

## Drittes Kapitel.

### Die Entropie (Fortsetzung).

Um die Entropie eines Körpers rechnermäßig zu bestimmen, berechnet man aus einer zwischen dem gegebenen Zustande und dem Normalzustand verlaufend gedachten, umkehrbaren Zustandsänderung die Summe der Quotienten aus den Maßzahlen der Temperaturen, bei welchen der Körper Wärme aufnehmen oder abgeben müßte, in die Maßzahlen der aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemengen. In dem Ausdrucke  $\int \frac{dQ}{T}$ , der die Summe dieser Quotienten darstellt, bedeuten somit  $Q$  und  $T$  die Maßzahlen von Wärmemengen und Temperaturen in willkürlich gedachten idealen Prozessen, Größen also, die von dem Verlaufe der tatsächlichen Prozesse, denen der Körper früher unterworfen war, ganz unabhängig sind.

Wenn 1 kg Kohle von 7000 Kalorien Heizwert bei atmosphärischem Druck verbrannt wird, wobei die Luftzufuhr so bemessen ist, daß die Wärmekapazität der Verbrennungsprodukte = 5 wird, so erreicht die Temperatur der Verbrennungsprodukte, wenn die Temperatur der zuströmenden Luft  $20^{\circ}$  war, die Höhe von  $1420^{\circ}$  C. Die absolute Temperatur der Verbrennungsprodukte ist daher  $1420 + 273 = 1693^{\circ}$ . Wie groß

ist deren Entropie, wenn als Normalzustand der Zustand der Verbrennungsprodukte bei  $20^{\circ}$  C. und atmosphärischem Druck gilt?

Um die Größe der Entropie zu finden, kann man die Verbrennungsprodukte durch folgenden Idealprozeß in den Normalzustand gebracht denken. Durch adiabatische Expansion werden die Verbrennungsprodukte

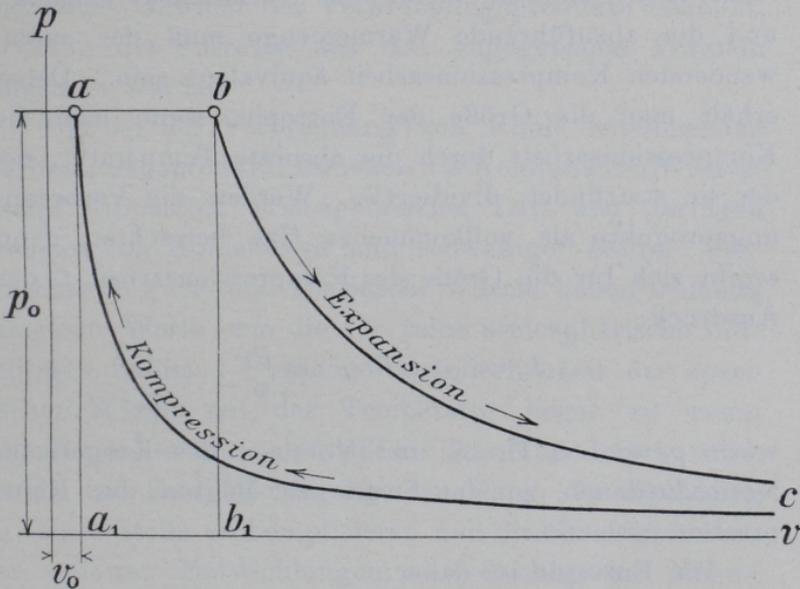


Fig. 3.

bis auf  $20^{\circ}$  C. abgekühlt und alsdann durch isothermische Kompression unter Wärmeabfuhr auf den atmosphärischen Druck gebracht. Dieser Idealprozeß ist in einem Druck-Volumen-Diagramm, Fig. 3, durch die Linien  $bca$  dargestellt. Punkt  $b$  charakterisiert den Zustand der Verbrennungsprodukte bei einer absoluten Temperatur von  $1693^{\circ}$  unter atmosphärischem Druck  $p_0 = 10\,333$  kg/qm; Punkt  $a$  charakterisiert den Normal-

zustand, wobei die Verbrennungsprodukte das Volumen  $v_0 = 17,43$  cbm einnehmen. Punkt  $c$ , der den Zustand zu Ende der adiabatischen Expansion und zu Beginn der isothermischen Kompression darstellt, hat man sich als weit rechts liegenden Schnittpunkt der beiden Kurven zu denken. Da die Verbrennungsprodukte während der isothermischen Kompression ihre Temperatur nicht ändern, bleibt ihr Wärmeinhalt konstant, und die abzuführende Wärmemenge muß der aufzuwendenden Kompressionsarbeit äquivalent sein. Daher erhält man die Größe der Entropie, wenn man die Kompressionsarbeit durch die absolute Temperatur, bei der sie stattfindet, dividiert<sup>1)</sup>. Werden die Verbrennungsprodukte als vollkommenes Gas betrachtet, dann ergibt sich für die Größe der Kompressionsarbeit  $L$  der Ausdruck:

$$L = p_0 v_0 \log \text{nat} \frac{p_0}{p_1},$$

worin  $p_0$  und  $v_0$  Druck und Volumen des Körpers im Normalzustande,  $p_1$  den Druck zu Beginn der Kompression bedeuten.

Die Entropie ist daher:

$$S = A \frac{p_0 v_0}{t_0} \log \text{nat} \frac{p_0}{p_1},$$

worin  $A = 1/425$  das mechanische Wärmeäquivalent ist.

Da der Druck zu Beginn der Kompression zugleich der Enddruck der adiabatischen Expansion ist, die mit

---

<sup>1)</sup> Es sind natürlich hier wie überall nur die Maßzahlen der Größen gemeint.

dem Druck  $p_0$  und der Temperatur  $T_0$  beginnt, so ist seine Größe

$$p_1 = p_0 \left( \frac{t_0}{T_0} \right)^{\frac{k}{k-1}},$$

worin  $k$  das Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck zu der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen ist. Sind diese Werte und das spezifische Gewicht der Verbrennungsprodukte bekannt, so kann die Entropie aus den angegebenen Formeln berechnet werden.

Die bei der Verbrennung von Kohle entstehenden Verbrennungsprodukte bestehen aus Kohlensäure, Wasserdampf, Stickstoff, atmosphärischer Luft und geringen Mengen von Kohlenoxyd und schwefliger Säure. Spezifisches Gewicht und spezifische Wärme haben beiläufig dieselben Werte wie die für reine atmosphärische Luft gültigen Zahlen. Über die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit der Temperatur liegen zu wenig Anhaltspunkte vor, als daß es der Mühe wert wäre, durch ihre Berücksichtigung den Gang der Rechnung an dieser Stelle zu komplizieren und die Grundgedanken der weiteren Entwicklungen zu verschleiern. Nimmt man also das spezifische Gewicht der Verbrennungsprodukte bei  $0^\circ \text{C}$ . und 760 mm Barometerstand mit 1,293, die spezifische Wärme bei konstantem Druck mit 0,2375 und  $k = 1,408$  an, so erhält man:

$$p_1 = 10333 \left( \frac{20 + 273}{1420 + 273} \right)^{3,45} = 24,32.$$

Der Enddruck der adiabatischen Expansion beträgt 24,32 kg pro Quadratmeter. Da die Wärmekapazität der Verbrennungsgase bei konstantem Druck  $C_p = 5$

angenommen wurde, so beträgt das Gewicht der Verbrennungsprodukte:

$$5 : 0,2375 = 21,05 \text{ kg.}$$

Das Volumen der Verbrennungsprodukte beträgt bei  $20^{\circ}$  C. und atmosphärischem Druck:

$$v_0 = \frac{21,05}{1,293} \cdot \frac{293}{273} = 17,43 \text{ kbm.}$$

Die Kompressionsarbeit beträgt daher:

$$L = 10333 \cdot 17,43 \log \text{ nat} \frac{10333}{24,33} = 1092380 \text{ kgm}$$

$$AL = 2570 \text{ Kalorien.}$$

Somit ergibt sich die Entropie:

$$S = \frac{2570}{293} = 8,77.$$

Fig. 4 zeigt die Lage der Punkte, welche die Zustände der Verbrennungsprodukte charakterisieren und den Verlauf des Idealprozesses im Temperatur-Entropie-Diagramm. Punkt *b* charakterisiert den Zustand der Verbrennungsprodukte bei einer absoluten Temperatur von  $1693^{\circ}$ , wobei die Entropie 8,77 Entropieeinheiten beträgt. Punkt *a* charakterisiert den Normalzustand mit der Entropie Null. Der Verlauf des Idealprozesses wird durch den Linienzug *bca* dargestellt. Die Fläche des Rechteckes *Oacd* stellt die während der isothermischen Kompression abzuführende Wärmemenge vor:

$$8,77 \times 293 = 2570 \text{ Kalorien.}$$

Für die vorberechneten Zustandsänderungen ist das Verhalten der Verbrennungsprodukte dem eines voll-

kommenen Gases konform vorausgesetzt worden, für das die Zustandsgleichung

$$p v = R T$$

gilt, worin  $R$  die Gaskonstante bedeutet.

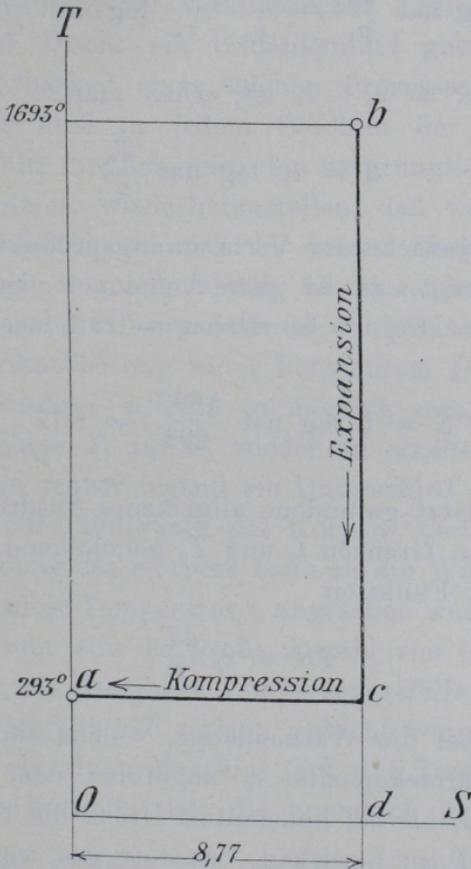


Fig. 4.

Der oben angegebene Ausdruck für  $S$  kann daher auch geschrieben werden, wenn die Gewichtseinheit der Verbrennungsprodukte betrachtet wird:

$$S = AR \log \text{nat} \frac{p_0}{p_1},$$

ferner ergibt sich, wenn statt  $k$  der Wert  $\frac{c_p}{c_v}$  gesetzt wird:

$$\log \text{nat} \frac{p_0}{p_1} = \frac{c_p}{c_p - c_v} \log \text{nat} \frac{T_0}{t_0}$$

und weil  $AR = c_p - c_v$  ist, erhält man:

$$S = c_p \log \text{nat} \frac{T_0}{t_0}.$$

Wenn das Gewicht der Verbrennungsprodukte  $G$  Kilogramm beträgt, so ist den Annahmen des Beispiels zufolge  $C_p = Gc_p = 5$ . Daher ist für das berechnete Beispiel:

$$S = 5 \log \text{nat} \frac{1693}{293} = 8,77.$$

Der zuletzt gefundene allgemeine Ausdruck ist das zwischen den Grenzen  $t_0$  und  $T_0$  genommene bestimmte Integral der Funktion

$$dS = c_p \frac{dT}{T},$$

$c_p dT$  ist aber die Wärmemenge, welche einem Körper von der Wärmekapazität  $c_p$  zugeführt oder abgeführt werden muß, um bei konstantem Druck die Temperaturänderung  $dT$  zu bewirken. Anstatt des vorhin angenommenen Idealprozesses der adiabatischen Expansion und isothermischen Kompression hätte man zur gedachten Zurückführung in den Normalzustand auch einen Idealprozeß der Wärmeabfuhr bei stetig veränderlicher Temperatur unter konstantem Druck voraussetzen

können und die Entropie aus der Summation der für diese Zustandsänderung gültigen Quotienten  $\frac{dQ}{T}$  berechnen können. Da aber alle Idealprozesse umkehrbar sein müssen, muß es auch für die Zustandsänderung der Wärmeabfuhr bei veränderlicher Temperatur unter konstantem Druck ein Gedankenbild geben, welches die Umkehrbarkeit eines solchen Prozesses anschaulich macht. Es muß in jedem Stadium der vollzogenen Wärmeabfuhr möglich sein, den ursprünglichen Zustand so vollkommen wiederherzustellen, daß weder in dem betrachteten Körper noch in dessen Umgebung oder sonstwo irgend eine Änderung bestehen bleibt. Ist also beispielsweise die Temperatur der Verbrennungsprodukte durch Wärmeableitung unter konstantem Druck von  $T_1$  auf  $T_2$  gesunken, so muß es möglich sein, auf umgekehrtem Wege  $T_2$  auf  $T_1$  wieder zu erheben, ohne daß sonst gegen früher irgend ein Unterschied der Zustände innerhalb oder außerhalb des Körpers bestehen bleibt. Die Umgebung des Körpers kann als ein Wärmereservoir von konstanter Temperatur  $t_0$  angesehen werden. Denkt man sich nun eine so große Anzahl von Carnotschen Maschinen, als das ganze Temperaturgefälle in unendlich kleine Teilgefälle  $dT$  zerlegt gedacht werden kann, so daß jeder einzelnen Maschine bei der Temperaturhöhe, für die sie bestimmt ist, die unendlich kleine Wärmemenge  $c_p dT$  zufließt, von der sie den Betrag  $\frac{t_0}{T} c_p dT$  an die Umgebung des Körpers abgibt, so kann sie dabei eine Arbeit von der Größe  $c_p dT \left( \frac{T-t_0}{T} \right)$  leisten, durch deren Aufwand der Körper von der Temperatur

$T-dT$  wieder auf  $T$  gebracht wird. Der Wärmeabfuhr bei stetig veränderlicher Temperatur unter konstantem Druck kann demnach wirklich ein passendes Gedankenbild eines umkehrbaren Idealprozesses zugeordnet werden<sup>2)</sup>). Für jede Phase der bei konstantem Druck erfolgenden Abkühlung ergibt sich somit der Entropiewert  $S$  für die Temperatur  $T$  des Körpers in dieser Phase aus:

$$S = c_p \log \text{nat} \frac{T}{t_0}.$$

Die Zustandsänderung der hier betrachteten Verbrennungsprodukte bei Übergang in den Normalzustand durch Wärmeentziehung bei konstantem Druck wird in

---

<sup>1)</sup> Anstatt der Carnotschen Maschinen kann man sich auch eine so große Anzahl von Wärmereservoirs vorstellen, als verschiedene Temperaturen zwischen den Grenzen  $T_0$  und  $t_0$  enthalten sind. Jeder Temperatur  $T$  entspricht dann ein Wärmereservoir, dem die Wärmemenge  $c_p dT$  während der Zustandsänderung zugeführt und bei der Umkehrung des Prozesses abgeführt wird. Das Wärmereservoir von der Temperatur  $T$  (Fig. 5) nimmt bei der Abkühlung der Verbrennungsprodukte von der Temperatur  $T+dT$  auf  $T$  die Wärmemenge  $usrt$  (Fig. 5) auf und gibt bei der Umkehrung des Prozesses dieselbe Wärmemenge bei der Erwärmung der Verbrennungsprodukte von der Temperatur  $T-dT$  auf  $T$  wieder ab. — Bei der Vorstellung der Carnotschen Maschinen hat man für die Umkehrung des Prozesses anzunehmen, daß das in der Maschine für die Temperatur  $T$  verwendete Arbeitsmedium die Wärmemenge  $twvu$  aus der Umgebung entnimmt, hierauf durch adiabatische Kompression auf die Temperatur  $T+dT$  gebracht wird, dann durch Wärmeabgabe an die Verbrennungsprodukte die Wärmemenge  $rsut$  abgibt und durch adiabatische Expansion in den Anfangszustand zurückkehrt.

Fig. 5 durch den Verlauf der zwischen  $b$  und  $a$  eingezeichneten Kurve dargestellt, deren Gleichung lautet:

$$S = 5 \log \text{nat} \frac{T}{293}.$$

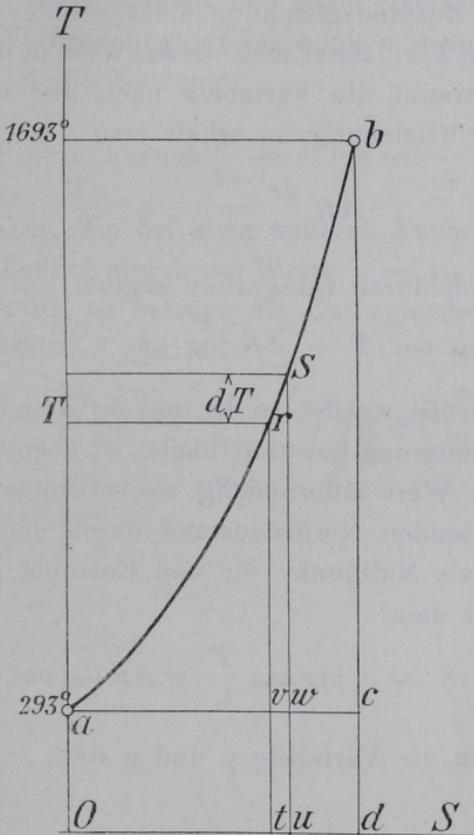


Fig. 5.

Irgend ein Punkt dieser Kurve charakterisiert den Zustand der Verbrennungsprodukte bei atmosphärischem Drucke durch Temperatur und Entropie.

Die kürzeste rechnerische Ableitung der Größe der Entropie eines vollkommenen Gases ist die folgende.

Bei der umkehrbaren adiabatischen Zustandsänderung ist die geleistete Arbeit gleich der Änderung der Energie des Gases

$$A p dv = - c_v dT.$$

Nach der Zustandsgleichung eines vollkommenen Gases ist  $p = RT/v$ . Setzt man diesen Wert in die Gleichung ein und trennt die Variablen nach den verschiedenen Seiten der Gleichung, so erhält man

$$AR \frac{dv}{v} = - c_v \frac{dT}{T},$$

woraus sich durch Integration ergibt:

$$c_v \log \text{nat } T + AR \log \text{nat } v = \text{Konstant.}$$

Die Größe, welche bei der umkehrbaren adiabatischen Zustandsänderung konstant bleibt, ist eben die Entropie. Um ihren Wert ziffernmäßig zu bestimmen, setzt man einen passenden Normalzustand durch die Koordinaten  $t_0$  und  $v_0$  als Nullpunkt für den Entropie-Maßstab fest und erhält dann:

$$S = c_v \log \text{nat } \frac{T}{t_0} + AR \log \text{nat } \frac{v}{v_0}$$

oder, wenn die Variablen  $p$  und  $v$  sind,

$$S = c_v \log \text{nat } \frac{p}{p_0} + c_p \log \text{nat } \frac{v}{v_0}.$$

Die Arbeitsprozesse der Maschinen mit innerer Verbrennung (Gasmaschinen und viele Arten von Ölmaschinen) werden in der Regel so geleitet, daß die Verbrennung bei konstantem Volumen stattfindet. Für den Wert der Entropie der schließlichen Verbrennungs-

produkte ist indessen nicht die Art des vorhergegangener Prozesses, sondern nur der jeweilige Zustand der Verbrennungsprodukte maßgebend, wobei es ganz gleichgültig ist, auf welche Art sie in diesen Zustand gelangt sind. Hat man also etwa bei einer Gasmaschine den Zustand der Verbrennungsprodukte mit  $p > p_0$  und  $v = v_0$  erhoben, so ist die Entropie

$$S = c_v \log \text{nat} \frac{p}{p_0} = c_v \log \text{nat} \frac{T}{t_0}.$$

Wenn aber, wie bei allen äußeren Feuerungen, der Zustand schließlich durch die Werte  $p = p_0$  und  $v > v_0$  festgestellt wird, so beträgt die Entropie der Verbrennungsprodukte

$$S = c_p \log \text{nat} \frac{v}{v_0} = c_p \log \text{nat} \frac{T}{t_0}.$$


---