

Die Energieverhältnisse beim Lippmann'schen Kreisprozess.

Von
Dr. K. Schreber.

G. Lippmann¹⁾ hat 1876 einen Kreisprozess veröffentlicht, mit dessen Hülfe er elektrische Energie in andere Energiearten umformen will, und für welchen vollständig analoge Formeln gelten sollen, wie für den Carnot'schen, wenn man elektrische Energie und Wärmeenergie einerseits und Potenzial und Temperatur andererseits sich entsprechen lässt. Trotzdem nun bei diesem Prozess durchaus nicht, wie behauptet, eine Umsetzung elektrischer Energie in Energie anderer Form stattfindet, vielmehr die Summe der elektrischen Energie über den ganzen Prozess erstreckt gleich Null ist, ist derselbe doch vielfach in die Litteratur, selbst in die neuesten Datums übergegangen. Ich halte es deshalb für angebracht, die einfache Rechnung durchzuführen, welche erkennen lässt, dass die Analogie zwischen dem Lippmann'schen und dem Carnot'schen eine rein äusserliche ist.

Der Lippmann'sche Kreisprozess ist folgendermassen gebildet: Es sei eine Seifenblase gegeben vom Radius r_1 ; dieselbe sei mit einer Elektrizitätsquelle vom Potenzial P_1 in Verbindung. Durch Hineinblasen von Luft möge ihr Radius bis auf r_2 vergrössert werden, während ihr Potenzial infolge der Verbindung mit der Elektrizitätsquelle ungeändert P_1 bleibt. Dabei wird eine bestimmte Menge elektrischer Energie auf die Blase überfliessen (isopotenzieller Prozess; entspricht dem isothermen). Dann werde die Verbindung mit der Elek-

1) G. Lippmann C. R. 82 1876 Seite 1425.

trizitätsquelle aufgehoben und die Blase isoliert (adiabatisch) weiter vergrößert bis zum Radius r_3 . Hierauf werde die Blase wieder mit einer Elektrizitätsquelle (Elektrizitätssenke) vom Potenzial $P_2 < P_1$ verbunden und ihr Radius dadurch, dass Luft ausströmt, verkleinert bis auf r_4 , welcher Werth so bestimmt ist, dass, wenn schliesslich die Blase wieder isoliert verkleinert wird, bis zum Radius r_1 auch die auf der Blase befindliche Elektrizitätsmenge wieder gleich der am Anfang des Prozesses ist. Die Blase hat also einen Kreisprozess durchgemacht, welcher ein umkehrbarer ist, wenn man darauf achtet, dass der Druck der Luft in der Blase stets gleich dem durch die elektrische Ladung modifizierten Druck der Oberflächenspannung ist. Die Analogie dieses Prozesses mit dem Carnot'schen ist scheinbar eine vollkommene.

Um den Wert von r_4 zu berechnen, haben wir die Bedingung zu benutzen, dass die Elektrizitätsmenge am Schlusse des Prozesses wieder dieselbe sein soll, wie am Anfang. Es sei dieselbe anfänglich e_1 . Während des ersten Teilprozesses werde aufgenommen $e_2 - e_1$, so dass sie also am Ende dieses Teiles e_2 ist. Während des zweiten Teilprozesses bleibt sie ungeändert e_2 , während des dritten fällt sie um $e_1 - e_2$ und während des vierten bleibt sie wieder konstant gleich e_1 . Da nun die elektrische Kapazität einer Kugel gleich dem Radius ist, erhalten wir die 4 Gleichungen:

$$1) \quad \begin{aligned} e_1 &= P_1 r_1 = P_2 r_4 \\ e_2 &= P_1 r_2 = P_2 r_3 \end{aligned}$$

Dieselben ergeben:

$$2) \quad \frac{r_1}{r_2} = \frac{r_4}{r_3}$$

Wieder vollkommen analog der bekannten Gleichung zwischen den 4 Werten des Volumens des Gases beim Carnot'schen Kreisprozess.

Untersucht man aber die Energieverhältnisse des Lippmann'schen Kreisprozesses, so stösst man auf einen fundamentalen Unterschied: Während beim Carnot'schen Prozess nur zwei Energieformen in betracht kommen, die Wärmeenergie und die Volumenenergie, haben wir beim Lipp-

mann'schen drei Energieformen, die elektrische, die Oberflächen- und die Volumenenergie. Wir wollen jetzt jede dieser drei Energieformen für den ganzen Prozess der Reihe nach berechnen und fangen mit der elektrischen Energie an.

Da während des ersten Teilprozesses bei konstantem Potenzial P_1 die Elektrizitätsmenge $(e_2 - e_1)$ aufgenommen wird, so wächst die elektrische Energie der Blase während dieses Prozesses um

$$3) \quad q_1 = P_1(e_2 - e_1) = P_1^2(r_2 - r_1)$$

Während des zweiten Teilprozesses bleibt die Elektrizitätsmenge der Blase ungeändert e_2 , es ändert sich aber ihr Potenzial, also auch die ihr entsprechende Energie. Diese Änderung beträgt

$$q'_2 = \int_2^3 e_2 dP.$$

Nun ist, da die elektrische Kapazität einer Kugel gleich dem Radius ist

$$e_2 = P_1 r_2 = Pr$$

also

$$r dP + P dr = 0$$

und somit

$$dP = -\frac{P}{r} dr = -\frac{P_1 r_2}{r^2} dr$$

also

$$4) \quad q'_2 = -P_1^2 r_2^2 \int_2^3 \frac{dr}{r^2} = P_1^2 r_2^2 \left(\frac{1}{r_3} - \frac{1}{r_2} \right)$$

Während des dritten Teilprozesses haben wir einen Vorgang genau analog dem des ersten, also ist die Änderung der elektrischen Energie der Blase

$$5) \quad q_2 = P_2^2(r_4 - r_3)$$

Und im letzten Teilprozess haben wir analog dem zweiten die Änderung der elektrischen Energie:

$$6) \quad q'_1 = P_2^2 r_4^2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right)$$

Die gesamte Änderung Q der elektrischen Energie während des ganzen Prozesses ist also:

$$\begin{aligned} Q &= q_1 + q'_2 + q_2 + q'_1 \\ &= P_1^2(r_2 - r_1) + P_1^2 r_2^2 \left(\frac{1}{r_3} - \frac{1}{r_2} \right) + P_2^2(r_4 - r_3) \\ &\quad + P_2^2 r_4^2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \end{aligned}$$

Unter Beachtung der Gleichungen 1 ergibt das:

$$\begin{aligned} Q &= P_1 P_2 (r_3 - r_4) + P_1 P_2 (r_2 - r_3) + P_1 P_2 (r_1 - r_2) \\ &\quad + P_1 P_2 (r_4 - r_1) = 0 \end{aligned}$$

Es wird also in diesem ganzen Kreisprozesse gar keine elektrische Energie in Energie irgend welcher anderer Form umgewandelt, und es sind deshalb alle Schlüsse, welche an ihn in bezug auf die Umformung elektrischer Energie angeknüpft worden sind, unzulässig.

Es ergeben sich übrigens zwischen den Änderungen der elektrischen Energie während der einzelnen Teilprozesse folgende einfachen Beziehungen:

$$\frac{q_1}{-q_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad \text{und} \quad \frac{q'_1}{-q'_2} = \frac{e_1}{e_2}$$

Als zweite Energieform des Kreisprozesses, welche der Berechnung unterworfen werden soll, wähle ich die Oberflächenenergie.

Wählen wir die Einheiten der beiden Faktoren der elektrischen Energie derart, dass ihr Produkt in demselben Mass gemessen wird, wie die mechanischen Energieformen, so erhalten wir für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der elektrischen Ladung der Oberfläche die Gleichung

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 - \frac{P\delta}{8\alpha_0} \right)$$

wo α_0 die Oberflächenspannung der ungeladenen Fläche und δ die Flächendichte der Elektrizität ist.

Es ist dabei angenommen, dass auch bei der geladenen Seifenblase die innere Oberfläche sowohl wie die äussere die

gleiche Spannung behalten; das entspricht ja nicht eigentlich der Wirklichkeit, da sich ja die elektrische Ladung nur auf der äusseren Fläche befindet und also auch nur deren Spannung beeinflusst. Ein Fehler entsteht aber dadurch nicht im Laufe der Rechnung und deshalb nehme ich diesen einfacheren Ausdruck.

Da für eine Kugel:

$$\delta = \frac{rP}{4\pi r^2} = \frac{P}{4\pi r}$$

so ist also

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 - \frac{1}{32\pi\alpha_0} \cdot \frac{P^2}{r} \right)$$

Die Änderung der Oberflächenenergie ist allgemein gegeben durch

$$O = \int \alpha do.$$

Da sich in unserem Falle jede der beiden Oberflächen der Seifenblase in gleicher Weise ändert, so erhalten wir

$$O = \int \alpha_0 \left(1 - \frac{1}{32\pi\alpha_0} \cdot \frac{P^2}{r} \right) 2 \cdot 8\pi r dr = 16\pi\alpha_0 \int r dr - \frac{1}{2} \int P^2 dr$$

Diese Integration haben wir nun für die einzelnen Teile unseres Kreisprozesses auszuführen.

Auf dem ersten Teilprozess ist P konstant, also

$$O_1 = 16\pi\alpha_0 \int_{r_1}^{r_2} r dr - \frac{P_1^2}{2} \int_{r_1}^{r_2} dr = 8\pi\alpha_0 (r_2^2 - r_1^2) - \frac{1}{2} P_1^2 (r_2 - r_1)$$

Auf dem zweiten Teilprozess haben wir

$$P = \frac{P_1 r_2}{r}$$

also

$$\begin{aligned} O'_2 &= 16\pi\alpha_0 \int_{r_2}^{r_3} r dr - \frac{1}{2} P_1^2 r_2^2 \int_{r_2}^{r_3} \frac{dr}{r^2} \\ &= 8\pi\alpha_0 (r_3^2 - r_2^2) + \frac{1}{2} P_1^2 r_2^2 \left(\frac{1}{r_3} - \frac{1}{r_2} \right) \end{aligned}$$

Analog die beiden anderen Prozesse.

$$O_2 = \gamma \pi \alpha_0 (r_4^2 - r_3^2) - \frac{1}{2} P_2^2 (r_4 - r_3)$$

$$O'_1 = \gamma \pi \alpha_0 (r_1^2 - r_4^2) + \frac{1}{2} P_2^2 r_4^2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right)$$

Jede der Energieänderungen der vier Teilprozesse besteht also aus zwei Anteilen, von denen der eine unabhängig ist von der elektrischen Ladung, also die Änderung der Oberflächenenergie darstellt, als ob die Seifenblase nicht geladen wäre, während der andere Anteil wesentlich durch die elektrische Ladung bestimmt ist. Die Summe der ersten Anteile muss selbstverständlich Null sein, die Summe der übrigen ergibt:

$$\begin{aligned} O &= O_1 + O'_2 + O_2 + O'_1 \\ &= -\frac{1}{2} P_1^2 (r_2 - r_1) + \frac{1}{2} P_1^2 r_2^2 \left(\frac{1}{r_3} - \frac{1}{r_2} \right) - \frac{1}{2} P_2^2 (r_4 - r_3) \\ &\quad + \frac{1}{2} P_2^2 r_4^2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \\ &= -\frac{1}{2} P_1 P_2 (r_3 - r_4) + \frac{1}{2} P_1 P_2 (r_2 - r_3) - \frac{1}{2} P_1 P_2 (r_1 - r_2) \\ &\quad + \frac{1}{2} P_1 P_2 (r_4 - r_1) \\ 7) \quad &= P_1 P_2 \frac{(r_2 - r_1)(r_2 - r_3)}{2} \end{aligned}$$

Da nach der ganzen Anordnung des Kreisprozesses

$$r_1 < r_2 < r_3 > r_4 > r_1$$

so ist also O negativ, d. h. die Oberflächenenergie hat während des Prozesses abgenommen.

Wir haben nun noch die Änderung der Volumenenergie während des Kreisprozesses zu berechnen:

Die allgemeine Formel für die Änderung der Volumenenergie ist

$$A = - \int p \, dv.$$

In unserer Aufgabe ist

$$p = \frac{4\alpha}{r} = \frac{4\alpha_0}{r} \left(1 - \frac{1}{32\pi\alpha_0} \cdot \frac{P^2}{r} \right)$$

und

$$dv = 4\pi r^2 dr$$

$$A = - \int \frac{4\alpha_0}{r} \left(1 - \frac{1}{32\pi\alpha_0} \cdot \frac{P^2}{r}\right) 4\pi r^2 dr = -16\pi\alpha_0 \int r dr + \frac{1}{2} \int P^2 dr$$

d. h. während des ganzen Kreisprozesses hat man stets

$$A = -O$$

Als Summe der Änderung der Volumenenergie während des Prozesses erhalten wir also:

$$8) \quad A = P_1 P_2 \frac{(r_2 - r_1)(r_3 - r_2)}{2},$$

wie das ja auch nach dem Energieprinzip zu erwarten war.

Im Lippmann'schen Kreisprozess ist also Oberflächenenergie in Volumenenergie verwandelt worden und das Äquivalent dieser Verwandlung müssen wir darin sehen, dass die Elektrizitätsmenge $(e_2 - e_1)$ vom Potenzial P_1 auf das Potenzial P_2 gefallen ist.

Die Beziehung zwischen der Menge der umgewandelten Energie und dem Niveausturz der Elektrizitätsmenge ergibt sich einfach, indem man den Wert der umgewandelten Energie (7 bzw. 8) mit Hülfe von 1 umformt. Es ist:

$$9) \quad P_1 P_2 \frac{(r_2 - r_1)(r_3 - r_2)}{r_2} = (e_2 - e_1)(P_1 - P_2)$$

Es muss also der Satz von Mach: „Wird von einer Energieart $W' + W$ vom Potenzial V_1 der Anteil W' in eine oder mehrere andere Formen verwandelt, so erfährt der Rest W einen Fall auf das Potenzial V_2 , wobei die Gleichung besteht

$$-\frac{W'}{V_1} + W \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 0''$$

erweitert werden zu: „Verwandelt sich Energiemenge W' irgend einer Form in eine oder mehrere andere Formen,

„so erfährt gleichzeitig der Wert K des Kapazitätsfaktors
 „einer Energieform einen Niveausturz ($J_1 - J_2$), welcher mit
 „ E und K durch die Gleichung verknüpft ist:

$$10) \quad E = K(J_1 - J_2)''$$

Die Energieform, deren Faktoren K und J sind, braucht keine der bei der Umwandlung in betracht kommenden Formen zu sein.

Bemerken will ich hierbei noch, dass in dieser letzten Gleichung als Kapazitätsfaktor der Wärmeenergie, wie ich dieses schon seit Jahren zu thun gewohnt bin, die wahre spez. Wärme angesehen werden muss.

Greifswald, 14. 12. 1899.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Mitteilungen aus dem naturwissenschaftlichen Vereine von Neu-Vorpommern und Rügen](#)

Jahr/Year: 1899

Band/Volume: [31](#)

Autor(en)/Author(s): Schreber K.

Artikel/Article: [Die Energieverhältnisse beim Lippmann'schen Kreisprozess 93-100](#)