7. Zur Thermodynamik; von K. von Wesendonk.

Geht ein materielles System, ohne daß ihm Wärme zugeführt oder entzogen wird, d. h. also adiabatisch, aus einem Zustande A in einen zweiten B über, nimmt seine Entropie dabei um ΔS zu, und hat man als kühlestes sog. Kältereservoir (refrigerator) ein solches von der Temperatur T_0 zur Verfügung, so muß bekanntlich, um den Anfangszustand A wieder zu erlangen, dem betreffenden Systeme mindestens die Wärmemenge $Q_0 = T_0 \Delta S$ entzogen werden, Q_0 ist also eine vergeudete (wasted) Energiemenge. Führt man das betreffende System umkehrbar von A nach B , so muß Wärme aufgenommen und in Arbeit verwandelt werden, diese erhält man also zu der bei dem adiabatischen Vorgange erhaltenen Arbeit noch hinzu. Nur wenn $\Delta S = 0$, also keine Entropievermehrung statthat, besteht ein solcher Unterschied nicht. Prof. Swinburne in seiner beachtenswerten Schrift¹⁾ benutzt den Umstand, daß $T_0 \Delta S$ wie oben die vergeudete (wasted) Energie angibt, zu einer dem Praktiker entsprechenden Definition der Entropie. Bei Wärmemotoren, die nach einem Kreisprozesse arbeiten, ist es Aufgabe des Technikers, die Zunahme der Gesamtentropie aller am Arbeitsvorgang und dem Wärmeaustausche beteiligter Körper²⁾ möglichst klein zu gestalten. Liegt kein Zyklus vor, wie das ja auch bei manchen Motoren der Fall,

1) James Swinburne, Entropy p. 37. 1904. Westminster, Archibald Constable and Co. Diese treffliche Schrift, wenn auch eigentlich für Techniker berechnet, dürfte allen, die sich für die einschlägigen Fragen interessieren, zum Studium empfohlen werden können, da sie energisch verbreiteten fehlerhaften Auffassungen der Entropielehre entgegentritt.

2) So daß also Motor, Wärmereservoir, Umgebung der Maschine etc., soweit daran Entropieänderungen möglich sind, zusammengekommen ein adiabatisch wirkendes System bilden.

so gibt ein adiabatischer Übergang von einem Zustande A zu einem anderen Zustande B bekanntlich die volle Umwandlung der Energiedifferenz¹⁾ zwischen A und B in mechanische oder äquivalente Arbeit. Die wirklichen Vorgänge sind nun stets irreversibel (auch im erweiterten Planckschen Sinne) und man erhält also stets in solchem Falle eine Zunahme der Entropie. Diese läßt sich durch keinerlei Einrichtung oder Anordnung der im System ablaufenden Prozesse aufheben, nur wenn alle Prozesse umkehrbar sind (wenigstens im Planckschen Sinne kann ΔS verschwinden, negativ kann es bekanntlich nie werden. Besteht die adiabatische Umwandlung aus reversibeln Vorgängen neben solchen irreversibeln, so tragen nur die letzteren zur Entropievermehrung bei, können sich aber niemals etwa gegenseitig aufheben. Man lasse z. B. eine Verbrennung irreversibel bei konstantem Volumen vor sich gehen, kühle dann die Produkte isentropisch auf die Temperatur der Umgebung ab, und bringe hierauf isotherm dieselben auf entsprechenden Druck. Die beiden letztgenannten Vorgänge geben nun, wenn man Verbrennungsstoffe und Umgebung zusammenfaßt als adiabatisch sich änderndes System, keine Entropieänderung, aber die Vermehrung ΔS durch die irreversible Verbrennung ist natürlich vorhanden und nicht wegzuschaffen. Dazu müßte man den Verbrennungsprozeß selbst umkehrbar verlaufen machen. Prof. Lorenz sagt in seinem bekannten Buche²⁾: „Wir müssen von demselben (dem Arbeitsprozesse) nur nach dem zweiten Hauptsatze verlangen, daß die Entropiesumme aller daran beteiligten Körper vor Beginn desselben mit derjenigen nach dem Ablaufe identisch ist. Da nun die Entropie S des Reaktionsproduktes bei derselben Temperatur T_1 und dem gleichen Drucke größer ist als die (anfängliche) Entropiesumme S_1 , so muß durch Hinzunahme eines neuen Körpers diese Entropiezunahme ausgeglichen werden, so zwar, daß dem der chemischen Reaktion unterworfenen System Wärme (Q_1) bei der Temperatur T_1 entzogen wird.“

1) Soll Arbeit nach außen geleistet werden, so muß die Energie von A nach B natürlich abnehmen. Entstehen lebendiger Kraft ist der mechanischen Arbeit natürlich gleichwertig zu rechnen.

2) H. Lorenz, Technische Wärmelehre p. 420. 1904.

„Dann lautet die Bedingung für die Gleichheit der Entropie des Gesamtsystems vor und nach dem Prozesse:

$$S - S_1 - \frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

Diese Darlegung scheint Verf. jedenfalls leicht zu dem Mißverständnisse führen zu können, als sei es möglich einen adiabatischen Vorgang, der wenigstens teilweise irreversibel verläuft, zu einem isentropischen zu machen. Prof. Stodola¹⁾, der ja um die Betrachtung nicht zyklischer technischer Prozesse sich besonders verdient gemacht, stellt eine ähnliche Gleichung auf, nämlich:

$$S' - S + \frac{Q_0}{T_0} = n,$$

wo n eine positive Größe bez. Null bedeutet, S' ist die Entropie des Arbeitskörpers nach der Umwandlung, S dagegen vor dieser. Die Wärmemenge Q_0 ist bei Temperatur T_0 auf ein Wärmereservoir übergegangen. Damit n verschwinde, müsse jede nicht umkehrbare Zustandsänderung vermieden werden, dann erhalte man auch den maximalen Nutzeffekt bei gegebenem Anfangs- und Endzustande des Arbeitskörpers. Praktisch liegt wohl meist die Frage so, daß eine bestimmte Energieabnahme (z. B. Brennumaterialien vor der Verbrennung und die Reaktionsprodukte am Schlusse auf Temperatur und Druck der Umgebung) zur Umwandlung in nutzbare Arbeit gegeben erscheint. Wenn man nun den Arbeitskörper allein diese Umwandlung adiabatisch ausführen lassen kann (z. B. die Brennstoffe), ohne daß die Umgebung in Mitleidenschaft gezogen wird, so erreicht man direkt den völligen Übergang der fraglichen Energieabnahme in nutzbare Arbeit bez. lebendige Kraft. Es dürfte sich meistens empfehlen dabei die vorkommenden Prozesse so nahe wie möglich direkt umkehrbar zu gestalten, und so die Entstehung von vis viva möglichst klein zu machen, da diese sich bekanntlich sehr leicht in Wärme umsetzt und dann der praktischen Ausbeutung verloren geht. Freilich gilt das nicht für solche Fälle, in denen Erzeugung lebendiger Kraft gerade der praktische Zweck ist (wie bei Geschossen, Ventilatoren, Erregung von Strömungen

1) A. Stodola, Dampfturbinen p. 208. Berlin bei Springer 1903.

in Flüssigkeiten etc.), hier würden die eigentlich unendlich langsam verlaufenden direkt umkehrbaren Prozesse nicht gerade am Platze sein. Häufig geht es nun nicht an, den gegebenen Endzustand durch eine adiabatische Änderung des Arbeitskörpers allein zu erreichen, man muß die Umgebung bez. Wärmereservoir mit in den Prozeß hineinziehen. Wird nun Wärme an diese abgegeben, so geht sie, da jetzt Arbeitskörper und Umgebung bez. Reservoir zusammen erst ein adiabatisch veränderliches System bilden, von der gegebenen Energieverminderung ab, und es erscheint geboten, diese schädliche Größe möglichst klein ausfallen zu lassen. Das Problem besteht in diesem Falle darin, die Energieabnahme des (adiabatisch sich verändernden) Gesamtsystems tunlichst nicht kleiner zu machen als diejenige, welche zur Ausnutzung bestimmt ist, ja bekanntlich ist man sogar unter Umständen in der Lage, der Umgebung noch Wärme zu entziehen und in Arbeit zu verwandeln (z. B. komprimierte Gase, die sich unter der Temperatur der Umgebung abkühlen, Flüssigkeiten, welche bei dieser verdampfen). Friedenthal und im Anschluß daran Stodola¹⁾ haben vorgeschlagen, die Abwärme Q_0 zum Verdampfen des flüssigen Brennstoffes zu verwenden und den so entwickelten Dampf statt der Flüssigkeit zu verbrennen. Bei geeignetem Brennstoff und Evaporisationsapparate für die abziehenden (Auspuff-)Flammengase läßt es sich dann erreichen, daß die Verbrennungswärme des bei der Temperatur der Umgebung zu Gebote stehenden Brennmaterials ganz in Arbeit verwandelt wird und die Reaktionsprodukte mit Temperatur und Druck der Umgebung abziehen.²⁾ Überhaupt scheint dem Verfasser die vollständige Ausnutzung der Wärmetönungen bez. Energieabnahmen bei chemischen Prozessen keinerlei prinzipiellen theoretischen Bedenken zu unterliegen, es sind nur die praktisch gegebenen Umstände, die Schwierigkeiten bereiten.³⁾ Läßt man die Verbrennung genügend langsam vor

1) A. Stodola, l. c. p. 209 u. 217.

2) Dabei wird von Verlusten durch Leitung und Strahlung, wie überhaupt bei solch theoretischen Betrachtungen, abgesehen.

3) J. Swinburne spricht l. c. p. 52 u. 22 mit Recht von incurred waste, nicht waste schlechthin, weil die Vergeudung nicht einzutreten braucht, auch bei irreversibeln Prozessen, solange der Arbeitskörper in

sich gehen, so daß die erzeugte Wärme (wie in einem Kalorimeter) auf ein vollkommenes Gas allmählich übergeht und eine isotherme umkehrbare Ausdehnung desselben bewirkt, dann würde ja doch zu erreichen sein, daß die Reaktionsprodukte in dem Zustande der Umgebung austreten und die ganze sogenannte Wärmetönung bei konstantem Druck in mechanische Arbeit übergeht. Auch ein Stoff, der die genannte Wärme aufnimmt und unter Arbeitsleistung eine Änderung ohne definitive Energievariation erfährt, würde bekanntlich dasselbe leisten. Hat man ein genügend komprimiertes Gas zur Verfügung (eventuell den zur Verbrennung dienenden Sauerstoff selbst), das die Reaktionswärme aufnimmt, oder resultiert bei der chemischen Umsetzung ein sehr hoher Druck, so kann eine isentrope Ausdehnung zum Drucke der Umgebung die ganze Wärmetönung aufbrauchen, ja selbst unter die Temperatur der Umgebung gelangen. Sind die Verbrennungsprodukte als vollkommene Gase anzusehen und kühlt man sie isentropisch auf die Temperatur der Umgebung ab, so haben sie bekanntlich dieselbe Energie wie im Zustande der Umgebung (sie hängt ja nur von der Temperatur ab), und es ist auch hier die Reaktionswärme ganz in mechanische Arbeit übergeführt. Praktisch wird nur selten, wenn etwa ein Vakuum als Nebenprodukt eines anderen technischen Vorganges zur Verfügung steht, dieses Ergebnis von Bedeutung sein, aber der Umstand, daß die isotherme Kompression auf Zustand der Umgebung vorgenommen werden muß, um den Austritt der Verbrennungsgase aus dem Motor zu ermöglichen, erscheint doch wohl, wie schon oben angedeutet, als ein mehr äußerlicher Umstand.

Wenn zur Ausnutzung bestimmte Stoffänderungen (deren Energieabnahme in Arbeit verwandelt werden soll) gegeben sind, so ist auch die Entropieänderung von vornherein gegeben, und damit ist natürlich bei den anzuwendenden Prozessen zu rechnen. Wenn ich Hrn. Lorenz recht verstehe, ist anzunehmen, daß die Verbrennungsprodukte im Zustande der Umgebung den Brennmaterialien gegenüber eine Zunahme der Entropie aufweisen. Notwendig ist das nicht, denn bei den

verändertem Zustande bleibt, erst bei Zurückführung in den Anfangszustand muß Arbeit in Wärme degradiert werden.

gewöhnlichen Kalorimeterbestimmungen z. B. werden die Reaktionsprodukte durch Wärmeabgabe auf die Temperatur der Umgebung abgekühlt. In der Clausiuschen Ungleichung für einen Kreis

$$\int_1^2 \frac{dq}{T} + S_1 - S_2 \geq 0$$

braucht, wenn die dq (bez. $\int_1^2 dq/T$) negativ sind, die Entropieänderung von S_1 zu S_2 nicht mehr notwendig positiv zu sein. Praktisch ist aber die Zunahme der Entropie in unserem Falle günstiger, denn sie gibt die Möglichkeit, wie oben angegeben, die Wärme der Umgebung auch noch auszunutzen. Bei Abnahme der Entropie ist das Endziel durch einen adiabatischen Prozeß mit den Brenn-(Reaktions-)Stoffen allein nicht zu erreichen, und es muß eine Vergeudung von Energie an die Umgebung eintreten.

Man spricht meist von der Ausnutzung der Wärmetönung, aber häufig erhebt sich auch die Frage, wie weit die chemische Arbeit (speziell chemische Energieänderung) ohne Dazwischentreten von Wärmebildung in Nutzarbeit verwandelt werden könne. Nach den klassischen Arbeiten von Gibbs erscheint die speziell chemischem Stoffumsatz entsprechende elementare Energieänderung oder Arbeit unter der Form $\sum \mu_v dm_v$, wo μ_v bekanntlich das chemische Potential des Bestandteiles m_v bezeichnet, dessen Vermehrung um dm_v die Energieänderung $\mu_v dm_v$ bewirkt. Will man, um diese möglichst völlig auszunutzen, den Vorgang direkt umkehrbar machen, so muß man mit Hrn. Neumann äußere Kräfte eingeführt denken, welche diesen chemischen Kräften das Gleichgewicht halten. Eine elementare umkehrbare Variation der Energie E nimmt dann für ein homogenes Gebilde (gasförmig oder flüssig) die Form an, wenn als äußere Arbeit sonst nur $p dv$ auftritt:

$$dE = T dS - p dv + \sum \mu_v dm_v,$$

wo S die Entropie, T die absolute Temperatur, p den Druck, v das Volumen bedeutet. Die $\sum \mu_v dm_v$ steht hier als äußere Arbeit gegen die eingeführten (Neumannschen) Kräfte, sie ist wohl jedenfalls als mögliche Nutzarbeit zu betrachten (etwa

auch elektrischer Natur). Wird nun das Volumen v konstant gehalten, keine Wärme zu- oder abgeführt, so sind dv und $dS = 0$. Wenn dann aber die Stoffteilchen dm , aus Verbindungen ein- oder austreten, so ändert sich im allgemeinen auch die Entropie, und das muß durch eine Temperaturänderung abgeglichen werden; bei isentropischem Vorgange hat man es eben nicht mehr mit völlig willkürlichen virtuellen Variationen zu tun. Die Energieänderung dE , welche der Wärmetönung bei konstantem Volumen entspricht, ist also teilweise thermisch, außer wenn die Stoffumsetzungen an sich keine Entropieänderung bedingen. In diesem Falle, der bei gewissen Daniellschen Elementen nahezu einzutreten scheint, kann man dann wohl sagen, die chemische Energieänderung sei einer Nutzarbeit völlig gleichwertig.¹⁾ Die Änderung ist dann isentropisch und isotherm zugleich, was bei mehr als zwei Bestimmungsvariablen möglich.²⁾

Diese Betrachtungen dürften wohl wieder deutlich zeigen, wie schwer es ist, Wärme- und chemische Energie voneinander zu scheiden, und daß verschiedene Auffassungen auf diesem Gebiete durchaus nicht ausgeschlossen erscheinen.

1) Vgl. H. v. Helmholtz, Vorlesungen über Theorie der Wärme p. 282—292 und besonders p. 302.

2) W. Voigt, Thermodynamik 1. p. 287.

(Eingegangen 23. Januar 1905.)