleichen Druckes.

Außer der Form dieser Kurven ist es aber noch nöthig zu bestimmen, um wie viel sich dieselben bei gleichen Aenderungen von v und p verschieben, d. h. wir müssen bestimmen, in welcher Weise eine Isotherme von einer Schaar equidifferenter Kurven gleichen Druckes oder Volumens getheilt wird.

Aus:
$$dS = \frac{dQ}{T} = c_v \cdot \frac{dT}{T} + \frac{p \cdot dv}{T}$$

folgt, wenn wir $T = \text{konst.}$ setzen:

$$\left(\frac{dS}{dv}\right)_T = \frac{R}{v} \quad \text{und} \quad \left(\frac{dS}{dp}\right)_T = -\frac{R}{p},$$

weiter

$$S = R \cdot \log v + \text{konst.}, \quad S = -R \log p + \text{konst.},$$

$$S_1 - S = R (\log v_1 - \log v), \quad S_1 - S = R (\log p - \log p_1).$$

Die Zunahme der Entropie bei konstanter Temperatur ist proportional den Logarithmen der Volumina, und umgekehrt proportional den Logarithmen der Spannungen.

Die Isodynamen sind wegen $U = c_v \cdot T$ identisch mit den Isothermen; für beide ist die spezifische Wärme $= \infty$; für die Adiabaten ist sie $= 0$, es haben also alle bisher betrachteten Kurven konstante spezifische Wärme c_v ; Kurven dieser Eigenschaft haben im Arbeitsdiagramm die bekannte Gleichung:

$$p \cdot v^n = \text{konst.},$$

wobei der Exponent $n = \frac{c - c_p}{c - c_v}$ ist; letzteres ist die Gleichung einer Hyperbel. Sowohl n als c können alle positiven und negativen Werthe durchlaufen; dabei bleibt die Kurve im Wärmediagramm immer eine logarithmische Linie oder als Grenzfall eine Gerade. Im Arbeitsdiagramm ergeben sich für $n = \infty$ und $n = 0$ die Geraden: $v = \text{konst.}$ und $p = \text{konst.}$, $n = 1$ ist eine gleichseitige Hyperbel (Isotherme, Isodynamie). Positive Werthe von n überhaupt geben hyperbelähnliche, negative Werthe von n parabolische Kurven, letztere haben ihren Scheitel im Ursprung, und bei $n > -1$ die Abscissenachse zur Scheiteltangente, für $n < -1$ die Ordinatenachse. $n = -\frac{1}{2}$ und $n = -2$ geben richtige Parabeln, $n = -1$ durch den Ursprung gehende gerade Linien.

Im Wärmediagramm haben alle Kurven für negatives n positive spezifische Wärme und liegen alle zwischen c_p und c_v . Speziell für $n = -1$ würde sein:

$$c = \frac{c_p + c_v}{2}.$$

Gesättigte Dämpfe. Grenzen des Sättigungsgebietes.

Die Grenzen des Sättigungsgebietes sind einerseits durch Zustände gegeben, wo der Körper noch vollständig flüssig, aber gerade den seiner Temperatur entsprechenden Sättigungsdruck besitzt, so daß die geringste Wärmezufuhr bei konstanter Temperatur, oder Druckerniedrigung ohne Wärmeabfuhr ein theilweises Verdampfen bewirken

würden; andererseits durch eine Reihe von Zuständen, wo die Verdampfung eben vollendet, der Körper also vollständig in Dampfform (trocken gesättigt), aber ebenfalls unter dem sogenannten Sättigungsdruck sich befindet.

Die den genannten Grenzzuständen entsprechenden Zustandspunkte reihen sich in der geometrischen Darstellung zu Linien zusammen, welche das Sättigungsgebiet einschließen und (nach Zeuner) Grenzkurven genannt werden.

Im Volumen-Druck-Diagramm entstehen die Grenzkurven, wenn wir für verschiedene Drucke das spezifische Volumen der Flüssigkeit σ und das des trocken gesättigten Dampfes s auftragen; die Differenz dieser Volumina u nimmt mit wachsendem Druck ab, und wird beim kritischen Druck $= 0$, d. h. die Grenzkurven laufen im kritischen Punkt zusammen.

In gleicher Weise lassen sich die Grenzkurven im Entropie-Temperatur-Diagramm (Wärmediagramm) zeichnen, wenn man, von einer beliebigen Ordinate ausgehend,*) für verschiedene Temperaturen die Änderungen der Entropie für die beiden Grenzzustände aufträgt.

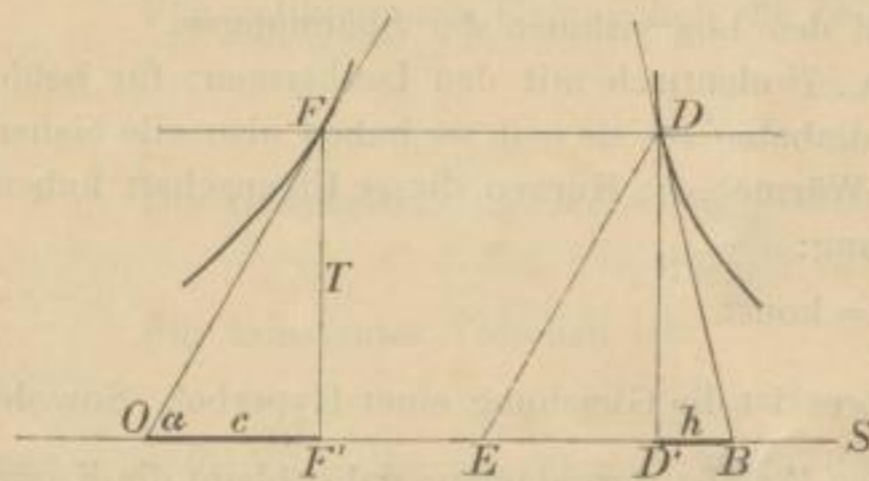


Fig. 8.

wegt sich der Zustandspunkt im Diagramm auf der Horizontalen (Isotherme) von F nach D ; die hierbei zugeführte Verdampfungswärme r ist gleich dem Rechtecke $FDD'F'$, die Zunahme der Entropie

$$= FD = \frac{r}{T}.$$

Die spezifischen Wärmen der Grenzkurven.

Die spezifische Wärme der Flüssigkeit c und des trocken gesättigten Dampfes h sind im Allgemeinen variabel und können als Funktionen der Temperatur betrachtet werden. Im Wärmediagramm sind sie geometrisch dargestellt als die Subtangente an die beiden Grenzkurven. (In der Fig. 8 würde c positiv, h negativ erscheinen.) Aus dieser Darstellungsweise läßt sich eine Beziehung zwischen c , h und r ableiten.

Denken wir uns für die Temperatur T die Tangente an die Grenzkurve der

*) So kann man z. B. nach Zeuner die Ordinatenachse durch den Punkt $t=0$ der Flüssigkeitsgrenzkurve legen.

Flüssigkeit OF als Ordinatenachse, den Punkt O als Ursprung eines neuen schiefwinkligen Koordinatensystems, so haben die Ordinaten in diesem System die Werthe $\frac{T}{\sin \alpha}$. Wählen wir als Abscissen $\frac{r}{T}$, so ergibt sich eine Kurve, welche die äußere Grenzkurve im Punkte D berührt, und mit ihr die gemeinsame Tangente DB besitzt.

Ziehen wir DE parallel zur Ordinatenachse, so ergibt sich für BE als Subtangente folgender Ausdruck:

$$-BE = \frac{T}{\sin \alpha} \cdot \frac{d\left(\frac{r}{T}\right)}{\frac{dT}{\sin \alpha}}$$

oder

$$-BE = \frac{T}{dT} \cdot \frac{T \cdot dr - r dT}{T^2}$$

und weiter:

$$BE = -\frac{dr}{dT} + \frac{r}{T}.$$

Führen wir schließlich für BE die Größen c und h nach ihrem Vorzeichen ein, so wird:

$$h = c + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$$

und das ist der von Clausius zuerst eingeführte Ausdruck für die spezifische Wärme des trockenen Dampfes.

Ueber das Vorzeichen von c und h und deren Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich aus allgemeinen Erwägungen nur sagen, daß die spezifische Wärme der Flüssigkeit c naturgemäß stets positiv ist. Sonstige Aufschlüsse darüber können wir erst gewinnen, wenn wir nach experimentellen Daten die Grenzkurven und den Verlauf von r als Funktion von T für spezielle Fälle bestimmt haben werden. Bevor wir aber dazu übergehen, ist es nothwendig, eine wichtige allgemeine Beziehung zu erwähnen, die zwischen dem Arbeits- und Wärmediagramm der gesättigten Dämpfe besteht.

Beziehung zwischen dem $v-p$ und $S-T$ -Diagramm.

In Fig. 9 seien für einen Körper die Grenzkurven bis zum kritischen Punkt schematisch dargestellt und zwar sei der Maßstab im $p-v$ -Diagramm so gewählt, daß uns die Flächen die Arbeit in Wärmeeinheiten darstellen.*) p und p_1 seien 2 beliebige Linien gleichen Druckes und T, T_1 die ihnen im Wärmediagramm entsprechenden Isothermen; dann haben die von diesen Linien und den Grenzkurven eingeschlossenen Flächen in beiden Diagrammen denselben Inhalt:

$$a a_1 b_1 b = c c_1 d_1 d.$$

*) Wir machen z. B. die Abscissen $= A \cdot \sigma$ resp. $A \cdot s$, wobei A das mechanische Wärmeäquivalent bezeichnet.

Dies ist unmittelbar klar, wenn man sich einen Kreisprozeß abb_1a_1 und ddd_1c_1 ausgeführt denkt. Ebenso ist die ganze von den Grenzkurven und einer beliebigen

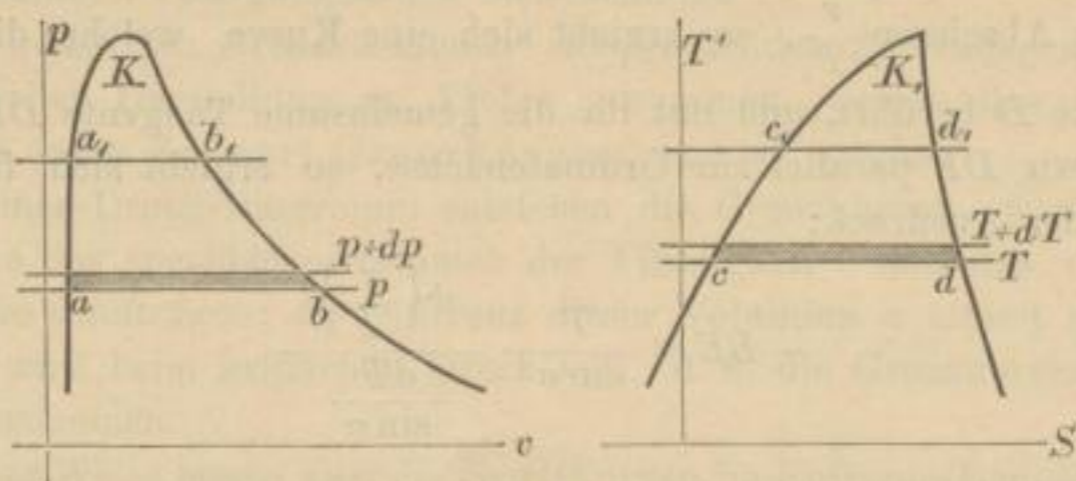


Fig. 9.

Kurve konstanten Druckes im $p-v$ -Diagramm eingeschlossene Fläche gleich der entsprechenden Figur im $S-T$ -Diagramm:

$$a K b = c K_1 d \text{ oder } a_1 K_1 b_1 = c_1 K_1 d_1.$$

Um diese Beziehung analytisch auszudrücken, lassen wir den Druck p um dp und entsprechend die Temperatur T um dT wachsen, so sind auch die schraffierten Flächenstreifen einander gleich, es ist:

$$A(s-\sigma) \cdot dp = \frac{r}{T} \cdot dT$$

oder

$$\frac{r}{u} = A T \frac{dp}{dT}$$

und das ist die bekannte, von Clapeyron zuerst angedeutete, besonders aber von Clausius benutzte Gleichung. Von den 5 Größen dieser Gleichung ist A als Konstante, r , u und p als Funktionen von T zu betrachten; es müssen also 2 derselben für jeden Dampf experimentell festgestellt werden, dann läßt sich die dritte aus der Gleichung bestimmen.

Grenzkurven für spezielle Fälle.

Von den experimentellen Untersuchungen im Gebiete der gesättigten Dämpfe sind es vor allen die Versuche Regnault's, die uns das reichlichste Material liefern. Regnault hat für eine große Zahl von Dämpfen die Spannungskurve, für einige auch die Verdampfungswärme r und die spezifische Wärme der Flüssigkeit, c , als Funktionen der Temperatur bestimmt. Für diese Dämpfe läßt sich $u = s - \sigma$ nach der Gleichung:

$$\frac{r}{u} = A \cdot T \cdot \frac{dp}{dT}$$

berechnen, und da σ , das spezifische Flüssigkeitsvolumen innerhalb der Versuchsgrenzen (die beträchtlich unter dem kritischen Punkt lagen) konstant ist, so sind damit alle nothwendigen Daten zur Konstruktion der Grenzkurven gegeben. In den Zeuner'schen Dampftabellen findet sich u für alle genannten Dämpfe, für verschiedene Drucke und Temperaturen berechnet.

Im Wärmediagramm ist die Grenzkurve der Flüssigkeit bestimmt durch die Gleichung ihrer Subtangente, indem Regnault für die von ihm untersuchten Dämpfe für die spezifische Flüssigkeitswärme folgende Formeln giebt:

Wasser	$c = 1 + 0,00004 t + 0,0000009 t^2$
Alkohol	$= 0,54754 + 0,0022436 t + 0,000006618 t^2$
Aether	$= 0,52901 + 0,0005918 t$
Aceton	$= 0,50643 + 0,000793 t$
Chloroform	$= 0,23235 + 0,0001014 t$
Chlorkohlenstoff	$= 0,19798 + 0,0001812 t$
Schwefelkohlenstoff	$= 0,23523 + 0,000163 t$

Indem wir $t = T - 273$ setzen, können wir diese Formeln leicht auf absolute Temperatur beziehen.

$$c = \frac{T \cdot dS}{dT} \text{ und } dS = \frac{c}{T} \cdot dT$$

ist die Differentialgleichung der Grenzkurve, wenn wir für c die obigen empirischen Formeln einsetzen. Setzen wir nach Zeuner die Entropie für die linke Grenzkurve = 0 bei 0°C. , und bezeichnen ihre Zunahme mit τ , so wird:

$$\tau = \int \frac{c}{T} \cdot dT + \text{konst.}$$

und aus der Bedingung $\tau_0 = 0$ bestimmt sich die Integrationskonstante:

$$\text{konst.} = - \int \frac{c_0}{273} \cdot dT$$

So findet Zeuner für Wasser:

$$\tau = 2,4318893 \log_{10} \frac{T}{273} - 0,0002057 t + 0,00000045 t^2$$

und berechnet danach die Werthe von τ in seinen Tabellen.

Um nun einen Vergleich mit den anderen, von Regnault untersuchten Dämpfen zu ermöglichen, und vor allem, um für verschiedene Dämpfe die Grenzkurven und damit das ganze Sättigungsgebiet in der Darstellung nach Entropie und Temperatur graphisch vor Augen führen zu können, habe ich auch für die übrigen genannten Dämpfe ähnliche Formeln für τ aufgestellt und die Werthe in Tabellen zusammen getragen.

Für Alkohol wird:

$$\tau = 0,98612835 \log_{10} T - 2,402369 + 0,000436886 t + 0,00000309 t^2$$

für die übrigen Dämpfe:

$$\tau = -(\alpha - 273 \cdot \beta) + \left(\beta - \frac{\alpha}{273} \right) t + (\alpha - 273 \cdot \beta) \log_n T,$$

wenn wir für α und β die obigen numerischen Werthe dem Schema:

$$c = \alpha + \beta \cdot t$$

gemäß einsetzen.

Um die Grenzkurve des trockenen Dampfes verzeichnen zu können, sind in den Tabellen des Anhanges die Werthe $\frac{r}{T}$ berechnet.

In den beigegeführten Tafeln sind die Grenzkurven für alle genannten Dämpfe gezeichnet; außerdem noch für drei technisch wichtige Substanzen nämlich: Ammoniak, schweflige Säure und Kohlensäure. Für letztere Dämpfe liegen nun allerdings keine erschöpfenden Versuche nach Art der Regnault'schen vor, doch läßt sich unter gewissen Hypothesen auf den ungefähren Verlauf der Grenzkurven schließen.*) Den Zeichnungen sind zu Grunde gelegt: für Ammoniak die Berechnungen von Zeuner, für schweflige Säure die von Ledoux, für Kohlensäure diejenigen von Schröter (nach den Versuchen von Cailletet und Matthias); letztere sind die einzigen, welche bis zum kritischen Punkt reichen und damit das vollständigste Bild des Sättigungsgebietes geben.

Die Grenzkurve und die spezifische Wärme des Dampfes und der Flüssigkeit.

Für Wasser (bei welchem die Versuchstemperaturen am weitesten unter dem kritischen Punkt liegen) ist für die tieferen Temperaturen die spezifische Flüssigkeitswärme c fast konstant, die Grenzkurve nahe eine logarithmische Linie; die Formeln und der Verlauf der Grenzkurven zeigen, daß c um so rascher mit der Temperatur wächst, je näher die Substanz ihrem kritischen Punkt rückt.***) Es wird daher, wenn wir ein genügend großes Temperatur-Intervall ins Auge fassen, für jede Flüssigkeit die Grenzkurve anfangs ähnlich einer logarithmischen Linie konvex gegen die Abscissenachse gekrümmt sein, dann wird sie bei abnehmender Krümmung einen Wendepunkt erhalten und bei weiterem Steigen der Temperatur, konkav gegen die Abscissenachse und mit wachsender Krümmung verlaufen.

Bedingung für den Wendepunkt ist:

$$\frac{d^2 \tau}{dT^2} = 0$$

oder weil

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{c}{T}$$

$$\frac{d\left(\frac{c}{T}\right)}{dT} = 0.$$

Setzt man für c die empirischen Formeln, so läßt sich die Ordinate des Wendepunktes (wenn er in das Versuchsintervall fällt) berechnen. Bei Wasser fällt er, wie die Tafeln zeigen, darüber, nach oben, bei Alkohol nach unten. Die Grenzkurve des flüssigen Wassers ist konvex, die des Alkohols konkav gegen die Abscissenachse gekrümmt.

*) Zeuner, „Techn. Thermodynamik.“ II. Bd.

**) Kritische Punkte; Temperatur in Grad Celsius:

Wasser	365	Chloroform	260
Alkohol	235	Chlorkohlenstoff	182
Aether	195	Schwefelkohlenstoff	275
Aceton	235	Schweflige Säure	156
Ammoniak	130	Kohlensäure	31

Die Zahlen sind als Mittelwerthe der Zusammenstellung von Heilborn „Zeitschr. f. physik. Chemie“ Bd. 7 1891 entnommen.

Betrachten wir die übrigen Dämpfe, für welche die Formeln für c von der Form:

$$c = \alpha + \beta t$$

sind, so ergibt sich, wenn wir $t = T - 273$ setzen,

$$c = \alpha - 273 \cdot \beta + \beta \cdot T$$

und:

$$\frac{c}{T} = \frac{\alpha - 273 \cdot \beta}{T} + \beta;$$

weiter:

$$\frac{d\left(\frac{c}{T}\right)}{dT} = \frac{-\alpha + 273 \cdot \beta}{T^2}$$

und dieser Ausdruck kann überhaupt für keine endliche Temperatur $= 0$ werden. Er könnte aber $= 0$ werden, wenn die Koeffizienten α und β der Bedingung entsprächen

$$-\alpha + \beta \cdot 273 = 0;$$

für diesen Fall würde die Grenzkurve eine gerade Linie und die spezifische Wärme:

$$c = \text{konst. } T.$$

Die angegebene Relation der Koeffizienten giebt uns auch direkten Aufschluss über die Art der Krümmung der Grenzkurve, sie ist nämlich konvex oder konkav, je nachdem:

$$\frac{\alpha}{\beta} \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} 273.$$

Die spezifische Wärme des trockenen Dampfes h zeigt sich bei allen untersuchten Dämpfen, mit Ausnahme des Aethers, bei den tieferen Temperaturen negativ, durchwegs wächst sie mit der Temperatur (ihrem algebraischen Werth nach); bei einigen Dämpfen (Alkohol, Chloroform, Chlorkohlenstoff) liegt der Uebergang zu positiven Werthen ($h = 0$) im Versuchsgebiet; geometrisch: die Grenzkurve zeigt eine vertikale Tangente und wechselt ihre Richtung. Taf. I giebt eine Zusammenstellung der Grenzkurven für alle genannten Dämpfe in gleichem Maßstab, ein Blick darauf zeigt, daß wahrscheinlich für die meisten Dämpfe gegen den kritischen Punkt zu die rechte Grenzkurve im Sinne des Aethers verlaufen wird und daß somit dieser Dampf keineswegs eine besondere Ausnahme in diesem Verhalten bildet. Ganz auffallend gegenüber allen anderen zeigt sich die Grenzkurve des trockenen Alkoholdampfes, bei diesem ist die spezifische Wärme, h bei 0°C. beinahe $= 0$ und nimmt, indem sie negativ wird, mit wachsender Temperatur ab, erreicht dann bei ca. $+70^\circ \text{C.}$ ein Minimum, wächst dann wieder, wird bei ca. $135^\circ \text{C.} = 0$ und darüber hinaus positiv. Die Grenzkurve zeigt in Folge dessen einen Wendepunkt. Dieses Verhalten des Alkohols wird wohl nur seinen Grund in der großen Schwierigkeit haben, die Versuche mit ganz reinem Alkohol auszuführen; weshalb diesen Resultaten wohl nicht derselbe Grad der Zuverlässigkeit zukommen dürfte, wie denen der übrigen von Regnault untersuchten Dämpfe.

Verdampfungswärme, innere und äußere latente Wärme.

Die Verdampfungswärme r setzt sich aus 2 Summanden zrsammen, der äußeren latenten Wärme $\Delta p u$, welche die aus der Volumsvergrößerung von σ auf s resultirende

äußere Arbeit verrichtet, und der inneren latenten Wärme q , welche die Energie des Dampfes erhöht.

Für die von Regnault untersuchten Dämpfe ist r bekannt; Apu und damit auch q läßt sich aus der Clapeyron'schen Gleichung berechnen. Da jedoch diese Versuche keinen Aufschluß über den Verlauf von r , Apu und q in der Nähe des kritischen Punktes geben, so müssen wir, um ein vollständiges Bild dieser Funktionen zu erhalten, noch andere Dämpfe in Betracht ziehen; dazu eignet sich die schweflige Säure und vor allen die Kohlensäure; für beide ist durch Versuche bis zum kritischen Punkt das Volumen σ der Flüssigkeit und s des trockenen Dampfes bestimmt, ferner die Spannungskurve; es läßt sich daher Apu direkt und r und q mit Hilfe der Clapeyron'schen Gleichung berechnen.

Tragen wir die Temperatur als Abscisse n , r , q und Apu als Ordinaten auf, so erhalten wir ein Bild von dem Verlauf dieser Funktionen, um aber einen Vergleich der verschiedenen Dämpfe zu ermöglichen, ist es vortheilhaft, als Abscissen nicht Temperaturgrade selbst, sondern Theile der absoluten kritischen Temperatur zu wählen. Dadurch fallen, wenn wir für alle Dämpfe die absolute Nulltemperatur als Ursprung nehmen, die kritischen Temperaturen zusammen, wählen wir außerdem für die Wärmen bei den einzelnen Dämpfen verschiedene Maßstäbe und zwar so, dafs wir für eine beliebige,

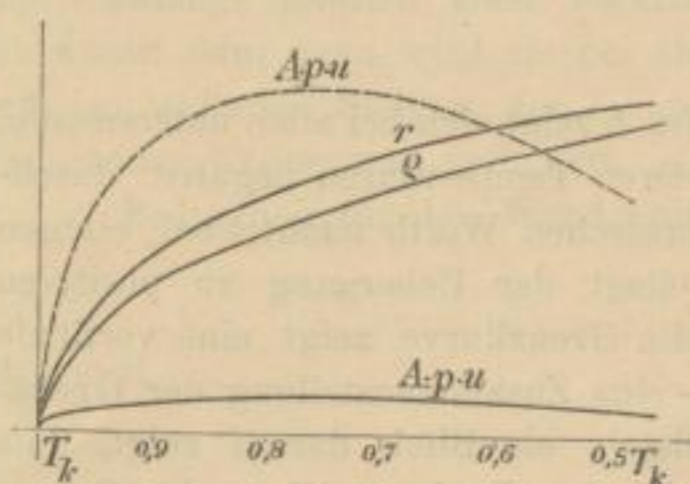


Fig. 10.

möglichst allen Dämpfen gemeinsame Abscisse, alle Ordinaten (d. h. alle r , resp. q oder Apu) einander gleich machen, so erhalten wir Kurven, die sehr wenig von einander abweichen. Eine mittlere Kurve, die wir leicht hindurch legen können, reicht dann von den tiefsten Temperaturen des Wasserdampfes bis zum kritischen Punkt und giebt so ein vollständiges Bild über den allgemeinen Verlauf der Verdampfungs- resp. inneren oder äußeren latenten Wärme. Auf diese Weise sind die Kurven in Fig. 10 gezeichnet, die oberste Kurve zeigt Apu in vergrößertem

Ordinatenmaßstab, r und q zeigen ganz ähnlichen Verlauf, beide nehmen mit der Temperatur ab, die Differentialquotienten

$$\frac{dr}{dT} \text{ und } \frac{dq}{dT}$$

sind stets negativ. Apu hingegen wächst anfangs, erreicht ein Maximum und nimmt dann ab. Im kritischen Punkt wird sowohl

$$\frac{dr}{dT} \text{ als } \frac{dq}{dT} \text{ und } \frac{d(Apu)}{dT} = -\infty.$$

Im Zusammenhang mit dem eben erwähnten Verlauf von Apu steht die von E. Hermann und Bertrand gefundene Beziehung, dafs

$$\frac{Apu}{r} = q$$

für alle Dämpfe und bis zum kritischen Punkt hin nahezu linear mit der Temperatur wächst. Bilden wir den Differentialquotienten von Apu nach T , so ist

$$\frac{d(Apu)}{dT} = \frac{d(\varphi r)}{dT} = \frac{r d\varphi}{dT} + \varphi \frac{dr}{dT}$$

und da

$$\frac{d\varphi}{dT} = \text{konst.}$$

$$\frac{d(Apu)}{dT} = r \cdot \text{konst.} + \varphi \frac{dr}{dT}.$$

Von den beiden Gliedern der rechten Seite ist das erste stets positiv, das zweite negativ; lassen wir die Temperatur abnehmen, so wächst: $r \cdot \text{konst.}$, während $\varphi \frac{dr}{dT}$ seinem absoluten Werthe nach abnimmt, $\frac{d(Apu)}{dT}$ wird also bei genügend niederen Temperaturen positiv sein, gegen den kritischen Punkt zu wird es immer negativ, da $\frac{dr}{dT}$ dem Werthe $-\infty$ zustrebt und $r \cdot \text{konst.}$ fortwährend abnimmt.

Berechnet man nach der angegebenen Beziehung $\varphi = \frac{Apu}{r}$ für die in der Anmerkung Seite 176 angeführten kritischen Punkte, so erhalten wir Werthe, die ungefähr zwischen $\varphi = \frac{1}{6} \infty \frac{1}{7}$ für die einzelnen Dämpfe schwanken. Bei $\frac{1}{2}$ der kritischen Temperatur ist $\varphi = \frac{1}{16} \infty \frac{1}{17}$.*)

Verlauf der Grenzkurven im kritischen Punkt.

Nur die Regnault'schen Versuche geben innerhalb der Versuchstemperaturen vollständigen Aufschluß über das Sättigungsgebiet; für solche Dämpfe, wo Daten über σ , s und die Spannungskurve vorliegen wie z. B. bei Kohlensäure etc., lassen sich wohl die Grenzkurven im Arbeitsdiagramm zeichnen, für ihre Darstellung im Wärmediagramm fehlen uns Anhaltspunkte über die spezifische Flüssigkeitswärme c oder spezifische Dampfwärme h ; ebensowenig ist es möglich, die Adiabaten und Isodynamen im Arbeitsdiagramm zu bestimmen. Trotzdem läßt sich unter gewissen Annahmen auf den Verlauf der Grenzkurven im kritischen Punkt schließen. Betrachten wir die Gleichung:

$$h = c + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T};$$

$\frac{dr}{dT}$ wird, wie wir gesehen, im kritischen Punkt $= -\infty$, $\frac{r}{T}$ wird $= 0$. Daher

$$c_k - h_k = \infty.$$

Aus dem Verlauf der Grenzkurven in Tafel I geht aber hervor, daß h gegen den kritischen Punkt zu bei den meisten Dämpfen einem positiven, jedenfalls aber endlichen

*) Alle in diesem Paragraphen gemachten Darstellungen nach Theilen der kritischen Temperatur sollen nur den Zweck haben, ein allgemeines, alle Dampfarten umfassendes Bild der Veränderungen von r , φ und Apu zu geben. Daß übrigens solche Darstellungsweisen eines hohen theoretischen Interesses nicht entbehren, hat van der Waals, „Ueber die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes,“ gezeigt.

Werthe zustrebt. Wollen wir die letztere Annahme machen, so folgt, was auch sonst wahrscheinlich ist, dafs:

$$c_k = +\infty.$$

Die Grenzkurve der Flüssigkeit hat, im $S-T$ -Diagramm, im kritischen Punkt eine horizontale Tangente. Die beiden Grenzkurven treffen sich in einer Ecke. Diese Annahme über h bedingt aber zugleich auch einen bestimmten Verlauf der Grenzkurven im Volumen-Druck-Diagramm. Die Grenzkurven können hier nicht, wie es gewöhnlich gezeichnet wird, im kritischen Punkt in einer gemeinsamen horizontalen Tangente zusammenlaufen, sondern müssen ebenso wie im Wärme-Diagramm eine Ecke aufweisen. *) Dies folgt direkt aus dem Zusammenhang der beiden Diagramme, indem man sich das eine aus dem anderen entstanden denken kann durch eine Ausdehnung in der Richtung der Isothermen (Linien gleichen Druckes) und einer darauf folgenden in vertikaler Richtung.

Will man an der gewöhnlichen Annahme festhalten, d. h. die Grenzkurven im $p-v$ -Diagramm durch eine Abrundung verbinden, so ist man gezwungen das Gleiche im $S-T$ -Diagramm zu thun, d. h. anzunehmen, dafs h nicht stetig mit der Temperatur wächst, sondern vor dem kritischen Punkt wieder abnimmt und negativ wird.

Isothermen, Linien gleichen Druckes und Adiabaten.

Da für gesättigte Dämpfe der Druck nur Funktion der Temperatur ist, so sind die Linien konstanten Druckes im Wärmediagramm gleich den Isothermen horizontale Gerade. Ist für einen Körper die Spannungskurve gegeben, so läßt sich in das Diagramm ein Netz solcher Linien für gleiche Druckdifferenzen einzeichnen, der Abstand derselben wird gegen den kritischen Punkt zu immer geringer; während die Isothermen im Arbeitsdiagramm das umgekehrte Verhalten zeigen.

Der Verlauf der Adiabaten im $p-v$ -Diagramm muß punktweise bestimmt werden; dies kann am einfachsten mit Hilfe des Wärmediagrammes geschehen, wenn man sich für die in Betracht kommenden Dämpfe ein für allemal als Schema die Grenzkurven und die Kurven konstanter spezifischer Dampfmenge, nebst einer vertikalen Theilung nach dem Drucke verzeichnet.

Bei konstantem Drucke ist die Volumszunahme proportional der zugeführten Wärme, also auch der Entropiezunahme, es werden somit im Arbeitsdiagramm die Linien konstanten Druckes von den Adiabaten proportional getheilt; und daraus folgt nach einer einfachen geometrischen Ueberlegung, dafs sich für einen angenommenen konstanten Druck die Tangenten an alle Adiabaten in einem Punkte schneiden.

Kurven konstanter Dampfmenge.

Die spezifische Dampfmenge x nennen wir das Gewicht an Dampf, das in der Gewichtseinheit Dampf- und Flüssigkeitsmischung enthalten ist. Wenn wir für ver-

*) Dafs diese Ecke sich bei Abbildung von Versuchsergebnissen verwischt, ist selbstverständlich, sie muß aber gedacht und gezeichnet werden, sobald man bei theoretischen Untersuchungen vom kritischen Punkt als einem Zustandspunkt von ganz bestimmter Temperatur, Druck, Volumen und Entropie spricht.

schiedene Werthe von x die Kurven zeichnen, auf welchen diese Werthe konstant bleiben, so erhalten wir dadurch ein Liniennetz, welches uns Aufschluß über die Aenderung der Dampfmenge auf einer beliebigen Zustandskurve giebt. Für die linke Grenzkurve ist $x=0$, für die rechte $x=1$, sie sind also selbst Kurven konstanter Dampfmenge und bilden die beiden äußersten Kurven dieser Schaar.

Bei konstanter Temperatur wächst die Dampfmenge x proportional der Entropie denn es ist für $T = \text{konst.}$

$$T d\eta = r \cdot dx$$

und

$$\frac{dx}{d\eta} = \text{konst.};$$

es theilt daher eine Schaar von equidifferenten Kurven konstanter Dampfmenge eine Isotherme in gleiche Theile, und die Tangenten an die Kurven $x = \text{konst.}$ für dieselbe Isotherme schneiden sich in einem Punkt. Theilen wir alle zwischen den beiden Grenzkurven liegenden Isothermenstrecken in je n gleiche Theile, so erhalten wir eine Schaar von Kurven konstanter Dampfmenge für die Werthe:

$$x = \frac{1}{n}, \frac{2}{n}, \frac{3}{n}, \dots, \frac{n-1}{n}.$$

Nach diesem Verfahren sind auf den Taf. XVIII, XIX, XX für die verschiedenen Dämpfe im Wärmediagramm die Kurven konstanter Dampfmenge verzeichnet.

Ganz analog verhalten sich diese Kurven im Arbeitsdiagramm, denn für konstanten Druck ist:

$$\frac{dx}{dv} = \text{konst.}$$

Die spezifische Wärme der Kurven gleicher Dampfmenge findet sich aus der Wärme-gleichung gesättigter Dämpfe

$$dQ = (1-x)c \cdot dT + x \cdot h \cdot dT + r \cdot dx,$$

wenn wir $x = \text{konst.}$ setzen und durch dT dividiren:

$$c_x = c + x(h - c)$$

oder nach der Beziehung Seite 173:

$$c_x = c + x \left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} \right).$$

Bei konstanter Temperatur ist der Klammerausdruck konstant und c_x wächst proportional mit x ; diese Beziehung folgt übrigens direkt aus der Eigenschaft, daß sich die Tangenten an die Kurven $x = \text{konst.}$ für $T = \text{konst.}$ in einem Punkte schneiden.

Nullkurve.

Betrachten wir Fig. 11, welche ungefähr den Verhältnissen bei Wasserdampf entspricht, für eine Isotherme T die Tangentialrichtungen der sie durchkreuzenden Kurven $x = \text{konst.}$, so sehen wir, daß diese Richtung beim Uebergang von der linken zur rechten Grenzkurve allmählich aus der positiven Richtung in die negative übergeht;

es muß also einen Werth von x geben, x_0 , für welchen die Tangente gerade vertikal $\left(\frac{dT}{dS}\right)_{x_0} = 0$ ist, das heißt die Kurve konstanter Dampfmenge von einer Adiabate be-

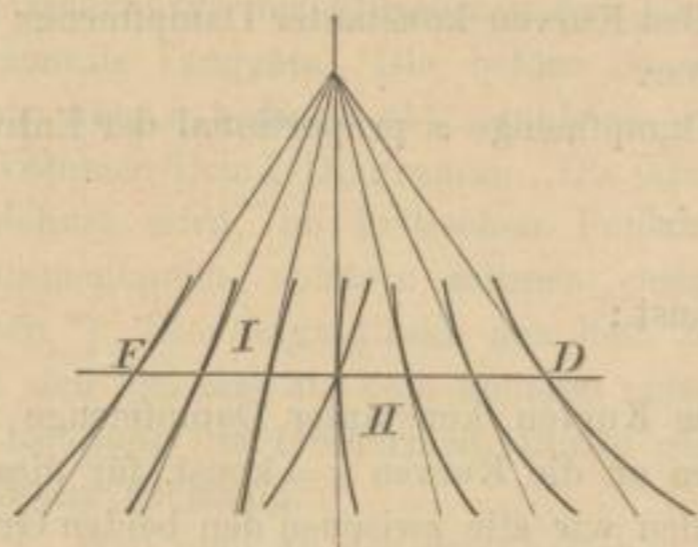


Fig. 11.

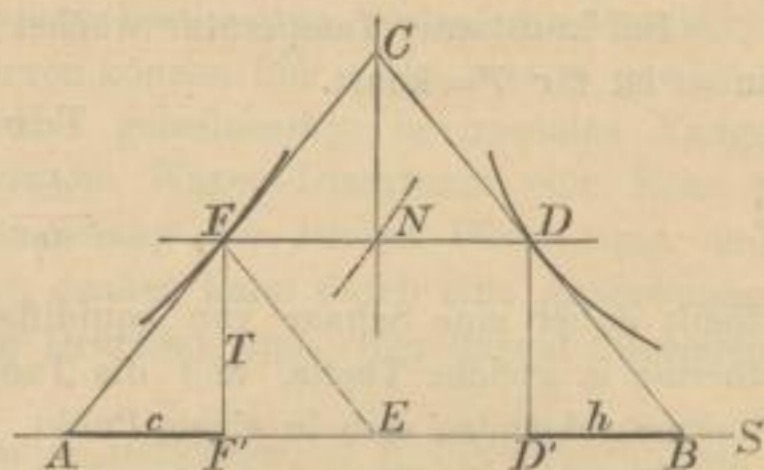


Fig. 12.

berührt wird. Bestimmen wir für das ganze Sättigungsgebiet diese Punkte, so erhalten wir die Nullkurve*), sie theilt das Sättigungsgebiet in zwei Felder I und II und es ist in:

$$\text{I. } \left(\frac{dS}{dT}\right)_{x=\text{konst.}} > 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{dx}{dT}\right)_{s=\text{konst.}} < 0$$

$$\text{in II. } \left(\frac{dS}{dT}\right)_{x=\text{konst.}} < 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{dx}{dT}\right)_{s=\text{konst.}} > 0$$

auf der Nullkurve selbst sind die genannten Differentialquotienten = 0.

Nach der erwähnten Eigenschaft, daß sich für eine Isotherme alle Tangenten an die Kurven $x = \text{konst.}$ in einem Punkte schneiden, läßt sich die Nullkurve auch definiren als der geometrische Ort der Fußpunkte der Senkrechten vom Tangenten-schnittpunkt der Grenzkurven auf die Isothermen, wobei zu bemerken, daß die Nullkurve nur so lange eine physikalische Bedeutung hat, als sie innerhalb des Sättigungsgebietes fällt.

Es sei Fig. 12 N ein Punkt der Nullkurve, dann ist die spezifische Dampfmenge für diesen Punkt:

$$x_0 = \frac{FN}{FD};$$

ziehen wir $FE \parallel DB$, so ist FCD ähnlich AFE und daher:

$$\frac{FN}{FD} = \frac{AF'}{AE}$$

und wegen $AF' = c$ und $F'E = DB = h$

*) Weyrauch, „Zur Theorie der Dämpfe“, in Bd. 20, 1876 der Zeitschr. d. V. d. Ing.

$$x_0 = \frac{c}{c-h}$$

oder

$$x_0 = \frac{c}{\frac{r}{T} - \frac{dr}{dT}}$$

Nach dieser Formel sind in den Tabellen des Anhanges für verschiedene Dämpfe die Werthe von x_0 berechnet und danach auf den Taf. XVIII—XX der Verlauf der Nullkurve in den Wärmediagrammen gezeichnet.

Weyrauch hat gefunden, daß sich für Wasserdampf x_0 sehr genau als lineare Funktion der Temperatur darstellen lasse

$$x_0 = \alpha + \beta t;$$

dasselbe hat Zeuner von Ammoniak konstatiert. Die Tabellen des Anhanges lassen eine Untersuchung der übrigen Dämpfe in dieser Richtung zu. Es müßten einfach die in der Tabelle aufgeführten Differenzen der Werthe von x_0 für gleiche Temperaturintervalle konstant sein. Ein Vergleich zeigt, daß dies bei keinem der Dämpfe so genau wie bei Wasser, bei allen aber mit ähnlicher Annäherung wie bei Ammoniak der Fall ist. Wählen wir in der geometrischen Darstellung x als Abscissen, T als Ordinaten, so werden die Adiabaten krumme Linien, die Kurven $x = \text{konst.}$ vertikale Gerade und die Verbindung der Berührungspunkte (die Nullkurve) wird unter der zuletzt gemachten Annahme eine Gerade.

Diskussion der Nullkurve.

Bei allen Dämpfen mit Ausnahme des Alkohols — den wir wegen Unsicherheit der Versuchswerthe überhaupt außer Acht lassen müssen — nimmt auf der Nullkurve die spezifische Dampfmenge x_0 mit der Temperatur zu, ebenso die Entropie, d. h. die spezifische Wärme der Nullkurve ist positiv.

Diese beiden Erscheinungen folgen allgemein aus der Thatsache, daß sowohl c als h mit der Temperatur wachsen, es ist nämlich

$$x_0 = \frac{c}{c-h} = \frac{1}{1 - \frac{h}{c}}$$

und dieser Ausdruck wächst unter den gemachten Annahmen über c und h immer mit der Temperatur, solange h negativ bleibt.

Setzen wir den Werth für x_0 in die allgemeine Wärme Gleichung

$$dQ = (1-x)c dT + xh dT + r dx$$

ein, so wird die Summe der beiden ersten Glieder = 0 und wir erhalten

$$dQ = r dx_0 = T dS$$

und

$$c_0 = T \frac{ds}{dT} = r \frac{dx_0}{dT}$$

als Ausdruck für die spezifische Wärme der Nullkurve; da, wie wir eben gesehen, $\frac{dx_0}{dT}$ stets positiv ist, so ist es auch c_0 .

Wollte man x_0 als lineare Funktion von T gelten lassen, so wäre $\frac{dx_0}{dT} = \text{konst.}$
und $c_0 = \text{konst. } r.$

Hat die rechte Grenzkurve eine vertikale Tangente, so ist der Berührungspunkt ein Punkt der Nullkurve, wie die Figuren für Chloroform, Chlorkohlenstoff und Alkohol Taf. XIX zeigen. Verläuft die Grenzkurve bis zum kritischen Punkt in negativer Richtung, so endet die Nullkurve im kritischen Punkt (siehe Kohlensäure Taf. XX).

Kurven konstanten Volumens im Wärmediagramm.

Auf Taf. XX finden sich für Wasser und Kohlensäure die Kurven $v = \text{konst.}$ gezeichnet, sie haben gleich den Kurven konstanter Dampfmenge die Eigenschaft, daß sie bei equidifferenten Werthen von v jede Isotherme in gleiche Theile theilen, die Tangenten an die Kurven gleichen Volumens für eine bestimmte Temperatur schneiden sich in einem Punkt. Solange man σ als konstant annehmen kann, ist die linke Grenzkurve eine Linie konstanten Volumens.

Einen Ausdruck für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen finden wir, wenn wir in den allgemeinen Ausdruck:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{c(1-x)dT + hx dT + r dx}{dT}$$

dx , nach der Beziehung: $xu = v - \sigma$ substituieren. Es ist: $dx = \frac{-d\sigma - x du}{u}$

und $c_v = c - \frac{r}{u} \frac{d\sigma}{dT} + x \left(h - c - \frac{r}{u} \frac{du}{dT} \right)$

oder $c_v = c - \frac{r}{u} \frac{d\sigma}{dT} + x \left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} - \frac{r}{u} \frac{du}{dT} \right).$

Will man $\sigma = \text{konst.}$ annehmen, so fällt das zweite Glied rechts fort; in diesem Fall wird für die linke Grenzkurve ($x = 0$) $c_v^* = c.$

Für die rechte Grenzkurve ($x = 1$) ergibt sich weil $c + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = h$ und $du + d\sigma = ds$ gesetzt werden kann:

$$c_v = h - \frac{r}{u} \cdot \frac{ds}{dT}.$$

Dieser Ausdruck hat für den kritischen Punkt einen endlichen Werth; wenn wir annehmen, daß h und in Folge dessen auch $\frac{ds}{dT}$ im kritischen Punkt endliche Werthe haben.

Die Isodynamen.

Da $r - Apu = q$ nur eine Funktion der Temperatur ist, so wächst bei konstanter Temperatur auch die Energie proportional der Entropie, dem Volumen und der Dampfmenge und die Isodynamen verhalten sich zu den Isothermen genau in gleicher Weise

wie die Kurven gleichen Volumens etc. Auch hier schneiden sich für $T = \text{konst.}$ die Tangenten in einem Punkt; und zwar gelten diese Eigenschaften in gleicher Weise für das Wärme- wie für das Arbeits-Diagramm.

Die spezifische Wärme der Isodynamen erhalten wir, wenn wir in den allgemeinen Ausdruck $d\alpha$, nach der Beziehung der Isodynamen:

$$c dT + d(xq) - Ap d\sigma = 0$$

substituieren. Auf diese Weise bestimmt sich:

$$c_u = c \left(1 - \frac{r}{q}\right) + Ap \cdot \frac{r}{q} \cdot \frac{d\sigma}{dT} + x \left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} - \frac{r}{q} \cdot \frac{dq}{dT}\right);$$

daraus erhalten wir in der linken Grenzkurve bei Vernachlässigung von $d\sigma$

$$c_u = -c \cdot \frac{Apu}{q}.$$

In der rechten Grenzkurve wird bei Berücksichtigung von $d\sigma$:

$$c_u = h \left(1 - \frac{r}{q}\right) + A \frac{r}{q} \frac{p ds + u dp}{dT} - \frac{r^2}{q \cdot T};$$

wollen wir $d\sigma = 0$ setzen, so wird

$$c_u = h \left(1 - \frac{r}{q}\right) + A \frac{r}{q} \frac{d(pu)}{dT} - \frac{r^2}{q \cdot T}.$$

Für den kritischen Punkt wird:

$$c_u = h \left(1 - \frac{r}{q}\right) + A \cdot p \frac{r}{q} \cdot \frac{ds}{dT};$$

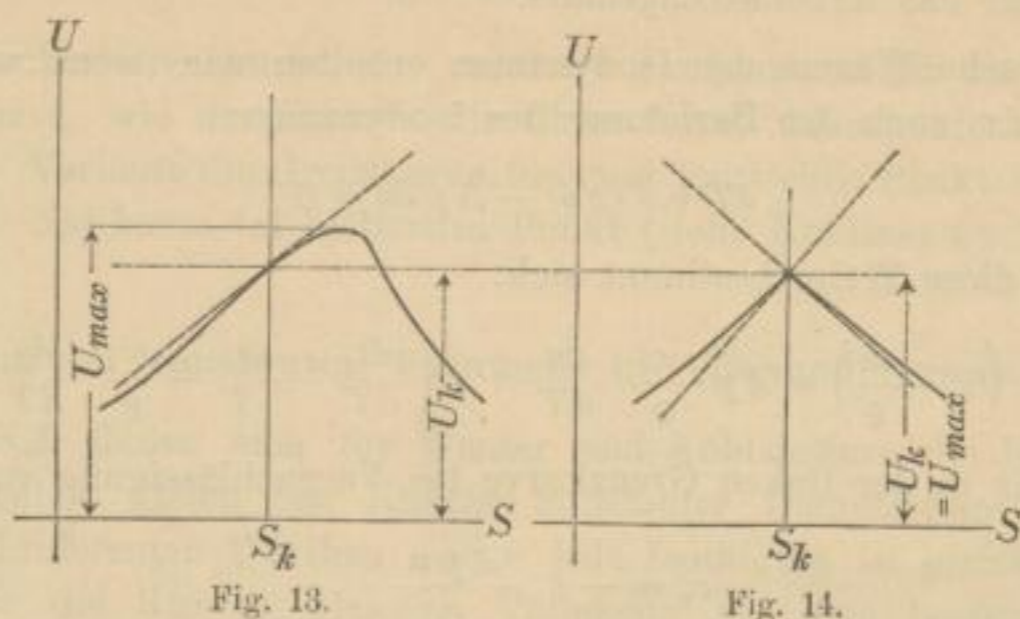
welcher Ausdruck unter den gemachten Annahmen über h , $\frac{ds}{dT}$ und $\frac{r}{q}$ ebenfalls einen endlichen Werth ergibt. Auf Taf. XX sind für Wasser und Kohlensäure die Isodynamen verzeichnet.

Die Energie der Grenzkurven und des kritischen Punktes.

Auf der linken Grenzkurve wächst die Energie mit der Temperatur bis zum kritischen Punkt. Im kritischen Punkt tangirt die Isotherme die Grenzkurve; da wir annehmen müssen, daß $\frac{Apu}{r}$ im kritischen Punkt für jene tangirende Isotherme einen endlichen Werth hat, so ist auf der Grenzkurve im kritischen Punkt die Energie noch im Wachsen begriffen: $\frac{dU}{dS}$ und $\frac{dU}{dv}$ sind positiv.

Will man nun einen stetigen Uebergang von der linken zur rechten Grenzkurve annehmen, so würde das absolute Energiemaximum des gesättigten Dampfes nicht im kritischen Punkte liegen, sondern auf einem Punkte der rechten Grenzkurve, von niederer

Temperatur und Druck als der kritischen; während hingegen unsere Annahme einer Ecke ein Energiemaximum im kritischen Punkt zuläßt. In Fig. 13 und 14 sind diese



beiden Annahmen skizzirt, indem die Energie als Ordinaten, die Entropie als Abscissen gewählt sind; der Index k bezieht sich auf den kritischen Punkt.

A n h a n g.

Diskontinuierliche Darstellungsweisen.

Bisher wurde bei allen Darstellungen strenge an dem in der Einleitung ausgesprochenen Prinzip der Kontinuität festgehalten, nach welchem jedem Zustand des Körpers ein und nur ein Punkt der Darstellungsebene zugeordnet ist. Denken wir uns den Zustand des Körpers in der gewöhnlichen Weise durch zwei unabhängige Variable (ebene Koordinaten) gegeben, so ist durch den genannten Grundsatz bedingt, daß diese Variablen immer Zustandsfunktionen sein müssen. Nun wird es aber in manchen Fällen möglich sein, brauchbare Darstellungsmethoden zu erhalten, auch ohne sich an jenen Grundsatz zu binden. Handelt es sich z. B. um die Darstellung einer gegebenen Zustandskurve, und sollen dabei gewisse Größen, welche vom Verlaufe der Kurve abhängen (wie die Arbeit oder Wärme), besonders deutlich werden, während es nicht notwendig ist, die einzelnen Zustände selbst durch das Diagramm unmittelbar erkennen zu lassen, dann können wir als Koordinaten, anstatt Zustandsfunktionen, auch solche Größen anwenden, welche außer vom Körperzustand noch von der Art der Zustandsänderung abhängen, also Differentialausdrücke von Zustandsfunktionen sind. In diesem Falle werden einem und demselben Zustandspunkt, je nach der Richtung der Zustandsänderung in demselben, verschiedene Punkte der Darstellungsebene entsprechen. Ändert eine Zustandskurve, in irgend einem kontinuierlichen Diagramm, plötzlich ihre Richtung, so wird die entsprechende Kurve im „diskontinuierlichen“ Diagramm unstetig. So würde

hier z. B. ein aus verschiedenen Kurven zusammengesetzter Kreisprozess in lauter isolirte Kurvenstrecken auseinander fallen.

Für manche Untersuchungen ist es von Vortheil, die bei einer Zustandsänderung geleistete oder aufgenommene Arbeit graphisch als Funktion des Volumens darzustellen, indem wir v als Abscissen und $\int p dv$ als Ordinaten auftragen; die dadurch erhaltene Linie (Arbeitskurve) ist die Integralkurve zu der entsprechenden Druckkurve im $p-v$ -Diagramm und könnte aus derselben mit Hilfe des Integraphen direkt mechanisch gezeichnet werden. In gleicher Weise ließe sich zu einer im Wärmediagramm gegebenen Kurve die Integralkurve bestimmen, oder man könnte in das erstgenannte Diagramm die Wärme ebenfalls als Funktion des Volumens einzeichnen. Alles wären Beispiele für diskontinuirliche Diagramme.

Das Wärmedruckdiagramm. *)

Diese Darstellungsweise bezweckt, zu einer im Arbeitsdiagramm gegebenen Kurve eine entsprechende zu bilden, welche die Wärme in ganz gleicher Weise darstellt wie erstere die Arbeit, nämlich als Fläche über der Volumenachse; die Ordinaten dieses Diagramms werden daher $= \frac{1}{A} \cdot \frac{dQ}{dv} = P$ und es ist $\frac{1}{A} \cdot dQ = P dv$, ganz analog wie: $dL = p dv$, man hat daher P den Wärmedruck und die ganze Darstellungsweise Wärmedruckdiagramm genannt; Namen, die man nie anwenden sollte, ohne darauf hinzuweisen, daß jene Analogie, der sie entsprungen, nur eine äußere, scheinbare ist. Der Druck p ist durch den Zustand eines Körpers vollständig bestimmt; die Größe P

$$P = \frac{1}{A} \cdot \frac{dQ}{dv} = T \cdot \frac{dS}{dv} \cdot \frac{1}{A}$$

ist überhaupt nicht vorhanden, so lange nur der Zustand des Körpers gegeben ist, sie erscheint erst bei einer Zustandsänderung und hat für denselben Zustand unendlich viele Werthe, je nach der Richtung dieser Aenderung.

Der Wärmedruck kann je nach dem Vorzeichen des Differentialquotienten $\frac{dS}{dv}$ positiv oder negativ sein; nimmt v zu (Expansion), so ist P positiv für Wärmeaufnahme, negativ für Wärmeabgabe; nimmt v ab (Kompression), so ist P für Wärmeabgabe positiv und für Aufnahme negativ. Für konstantes Volumen wird $P = \infty$, und daher die Wärme nicht mehr darstellbar; so würde z. B. die Grenzkurve der Flüssigkeit für gesättigte Dämpfe ins Unendliche verlaufen, ebenso die Explosionskurve bei Gasmaschinendiagrammen.

Die Adiabaten fallen im Wärmedruckdiagramm sämtlich in die Abscissenachse.

Da bei konstanter Energie $\frac{1}{A} \cdot dQ = dL$, $p dv = P dv$ und folglich $p = P$ ist, so sind die Isodynamen im Wärmedruckdiagramm für alle Körper identisch mit jenen im Arbeitsdiagramm.

*) Dwellshauvers-Dery, Bulletin de la S. Ind. Mulhouse, 1888 n. 89, und Lüders, Bd. 34, 1890 der Zeitschr. d. V. d. Ing. daselbst eine ausführliche Litteraturangabe des Gegenstandes

Für vollkommene Gase wird:

$$p = \frac{c_v dT + p dv}{dv} = c_v \cdot \frac{dT}{dv} + p \quad \text{oder}$$

$$P = \frac{c_v}{R} \cdot \frac{p dv + v dp}{dv} + p = \frac{c_v}{R} \cdot v \cdot \frac{dp}{dv} + \left(1 + \frac{c_v}{R}\right) p.$$

Daraus erhalten wir z. B. für Kurven von der Gleichung $p v^n = \text{konst.}$

$$p = \frac{\text{konst.}}{v^n} \quad \text{und} \quad \frac{dp}{dv} = -\frac{n \cdot \text{konst.}}{v^{n+1}} \quad \text{und}$$

$$AP. = -\frac{c_v}{R} \cdot v \cdot \frac{n \cdot \text{konst.}}{v^{n+1}} + \left(1 + \frac{c_v}{R}\right) \frac{\text{konst.}}{v^n} \quad \text{oder}$$

$$P v^n = \text{konst.} \cdot \frac{1}{A} \left(1 + \frac{c_v}{R} - n \cdot \frac{c_v}{R}\right) = \text{konst.} \cdot \frac{1}{A} \cdot \left(\frac{c_p}{R} - n \cdot \frac{c_v}{R}\right)$$

das heißt Kurven von der Form $p v^n = \text{konst.}$ ändern im Wärmedruckdiagramm nur die Konstante der rechten Seite.

Für die Kurven konstanten Druckes ist $\frac{dp}{dv} = 0$ und daher

$$P = \frac{1}{A} \cdot \frac{c_p}{R} \cdot p = \text{konst.},$$

sie sind also horizontale Gerade, die Wärmezufuhr ist proportional der Volumszunahme.

Ist uns eine Kurve nicht durch ihre Gleichung, sondern nur punktweise oder durch Zeichnung im $p v$ -Diagramm gegeben, so ist zu ihrer Uebertragung in das Wärmedruckdiagramm die Bestimmung des Differentialquotienten $\frac{dp}{dv}$ nöthig, dies muß entweder näherungsweise durch Berechnung des Differenzenquotienten oder durch Messung im $p v$ -Diagramm geschehen; beides höchst unsichere Methoden. Noch schlimmer steht es in dieser Beziehung mit den gesättigten Dämpfen; hier ist es erst durch Annahme von Näherungsformeln möglich, für den Wärmedruck P einen Ausdruck zu gewinnen, der nur p und v mit ihren Differentialen enthält.*) Diese Unsicherheiten und Schwierigkeiten lassen es fast als unfruchtbar erscheinen, das Wärmedruckdiagramm zur Umzeichnung von wirklichen Indikator diagrammen anzuwenden, deren unvermeidliche Fehler durch dasselbe nur noch karriert werden. Werthvoll jedoch scheint mir die Methode zur anschaulichen Darstellung der Wärmebewegung zwischen Dampf (Gas) und Cylinderwandung für gewisse angenommene, typische Expansionskurven. Sonst ist wohl immer dem Temperatur-Entropie-(Wärme-)Diagramm der Vorrang einzuräumen; denn dieses gestattet immer eine punktweise Uebertragung aus dem Indikator diagramm, ohne Messung von Tangentenrichtungen, und als geometrische Darstellung des zweiten Hauptsatzes steht es im einfachsten und klarsten Zusammenhang mit den Grundgesetzen der Thermodynamik.

*) Lüders. Zeitschr. d. V. d. Ing. Bd. 34.

1. Wasser. ^{*)}					2. Alkohol. ^{**)}			3. Aether.	
t Temperatur Celsius	$r = \int_0^t \frac{c \cdot dt}{T}$	$\frac{r}{T}$	$x_0 = \frac{c}{r} \frac{dr}{dt}$	Differenz	t Temperatur Celsius	$r = \int_0^t \frac{c \cdot dt}{T}$	$\frac{r}{T}$	$r = \int_0^t \frac{c \cdot dt}{T}$	$\frac{r}{T}$
0	0,00000	2,2216	0,3428		0	0,00000	0,8663	0,00000	0,3443
10	0,03568	2,1185	0,3555	0,0127	10	0,02011	0,8489	0,01014	0,3291
20	0,07074	2,0225	0,3682	0,0127	20	0,04034	0,8211	0,02032	0,3143
30	0,10453	1,9328	0,3810	0,0128	30	0,06074	0,7937	0,03067	0,2999
40	0,13800	1,8487	0,3938	0,0128	40	0,08133	0,7613	0,04122	0,2856
50	0,16946	1,7699	0,4067	0,0129	50	0,10214	0,7238	0,05199	0,2722
60	0,19911	1,6957	0,4196	0,0129	60	0,12321	0,6836	0,10851	0,2589
70	0,22888	1,6258	0,4326	0,0130	70	0,14453	0,6432	0,12530	0,2458
80	0,25785	1,5598	0,4457	0,0131	80	0,16619	0,6037	0,14178	0,2330
90	0,28706	1,4974	0,4588	0,0131	90	0,18815	0,5670	0,15796	0,2204
100	0,31356	1,4389	0,4720	0,0132	100	0,21044	0,5338	0,17386	0,2080
110	0,34039	1,3823	0,4852	0,0132	110	0,23309	0,5036	0,18950	0,1959
120	0,36725	1,3290	0,4985	0,0133	120	0,25611	0,4754	0,20489	0,1839
130	0,39220	1,2789	0,5118	0,0133	130	0,27951	0,4492		
140	0,41723	1,2300	0,5252	0,0134	140	0,30391	0,4257		
150	0,44179	1,1839	0,5387	0,0135	150	0,32753	0,4030		
160	0,46578	1,1399	0,5522	0,0135					
170	0,48992	1,0977	0,5658	0,0136					
180	0,51241	1,0574	0,5794	0,0136					
190	0,53507	1,0187	0,5931	0,0137					
200	0,55735	0,9810	0,6068	0,0137					

*) Kolonne 2 und 3 nach Zeuner. **) Die Werthe von x_0 für Alkohol, nach welchen die Nullkurve auf Taf. III gezeichnet, sind durch ein Interpolationsverfahren gewonnen, da für Alkohol keine Formel für die Verdampfungswärme vorliegt.

4. Aceton.

t Temperatur Celsius	$r = \int_0^t \frac{c \cdot dt}{T}$	$\frac{r}{T}$	$x_0 = \frac{c}{\frac{r}{T} - \frac{dr}{dt}}$	Differenz
0	0,00000	0,5147	0,7736	
10	0,01896	0,4912	0,7929	0,0184
20	0,03696	0,4687	0,8065	0,0175
30	0,05493	0,4471	0,8201	0,0166
40	0,07190	0,4263	0,8318	0,0157
50	0,08841	0,4063	0,8506	0,0148
60	0,10518	0,3868	0,8706	0,0140
70	0,12169	0,3680	0,8898	0,0132
80	0,13795	0,3497	0,8964	0,0125
90	0,15398	0,3320	0,9082	0,0118
100	0,16979	0,3147	0,9193	0,0111
110	0,18539	0,2978	0,9297	0,0104
120	0,20080	0,2813	0,9395	0,0098
130	0,21601	0,2652	0,9487	0,0092
140	0,23105	0,2494	0,9574	0,0087

5. Chloroform.

t Temperatur Celsius	$r = \int_0^t \frac{c \cdot dt}{T}$	$\frac{r}{T}$	$x_0 = \frac{c}{\frac{r}{T} - \frac{dr}{dt}}$	Differenz
0	0,00000	0,2454	0,6828	
10	0,00838	0,2394	0,7088	0,0260
20	0,01650	0,2221	0,7347	0,0259
30	0,02438	0,2116	0,7606	0,0259
40	0,03204	0,2017	0,7865	0,0259
50	0,03949	0,1924	0,8123	0,0258
60	0,04675	0,1830	0,8381	0,0258
70	0,05382	0,1752	0,8638	0,0257
80	0,06071	0,1674	0,8894	0,0256
90	0,06744	0,1599	0,9150	0,0256
100	0,07402	0,1528	0,9405	0,0255
110	0,08045	0,1461	0,9659	0,0254
120	0,08674	0,1397	0,9912	0,0253
130	0,09289	0,1335		
140	0,09892	0,1277		
150	0,10483	0,1221		
160	0,11063	0,1167		

6. Chlorkohlenstoff.

t Temperatur Celsius	$r = \int_0^t \frac{c \cdot dt}{T}$	$\frac{r}{T}$	$x_0 = \frac{c}{T} \frac{dr}{dt}$	Differenz
0	0,0000	0,1905	0,8179	
10	0,00715	0,1818	0,8067	0,0188
20	0,01432	0,1736	0,8048	0,0181
30	0,02092	0,1657	0,8025	0,0177
40	0,02755	0,1582	0,8000	0,0174
50	0,03404	0,1510	0,8043	0,0154
60	0,04098	0,1440	0,8100	0,0147
70	0,04858	0,1373	0,8229	0,0139
80	0,05690	0,1308	0,8402	0,0133
90	0,06592	0,1246	0,8585	0,0129
100	0,06447	0,1185	0,9702	0,0117
110	0,07021	0,1126	0,9810	0,0108
120	0,07585	0,1069	0,9913	0,0103
130	0,08140	0,1012		
140	0,08685	0,0958		
150	0,09221	0,0906		
160	0,09750	0,0855		

7. Schwefelkohlenstoff.

t Temperatur Celsius	$r = \int_0^t \frac{c \cdot dt}{T}$	$\frac{r}{T}$	$x_0 = \frac{c}{T} \frac{dr}{dt}$	Differenz
0	0,0000	0,3297	0,5616	
10	0,00849	0,3147	0,5724	0,0108
20	0,01674	0,3004	0,5826	0,0102
30	0,02478	0,2867	0,5920	0,0094
40	0,03260	0,2736	0,6009	0,0089
50	0,04023	0,2610	0,6090	0,0081
60	0,04767	0,2489	0,6166	0,0076
70	0,05495	0,2371	0,6236	0,0070
80	0,06206	0,2258	0,6301	0,0065
90	0,06901	0,2148	0,6360	0,0059
100	0,07583	0,2041	0,6415	0,0055
110	0,08250	0,1938	0,6465	0,0050
120	0,08906	0,1837	0,6510	0,0045
130	0,09547	0,1739	0,6551	0,0041
140	0,10178	0,1642	0,6588	0,0037
150	0,10797	0,1548	0,6621	0,0033

8. Ammoniak. *)

t Temperatur Celsius	$r = \int_0^t \frac{c \cdot dt}{T}$	$\frac{r}{T}$	$x_0 = \frac{c}{T} \frac{dr}{dt}$	Differenz
-40	-0,1332	1,4293	0,3995	
-30	-0,1029	1,3570	0,4430	0,0435
-20	-0,0706	1,2840	0,4857	0,0427
-10	-0,0382	1,2108	0,5250	0,0393
0	0,0000	1,1380	0,5600	0,0388
10	0,0379	1,0682	0,6005	0,0369
20	0,0774	1,0040	0,6358	0,0353
30	0,1184	0,9415	0,6690	0,0338
40	0,1608	0,8807	0,7019	0,0323

*) Kolonne 2 und 3 aus Zeuner, Techn. Thermodynamik.

9. Kohlensäure. **)

t Temperatur Celsius	$r = \int_0^t \frac{c \cdot dt}{T}$	$\frac{r}{T}$	$x_0 = \frac{c}{T} \frac{dr}{dt}$	Differenz
-30	-0,0811	0,3113	0,7204	
-20	-0,0508	0,2784	0,7641	0,0437
-10	-0,0300	0,2444	0,8083	0,0442
0	0,0000	0,2083	0,8528	0,0445
+10	0,0352	0,1681	0,8972	0,0444
+20	0,0680	0,1194	0,9407	0,0435
+30	0,1010	0,0654	0,9781	0,0374

**) Kolonne 2 und 3 nach Schröter.

10. Schweflige Säure. ***)

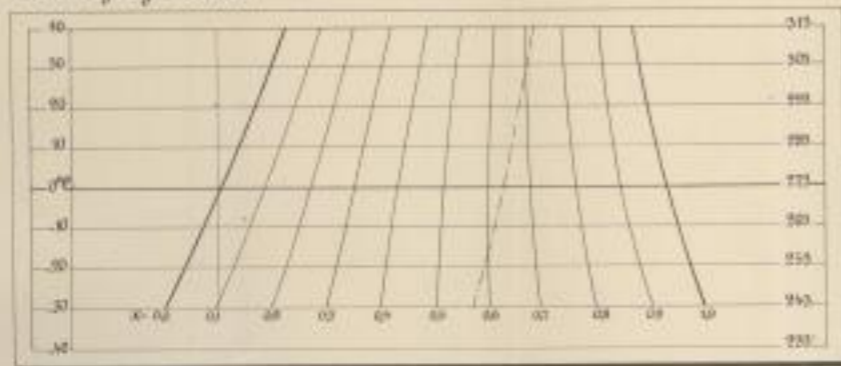
t Temperatur Celsius	$r = \int_0^t \frac{c \cdot dt}{T}$	$\frac{r}{T}$	$x_0 = \frac{c}{T} \frac{dr}{dt}$	Differenz
-30	-0,0422	0,4046	0,5725	
-20	-0,0276	0,3700	0,5941	0,0216
-10	-0,0185	0,3504	0,6154	0,0213
0	0,0000	0,3245	0,6364	0,0210
+10	0,0131	0,3145	0,6571	0,0207
+20	0,0257	0,2950	0,6775	0,0204
+30	0,0380	0,2778	0,6976	0,0201
+40	0,0499	0,2610	0,7175	0,0199

***) Kolonne 2 und 3 nach Ledoux.

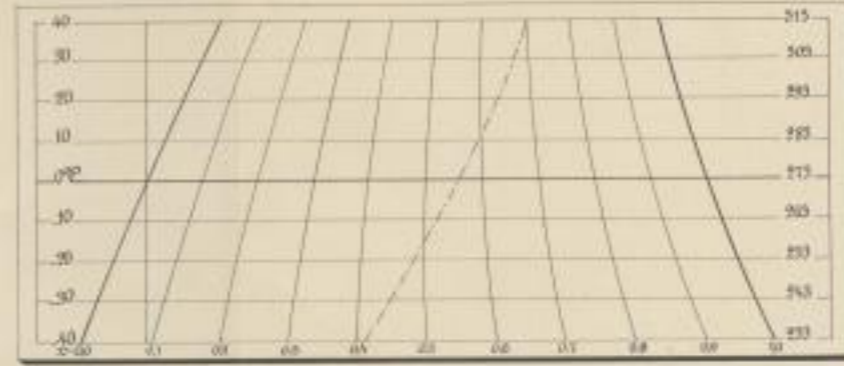
Druck von Leopold Simons, Berlin SW.

Wärmediagramme gesättigter Dämpfe.

Schweflige Säure

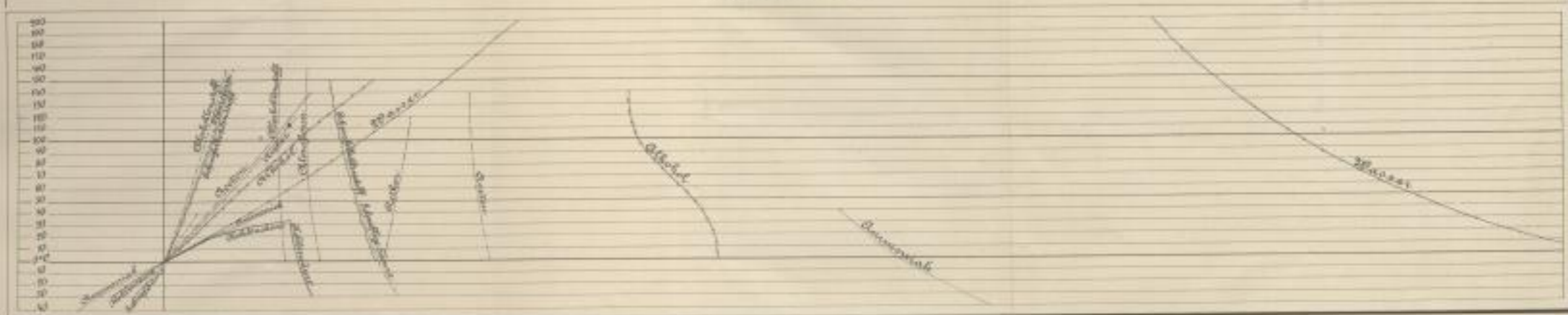


Ammoniak



Kurven gl. spec. Dampfmenge. Nullkurve.

Grenzkurven.

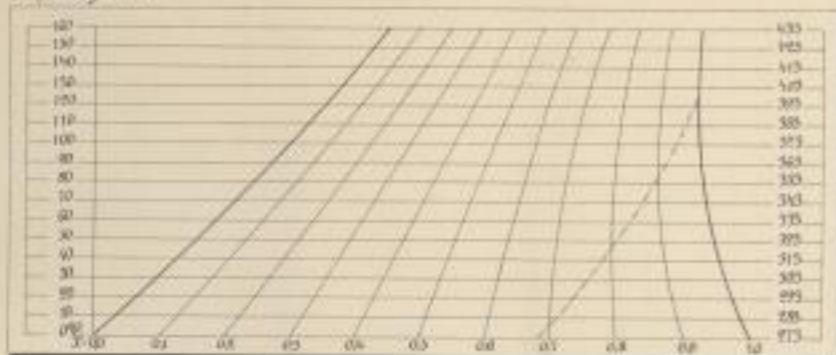


1777

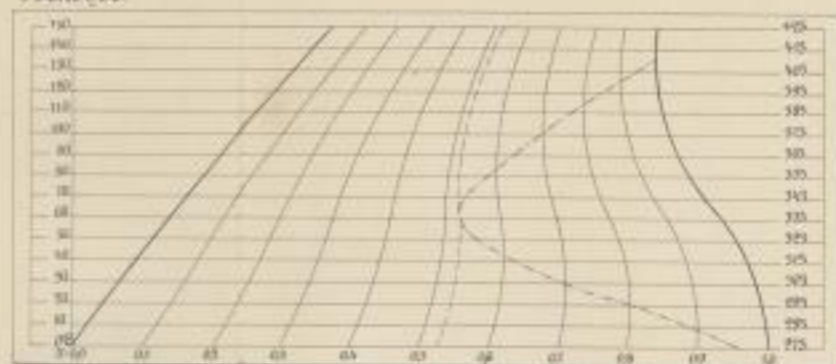
Mollier, das Wärmediagramm.

Tafel XIX

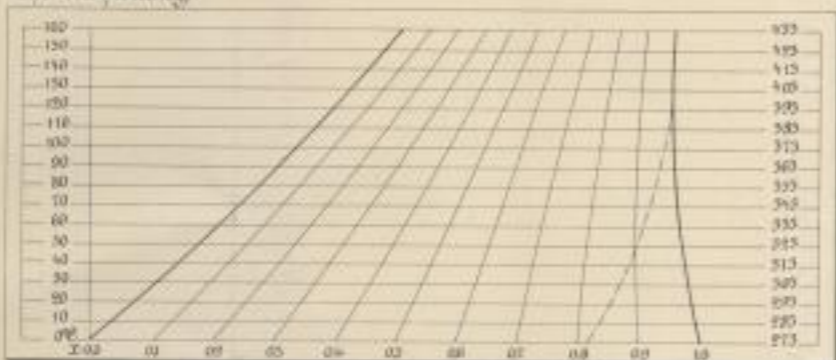
Chloroform



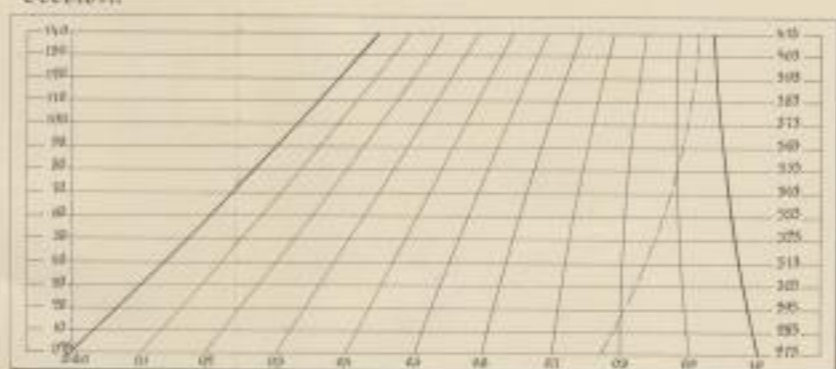
Alkohol



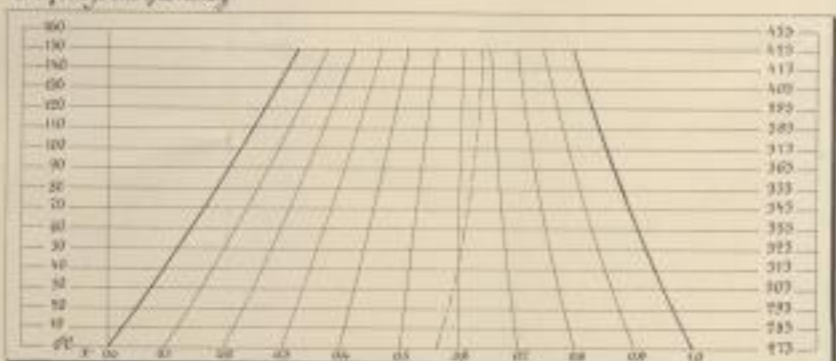
Chlorkohlenstoff



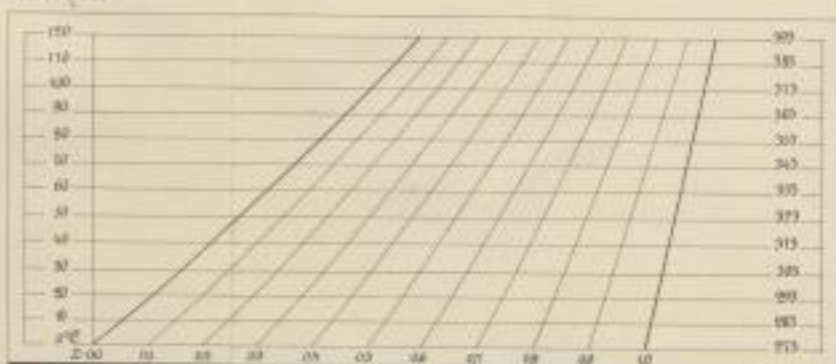
Aceton



Schwefelkohlenstoff

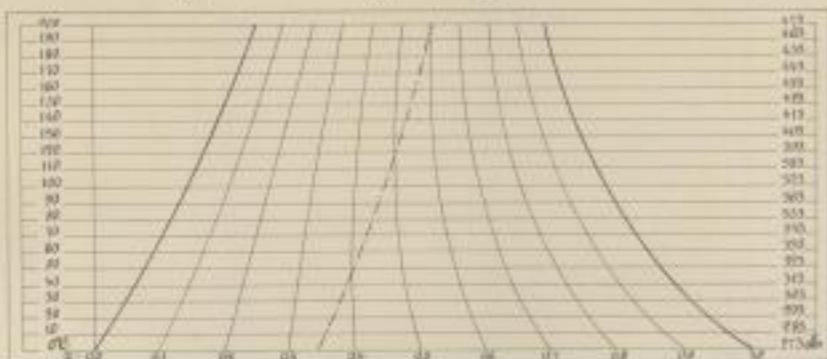


Äther



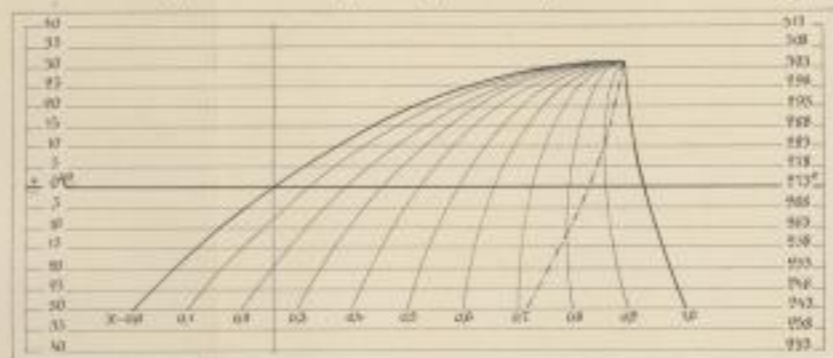
Kurven gl. spec. Dampfdichte - Nullkurve

Wärmediagramm des gesättigten Wasserdampfes

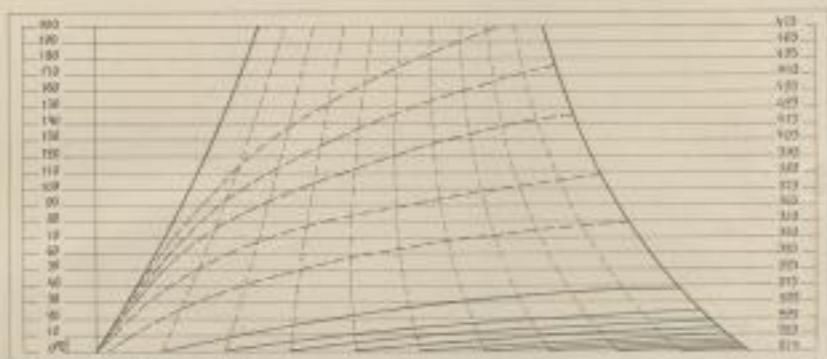


Kurven gleicher spec. Dampfmenge. Nullkurve.

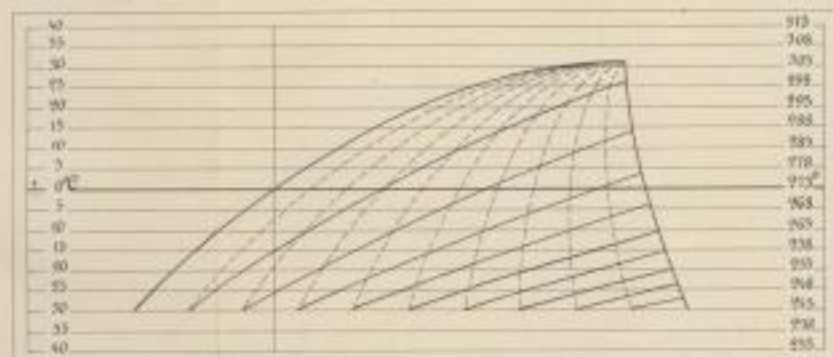
Wärmediagramm des gesättigten Kohlensäure-Dampfes



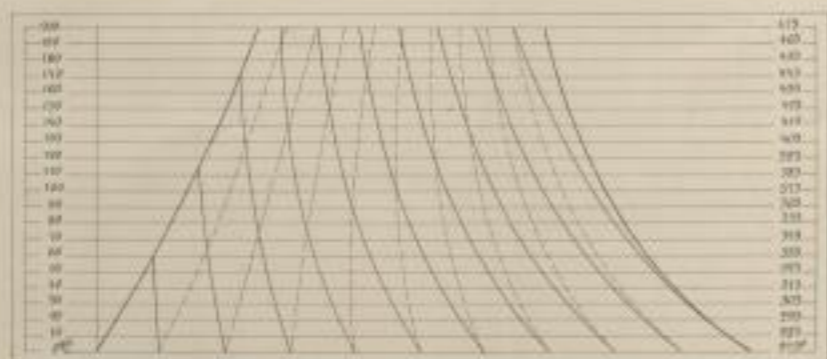
Kurven gleicher spec. Dampfmenge. Nullkurve.



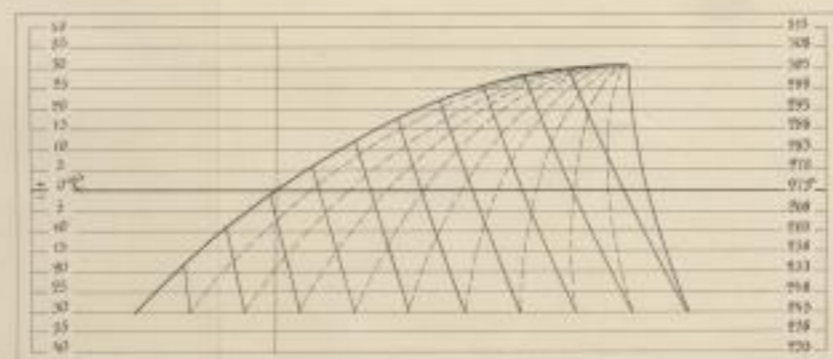
Kurven gleichen Volumens



Kurven gleichen Volumens



Isodynamen



Isodynamen

7



SLUB DRESDEN



3 2671266