Thermodynamische Maschinen ohne Kreisprozess.

Von

A. Fliegner.

Unter dem Namen „thermodynamische Maschinen" sind hier alle die Maschinen zusammengefasst, bei deren rechnerischer Untersuchung die Gesetze und Formeln der Thermodynamik angewendet werden müssen, ganz unabhängig davon, ob es sich um eine Kraft- oder eine Arbeitsmaschine handelt. Diese Maschinen lassen sich mit Rücksicht auf die sich in ihnen abspielenden thermodynamischen Vorgänge in zwei Hauptgruppen einteilen.

Bei der ersten Gruppe vollführt der in ihnen arbeitende Körper entweder wirklich einen Kreisprozess, oder es könnte doch, abgesehen von Schwierigkeiten der Ausführung, der wirkliche Vorgang zu einem innerhalb der Maschine verlaufenden Kreisprozess ergänzt werden, ohne dass dadurch die ganze Anlage in der Erreichung ihres Zweckes irgendwie beeinträchtigt werden würde. Daher ist es auch möglich, dass immer der gleiche arbeitende Körper den Prozess wiederholt durchmacht. Er spielt eben hier nur die Rolle eines Vermittlers, während die Arbeitsquelle oder der Zweck des Arbeitens der Maschine an anderer Stelle liegen. Hierher gehören von Kraftmaschinen: die Dampfmaschinen, mit Einschluss der Dampfturbinen, und die Heissluftmaschinen, bei denen die Luft oder auch ein anderes Gas durch Wärmemitteilung arbeitsfähig gemacht werden; von Arbeitsmaschinen: die Kälteerzeugungsmaschinen.

Bei der zweiten Gruppe dagegen bildet eine bleibende Zustandsänderung des arbeitenden Körpers entweder die Arbeitsquelle der Maschine oder den Zweck ihres Arbeitens. Daher darf der Körper auch innerhalb der Maschine gar nicht in seinen Anfangszustand zurückgeführt werden, wenn nicht ihre Wirkung sofort wieder aufgehoben werden soll; eine Ergänzung des Vorganges zu einem Kreisprozess erscheint also unzulässig. Ebensowenig kann auch hier immer der gleiche Körper wiederholt arbeiten, vielmehr muss bei jedem Spiele eine frische Körpermenge im anfänglichen Zustande in die Maschine eingeführt und nach der Zustandsänderung wieder aus ihr entfernt werden. In diese Gruppe gehören von Kraftmaschinen: die verschiedenen Gas-, Petroleum-, Benzin- und Rauchgasmaschinen, also Maschinen mit einer explosionsartigen oder langsamen inneren Verbrennung als Wärme- und Arbeitsquelle, und die durch kalte Druckluft getriebenen Maschinen; von Arbeitsmaschinen: die Pumpen zum Verdichten von Gasen, mit Einschluss der Saugpumpen. Ebenso müssten zu dieser Gruppe die Ventilatoren gerechnet werden und ferner Apparate wie die Injektoren, Ejektoren und ähnliche, die eigentlich eine Verbindung einer Kraft- mit einer Arbeitsmaschine bilden.

Regeln, wie die Verhältnisse angeordnet werden müssen, um die für den Betrieb der Maschinen aufgewendeten Betriebskosten möglichst gut ausnutzen zu können, sind bisher eigentlich nur für Maschinen mit Kreisprozessen hergeleitet worden. Dabei stützt man sich am einfachsten auf den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, der in der kürzesten Schreibweise und mit den bekannten, üblichen Bezeichnungen lautet:

$$\int \frac{dQ}{T} \leqq 0. \qquad (1)$$

Bei der Entwickelung dieses Satzes hat Clausius[1]) die sogenannten „Verwandlungswerte" eingeführt. Man unterscheidet nach ihm:

I. Positive Verwandlungen, nämlich: 1. Verwandlung von Wärme von bestimmter Temperatur in äussere Arbeit, 2. Verwandlung von Wärme von tieferer in Wärme von höherer Temperatur;

II. Negative Verwandlungen, nämlich: 3. Verwandlung von äusserer Arbeit in Wärme von bestimmter Temperatur und 4. Verwandlung von Wärme von höherer in Wärme von tieferer Temperatur.

In den Maschinen mit Kreisprozessen werden von diesen Verwandlungen durch den Aufwand der Betriebskosten stets nur die

[1]) „Die mechanische Wärmetheorie", Bd. I, Seite 100—110 und 222—224.

positiven angestrebt, in den Kraftmaschinen die von Wärme in Arbeit, in den Arbeitsmaschinen die von Wärme aus tieferer in höhere Temperatur. Der zweite Hauptsatz sagt nun aus, dass neben diesen positiven Verwandlungen bei jedem Kreisprozess auch negative auftreten, beim umkehrbaren gerade die äquivalenten, so dass die algebraische Summe aller Verwandlungswerte verschwindet, beim nichtumkehrbaren sogar mehr, sodass die Summe negativ ausfällt. Da nun nur die positiven Verwandlungen beabsichtigt sind, so muss man suchen, möglichst wenige negative zu erhalten, und daraus folgt sofort, dass man bestrebt sein muss, alle Vorgänge umkehrbar verlaufen zu lassen.

Zur Herleitung einer weiteren Regel muss man sich auf die bekannte Beziehung stützen, dass zwischen je zwei unendlich benachbarten Adiabaten desselben Körpers der Quotient

$$\frac{dQ}{T} = \text{const.} \qquad (2)$$

bleibt. Denkt man sich nun den ganzen Kreisprozess durch eine unendlich grosse Schar solcher Kurven in Elementarstreifen geteilt, so ergiebt sich folgendes:

Bei Kraftmaschinen soll von der mitgeteilten Wärme möglichst viel in äussere Arbeit verwandelt und möglichst wenig als Wärme von tieferer Temperatur wieder entzogen werden. Das wird aber im ganzen dann der Fall sein, wenn auf jedem dieser Elementarstreifen die entzogene Wärmemenge gegenüber der mitgeteilten möglichst klein bleibt. Und daraus folgt nach Glchg. (2), dass die ganze Wärmemitteilung bei möglichst hoher, die ganze Entziehung bei möglichst tiefer Temperatur vorgenommen werden sollte.

Arbeits-, und zwar Kälteerzeugungsmaschinen, sollen durch Arbeitsaufwand Wärme von tieferer auf höhere Temperatur bringen. Dabei geht aber noch ein weiterer Betrag von aufgewendeter Arbeit in Wärme über, die bei der höheren Temperatur nutzlos mit entzogen wird. Diese Wärmemenge, und daher auch die ganze entzogene, sollte gegenüber der aufgenommenen möglichst klein bleiben, und dazu muss nach Glchg. (2) bei den Arbeitsmaschinen ebenfalls die Wärme bei möglichst hoher Temperatur mitgeteilt, bei möglichst tiefer entzogen werden.

So ausgedrückt, lautet also die Regel für beide Arten von Maschinen gleich. Man kann sie aber auch für beide getrennt aussprechen und verlangen, dass die Kraftmaschinen zwischen möglichst weiten, die Arbeitsmaschinen zwischen möglichst engen Temperaturgrenzen arbeiten sollen.

Das sind die bekannten allgemeinen Forderungen für einen wirtschaftlichen Betrieb der thermodynamischen Maschinen mit einem Kreisprozess des arbeitenden Körpers.

Auf Maschinen ohne Kreisprozess dürfen diese Schlüsse nicht ohne weiteres angewendet werden. Denn die Forderung der Umkehrbarkeit ergab sich aus einem Satze, der ausdrücklich nur für Kreisprozesse gilt. Die zweite Forderung über die Temperaturgrenzen folgte zwar aus der Glchg. (2), die eine ganz allgemeine Gültigkeit besitzt, wenn sie auch mit Hilfe eines Kreisprozesses hergeleitet werden muss. Es besteht aber doch nur bei einem Kreisprozesse der einfache Zusammenhang der Aequivalenz zwischen der äusseren Arbeit und dem Ueberschusse der mitgeteilten Wärmemenge über die entzogene, weil nur bei ihm die innere Arbeit des vermittelnden Körpers schliesslich wieder ihren anfänglichen Wert annimmt und daher aus der Rechnung wegfällt. Aendert sich dagegen ohne Kreisprozess die innere Arbeit bleibend, so findet auch ein bleibender Austausch zwischen innerer und äusserer Arbeit statt, und das könnte möglicherweise zu anderen Forderungen führen.

Bei einer Gruppe der hierher gehörenden Maschinen, nämlich bei den Kraftmaschinen mit innerer Verbrennung, kann man allerdings für den Teil der ganzen Zustandsänderung nach erfolgter chemischer Umsetzung einen Kreisprozess einführen und thut das auch. Dabei ist aber doch der chemische Vorgang als solcher ganz unberücksichtigt gelassen und ebenso der Umstand, dass durch ihn eine bleibende Aenderung der Dichte des arbeitenden Körpers erzeugt wird. Man könnte auch den ganzen Vorgang ausserhalb der Maschine zu einem eigentlichen Kreisprozess ergänzen, indem man den Körper bis mindestens zur Dissociationstemperatur komprimiert, ihn sich dann unter Zuführung der Dissociationswärme dissociieren lässt und darauf die Bestandteile örtlich so getrennt denkt, dass sich bei einer folgenden Abkühlung wieder die ursprüngliche Körpermischung bilden muss. Die aus einem solchen Kreisprozesse hergeleiteten Regeln würden sich aber nur auf die Mitteilung der Dissociationswärme und etwaiger anderer von aussen her zugeführter Wärmemengen beziehen, während der eigentlich zu untersuchende chemische Prozess als ein innerer Vorgang ganz aus der Betrachtung fortfallen würde.

Auch bei den übrigen Maschinen ohne Kreisprozess, den Druckluftmaschinen und den Gaspumpen, könnte die Zustandsänderung ausserhalb der Maschine zu einem Kreisprozess ergänzt werden. Dadurch würden aber der äussere Arbeits- und Wärmeaustausch ebenfalls in die Betrachtung hineingezogen, und die so gefundenen Regeln würden nicht ohne weiteres auch auf die eigentliche Maschine angewendet werden dürfen.

Welche Regeln für solche Maschinen gelten, lässt sich also nur durch eine besondere Untersuchung feststellen, bei der von einer ganz beliebigen, am zweckmässigsten unendlich kleinen, aber doch jedenfalls bleibenden Zustandsänderung des arbeitenden Körpers ausgegangen werden muss. Die meisten Umstände verursacht dabei die Untersuchung der Stellung der Umkehrbarkeit gegenüber der Nichtumkehrbarkeit, während sich die Frage nach den Temperaturgrenzen leicht nebenbei mit beantworten lässt. Es müssen daher namentlich die nichtumkehrbaren Vorgänge als die allgemeineren eingehender besprochen werden.

Eine Nichtumkehrbarkeit kann durch vier verschiedene Ursachen veranlasst werden, nämlich: 1. Wärmeübergänge bei endlicher Temperaturdifferenz, 2. Arbeitsübertragungen bei endlicher Druckdifferenz, 3. Bewegungswiderstände, namentlich Reibungswiderstände[1]), und 4. chemische Vorgänge. Diese verschiedenen Arten der Nichtumkehrbarkeit müssen getrennt untersucht werden.

Wärmeübergänge bei endlicher Temperaturdifferenz. Solche Wärmeübergänge können nach dem Clausius'schen Grundsatze nur in dem Sinne von einem wärmeren zu einem kälteren Körper stattfinden; es muss also eine Wärmequelle wärmer, eine Kältequelle kälter sein, als augenblicklich der arbeitende Körper.

Betrachtet man nun zunächst diesen Körper für sich allein, so gilt für ihn die erste Hauptgleichung der Thermodynamik, die in der Clausius'schen Schreibweise lautet:

[1]) S. Verdet-Rühlmann, Handbuch der mechan. Wärmetheorie, S. 417.

$$dQ = dU + dW, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

wobei also für die innere Arbeit U und für die äussere W gleich ihre Wärmewerte eingeführt sind. Dividiert man diese Gleichung durch die augenblickliche absolute Temperatur T des arbeitenden Körpers, so erhält man die Aenderung seiner Entropie zu:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + dW}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Hierbei ist es ganz unentschieden gelassen, auf welchem Wege der Übergang der Wärmemenge dQ bewerkstelligt wird. Hat die Wärme- oder Kältequelle eine Temperatur T', die von der des arbeitenden Körpers endlich verschieden ist, so muss sein für:

$$T' \gtrless T : \; dQ \gtrless 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

während für $T' = T$ das Vorzeichen von dQ beliebig angenommen werden kann, da dieser Wärmeübergang umkehrbar wäre.

Um ferner den Verwandlungswert der mitgeteilten Wärmemenge dQ zu bestimmen, muss man dQ durch die Temperatur T' der Wärmequelle dividieren und erhält wegen Glchg. (5) und (4) die bekannte Beziehung:

$$\frac{dQ}{T'} < dS. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Bei nichtumkehrbarem Wärmeübergang ist also der Verwandlungswert einer mitgeteilten Wärmemenge kleiner als die Zunahme der Entropie, der einer entzogenen Wärmemenge dem Zahlenwerte nach grösser als die Abnahme der Entropie.

Der Betrag des Unterschiedes zwischen den beiden Grössen lässt sich auch angeben. Man muss dazu von der Identität

$$\frac{dQ}{T'} = \frac{dQ}{T'} + \frac{dQ}{T} - \frac{dQ}{T}$$

ausgehen und darin auf der rechten Seite das positive dQ/T nach Glchg. (4) durch dS ersetzen, dann erhält man:

$$\frac{dQ}{T'} = dS - \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) dQ. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Der hier rechts negativ zu dS hinzukommende Ausdruck ist der Verwandlungswert der Wärmemenge dQ zwischen den Temperaturen T' und T. Wegen den Beziehungen (5) ist er stets, unabhängig davon, ob eine Wärmemitteilung oder -Entziehung vorliegt:

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) dQ > 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Um die wirtschaftliche Bedeutung des Auftretens dieses stets subtraktiven Verwandlungswertes in Glchg. (7) erkennen zu können, muss man den nichtumkehrbaren Wärmeübergang mit einem umkehrbaren vergleichen.

Zu diesem Zwecke sei in Fig. 1 e die wirkliche Expansionskurve des arbeitenden Körpers; dann entspricht die von links oben nach rechts unten strichbelegte Fläche der äusseren Arbeit dW der Glchg. (3). e' sei die Kurve, nach welcher der Körper seinen Zustand ändern müsste, wenn er auf jeder Adiabate die im allgemeinen veränderliche Temperatur der Wärmequelle besitzen sollte. Diese Kurve ist als durch die Verhältnisse gegeben anzusehen. Will man nun die gleiche bleibende Zustandsänderung erhalten, wie auf e, aber mit umkehrbarer Wärmemitteilung, so muss man den arbeitenden Körper zuerst adiabatisch bis e' komprimieren, ihn dann nach e' expandieren und dabei von der Wärmequelle her dQ' aufnehmen lassen, und zwar gerade so viel, dass er bei weiterer, wieder adiabatischer Expansion genau in den ursprünglichen Endpunkt auf e gelangt. Bei diesem ganz umkehrbaren Vorgange wird eine äussere Arbeit dW' gewonnen, welche um die von rechts oben nach links unten strichbelegte Fläche grösser ist als dW, und es ist:

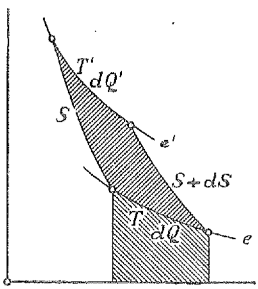

Fig. 1.

$$dQ' = dU + dW' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Da dQ' und dQ zwischen denselben beiden unendlich benachbarten Adiabaten des arbeitenden Körpers mitgeteilt werden, so gilt für beide Wärmemengen Glchg. (2), und es folgt daher mit Hinzuziehung von Glchg. (9) und (3):

$$\frac{dQ'}{dQ} = \frac{T'}{T} = \frac{dU + dW'}{dU + dW} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Alle drei Brüche sind gleichzeitig $\gtreqless 1$, und da dU im Zähler und Nenner den gleichen Wert besitzt, so wird für:

$$T' \gtreqless T : dQ' \gtreqless dQ \text{ und } dW' \gtreqless dW \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Die dQ in Glchg. (10) haben stets einerlei Vorzeichen; dieses hebt sich aber im Quotienten weg, sodass dort die absoluten Werte der Wärmemengen auftreten. Daher zeigt (11), dass bei Umkehrbarkeit mehr Wärme mitgeteilt, oder weniger entzogen werden muss, als bei Nichtumkehrbarkeit. Bei den Arbeiten bleibt dagegen in Glchg. (10) das Vorzeichen stehen, sodass die beiden dW auch gleichzeitig verschiedenes Vorzeichen besitzen können. Infolgedessen lässt sich ihr gegenseitiges Grössenverhältnis nach (11) nicht einfach in Worten ausdrücken.

Entscheidend für die Beurteilung der wirtschaftlichen Stellung der Umkehrbarkeit gegenüber der Nichtumkehrbarkeit ist nun: der wievielte Teil der zugeführten Wärmemenge in äussere Arbeit umgesetzt wird. Dieser Teil ist für beide Fälle nach Glchg. (9) und (3):

$$\frac{dW'}{dQ'} = 1 - \frac{dU}{dQ'} \quad \text{und} \quad \frac{dW}{dQ} = 1 - \frac{dU}{dQ} \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Subtrahiert man den zweiten Ausdruck vom ersten und berücksichtigt dann die Glchg. (10) und die Beziehung (8), so findet man durch einfache Umformung:

$$\left(\frac{dW'}{dQ'} - \frac{dW}{dQ}\right)\frac{(dQ)^2}{T\,dU} = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)dQ = \frac{dQ' - dQ}{T'} > 0. \quad (13)$$

Der mittelste Ausdruck ist der schon in Glchg. (7) auftretende Verwandlungswert der Wärmemenge dQ zwischen den Temperaturen T' und T, und die Umformung mit Glchg. (10) zeigt, dass er auch gleich ist dem letzten Ausdrucke in (13), d. i. dem Verwandlungswerte der Differenz der Wärmemengen $dQ' - dQ$ aus Wärme von der Temperatur T' in äussere Arbeit, oder umgekehrt. Man kann sich also den in Glchg. (7) dargestellten Vorgang auf zwei verschiedenen Wegen verlaufend denken: entweder man bringt die wirklich zugeführte Wärmemenge dQ zuerst ohne Arbeitsverrichtung, also nichtumkehrbar, von der Temperatur T' auf T und teilt sie dann als solche dem arbeitenden Körper zu dessen Entropieänderung mit, oder man führt den Vorgang zuerst umkehrbar über e' in Fig. 1 durch und verwandelt nachher die dabei zuviel gewonnene äussere Arbeit, nämlich, wie aus Glchg. (9) und (3) folgt:

$$dW' - dW = dQ' - dQ \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

wieder in Wärme von der Temperatur T' und entzieht diese.

Glchg. (13) zeigt nun, dass der Unterschied in der verhältnismässigen Ausnutzung der mitgeteilten Wärme bei Umkehrbarkeit und Nichtumkehrbarkeit proportional ist mit jedem dieser Verwandlungswerte. Dabei hat, da der Faktor $(dQ)^2/T$ wesentlich positiv ist, die Klammer auf der linken Seite der Glchg. (13) stets das gleiche Vorzeichen wie dU. Je nach dem gleichzeitigen Vorzeichen der dW und dQ ergeben sich aber verschiedene Verhältnisse, und es müssen daher die verschiedenen Verbindungen der Vorzeichen getrennt untersucht werden. Zieht man zu diesem Zwecke durch den Ausgangspunkt der unendlich kleinen Zustandsänderung, s. Fig. 2, die Kurven $v = \text{const.}$, $U = \text{const.}$ und $S = \text{const.}$, so erhält man das ganze Gebiet in sechs Winkelräume geteilt, von denen jeder einer bestimmten Zusammenstellung der Vorzeichen entspricht. In dem als ersten bezeichneten ist:

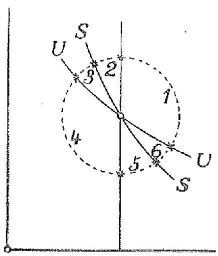

Fig. 2.

1. $dU > 0$, $dQ > 0$, $dW > 0$. Wegen der ersten Bedingung ist auch die Klammer auf der linken Seite der Glchg. (13) positiv und daher:

$$\frac{dW'}{dQ'} > \frac{dW}{dQ} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (15)$$

In diesem Winkelraume wird also bei einem umkehrbaren Wärmeaustausch ein grösserer Teil der zugeführten Wärmemenge in äussere Arbeit umgesetzt, als bei einem nicht umkehrbaren. Da nun bei Kraftmaschinen die beabsichtigte und Betriebskosten verursachende Wärmemitteilung hauptsächlich in diesem ersten Winkelraume vorgenommen wird, so ist hier jedenfalls die Umkehrbarkeit wirtschaftlich günstiger. Bei Arbeitsmaschinen erfolgt eine Mitteilung von Wärme fast ausschliesslich auch im gleichen Winkelraume; nur verursacht die Erzeugung dieser Wärme keinerlei Kosten. Es ist aber doch gut, wenn bei der Wärmeaufnahme gleichzeitig viel äussere Arbeit gewonnen wird. Denn diese speichert sich in der Maschinenmasse auf und wird später wieder abgegeben, wodurch die sonst in die Maschine hineinzuleitende, zu ihrer Erzeugung Kosten verursachende Arbeit entsprechend verkleinert wird. Es sollte also auch bei den Arbeitsmaschinen im ersten Winkelraume gegenüber der mitgeteilten Wärmemenge möglichst viel äussere Arbeit gewonnen werden, sodass auch bei diesen ein umkehrbarer Wärmeaustausch als der wirtschaftlichere erscheint.

2. $dU > 0$, $dQ > 0$, $dW < 0$. Hier gilt zwar auch Glchg. (15), da aber thatsächlich die dW und dQ entgegengesetztes Vorzeichen erhalten, so erscheint es zweckmässiger, die absoluten Werte, also aufgewendete Arbeiten, einzuführen und zu schreiben:

$$\frac{dW'}{dQ'} < \frac{dW}{dQ} \qquad (16)$$

Im zweiten Winkelraume wird also bei Umkehrbarkeit gegenüber der mitgeteilten Wärmemenge weniger äussere Arbeit aufgebraucht als bei Nichtumkehrbarkeit. Das ist aber sowohl bei den Kraft-, als auch bei den Arbeitsmaschinen aus den gleichen Gründen wirtschaftlicher, wie vorhin im ersten Winkelraume der grössere Arbeitsgewinn. Und daher erscheint auch im zweiten Winkelraume die Umkehrbarkeit günstiger. Allerdings gilt das nur, wenn die gleichzeitige Zunahme der inneren Arbeit aus irgend einem Grunde nützlich ist.

Wäre das dagegen nicht der Fall, so müsste man suchen, die Wärmemitteilung möglichst einzuschränken, um eine möglichst flach verlaufende Kompressionskurve mit möglichst geringer Zunahme von U zu erhalten. Dann wäre umgekehrt Nichtumkehrbarkeit wirtschaftlicher. Noch günstiger wäre allerdings eine adiabatische Zustandsänderung. Eine Kompression, bei der die Zunahme der inneren Arbeit nachteilig ist, kommt bei Pumpen vor, liegt dann aber im dritten Winkelraume. Der zweite Winkelraum ist dabei ausgeschlossen, und es bezieht sich daher der hier gefundene Vorzug der Nichtumkehrbarkeit auf einen bei den technischen Anwendungen gar nicht vorkommenden Fall.

3. $dU > 0$, $dQ < 0$, $dW < 0$. Da sich in den Quotienten dW/dQ die beiden negativen Vorzeichen wegheben, so bleibt für den dritten Winkelraum die Beziehung (15) bestehen; nur bedeuten in ihr jetzt die dW und dQ die absoluten Werte der aufgewendeten Arbeiten und der entzogenen Wärmemengen. Da der Arbeitsaufwand bei den Kraftmaschinen den Arbeitsgewinn in anderen Winkelräumen teilweise aufzehrt, bei den Arbeitsmaschinen unmittelbar Betriebskosten verursacht, so ist es besser,

von diesem Arbeitsaufwande auszugehen und den Ausdruck zu schreiben:

$$\frac{dQ'}{dW'} < \frac{dQ}{dW} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

In der weiteren Erörterung sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die hier noch auftretende Zunahme der inneren Arbeit günstig und daher beabsichtigt, oder zwecklos, wenn nicht gar nachteilig ist.

Kann eine grössere innere Arbeit an einer späteren Stelle des ganzen Vorganges noch in irgend einer Form ausgenutzt werden, wie das bei Kraftmaschinen und bei gewissen Arbeitsmaschinen, den Kälteerzeugungsmaschinen, thatsächlich der Fall ist, so muss man suchen, von der aufgewendeten Arbeit möglichst viel zur Erhöhung der inneren Arbeit auszunutzen. Am besten wäre dann allerdings eine adiabatische Kompression. Da aber eine solche niemals zu erreichen geht, so sollte doch von der aufgewendeten äusseren Arbeit möglichst wenig in Wärme verwandelt werden, die dann durch Entziehung nutzlos verloren geht. Daher ist auch hier, wie aus der Beziehung (17) folgt, eine umkehrbare Wärmeentziehung wirtschaftlicher.

Bei Pumpen zur Verdichtung von Gasen würde dagegen eine Zunahme der inneren Arbeit, also bei Gasen auch der Temperatur, nicht nur nichts nützen, sondern sogar schaden, weil dadurch die Kompressionskurve steiler gemacht und der Arbeitsaufwand zur Erreichung eines bestimmten Enddruckes vergrössert werden würde. Man sollte vielmehr suchen, die Kurve möglichst flach verlaufen zu lassen, und das würde eine gegenüber dem Arbeitsaufwande möglichst grosse Wärmeentziehung erfordern. Dann zeigt aber die Beziehung (17), dass bei solchen Pumpen ein nichtumkehrbarer Wärmeaustausch wirtschaftlicher wäre. Dazu ist jedoch noch folgendes zu bemerken: Abgesehen von einer etwaigen Wärmeaufnahme seitens der Cylinderwandungen, hat das Gas beim Beginne der Kompression im allgemeinen die Temperatur der Umgebung. Sollte dann schon von Anfang an eine nicht umkehrbare Wärmeentziehung möglich sein, so müsste ein Kühlkörper kostenlos zur Verfügung stehen, dessen Temperatur endlich niedriger wäre als die Temperatur der Umgebung. Solche Körper giebt es jedoch nicht, und man muss daher auf einen derartigen nicht umkehrbaren

Wärmeaustausch verzichten. Die günstigste denkbare, flachste Kompressionskurve wäre dann die isothermische, bei Gasen also auch die isodynamische nach der Temperatur der Umgebung, sodass sich thatsächlich ein Wärmeaustausch bei Temperaturgleichheit, also ein umkehrbarer Wärmeübergang als der wirtschaftlich beste ergeben würde.

4. $dU < 0$, $dQ < 0$, $dW < 0$. Hier muss die Klammer auf der linken Seite der Glchg. (13) negativ sein, und daher gilt für den Zusammenhang zwischen den absoluten Werten der aufgewendeten Arbeiten und der entzogenen Wärmemengen die Beziehung (16). In diesem Winkelraume vollzieht sich fast ausschliesslich die unvermeidliche oder beabsichtigte Wärmeentziehung, und man muss verlangen, dass diese namentlich durch die Abnahme der inneren Arbeit ermöglicht wird, aber nicht durch einen Aufwand von äusserer Arbeit, unabhängig davon, ob es sich um eine Kraft- oder eine Arbeitsmaschine handelt. Es sollte also der Arbeitsaufwand gegenüber der Wärmeentziehung möglichst klein bleiben, und es ergiebt sich daher hier wieder ein umkehrbarer Wärmeaustausch als wirtschaftlich günstiger.

5. $dU < 0$, $dQ < 0$, $dW > 0$. Da sich in diesem Winkelraume die entgegengesetzten Vorzeichen von dU und dW wegheben, so gilt für den Zusammenhang zwischen den absoluten Werten der gewonnenen äusseren Arbeiten und der entzogenen Wärmemengen die Beziehung (15). Danach wird auch hier bei Umkehrbarkeit verhältnismässig mehr äussere Arbeit gewonnen, sodass diese ebenfalls wirtschaftlicher ist als die Nichtumkehrbarkeit, und zwar auch gleichmässig für Kraft- wie für Arbeitsmaschinen.

Doch gilt die Forderung eines umkehrbaren Wärmeüberganges nur unter der ausdrücklichen Voraussetzung, dass eine Zustandsänderung im fünften Winkelraume mit Arbeitsgewinn und gleichzeitiger Wärmeentziehung nicht überhaupt ganz vermieden werden kann. Denn es ist ohne weiteres ersichtlich, dass die gewonnene Arbeit noch grösser ausfallen würde, wenn eine Wärmeentziehung dabei ganz vermieden werden, die Expansion also adiabatisch erfolgen könnte. Da aber eine solche thatsächlich nicht erreichbar ist, so bleibt doch die Forderung einer umkehrbaren Wärmeentziehung für diesen Winkelraum bestehen.

6. $dU < 0$, $dQ > 0$, $dW > 0$. Für diesen letzten Winkelraum gilt wieder die Beziehung (16), nach welcher gegenüber der mitgeteilten Wärmemenge bei Nichtumkehrbarkeit die grössere Arbeit gewonnen wird, sodass hier diese wirtschaftlicher wäre. Der wesentliche Grund dieses Verhaltens ist darin zu suchen, dass die äussere Arbeit zum Teil durch die Abnahme der inneren Arbeit des Körpers gewonnen wird, und dass dieser Anteil umsomehr in den Vordergrund tritt, je weniger Arbeit gleichzeitig durch Wärmemitteilung geleistet, je weniger Wärme also überhaupt mitgeteilt wird.

Zu diesem Ergebnis ist aber auch noch ein Vorbehalt zu machen. Die ganze Entwickelung beruht nämlich auf der Annahme, dass Kosten nur durch die Erzeugung der mitgeteilten Wärmemenge, oder der vorher in die Maschine hineingelegten Arbeit verursacht werden. Damit also die aus der Beziehung (16) hergeleitete Forderung der Nichtumkehrbarkeit wirklich gilt, muss angenommen werden, dass der arbeitende Körper von selbst, also kostenlos, mit grösserer innerer Arbeit zur Verfügung steht. Solche Körper giebt es jedoch auch nicht; eine grössere, noch ausnutzbare innere Arbeit wird vielmehr stets durch Kosten verursachenden Wärme- oder Arbeitsaufwand vorher in der Maschine erzeugt. Dann muss aber dieser Kostenaufwand bei der Beurteilung der Wirtschaftlichkeit mit berücksichtigt werden. Eine Abnahme der inneren Arbeit um dU im sechsten Winkelraume muss man dabei mit einer Zunahme um den gleichen Betrag in einem der Winkelräume mit $dU > 0$ zusammenfassen, bei der dQ_o mitgeteilt und dW_o gewonnen wird. Für diesen Vorgang gilt dann die erste Hauptgleichung in der Form:

$$dQ_o = dU + dW_o, \quad \ldots \ldots \quad (18)$$

während Glchg. (3) mit dem absoluten Werte von dU lautet:

$$dQ = -dU + dW. \quad \ldots \ldots \quad (19)$$

Die Summierung der beiden letzten Gleichungen ergiebt:

$$dQ_o + dQ = dW_o + dW. \quad \ldots \ldots \quad (20)$$

Dabei können in Glchg. (18) die Vorzeichen von dQ_o und dW_o positiv oder negativ sein, wenn nur beide Werte gegenseitig so gewählt werden, dass $dU > 0$ bleibt. Glchg. (20) gilt daher unabhängig davon, ob die frühere Zunahme der inneren Arbeit durch Arbeits- oder durch Wärmeaufwand erreicht worden ist. Sie ist aber auch davon unabhängig, ob die Wärmemitteilung umkehrbar oder nichtumkehrbar erfolgt, da beim Fortfallen einer bleibenden Aenderung der inneren Arbeit die im ganzen mitgeteilte Wärmemenge jedenfalls der im ganzen gewonnenen äusseren Arbeit genau äquivalent sein muss. Es lässt sich daher hieraus kein Schluss auf die gegenseitige Stellung von Umkehrbarkeit und Nichtumkehrbarkeit ziehen.

Ebensowenig ist das auf den kleinen Gebieten möglich, auf denen dW und dW' entgegengesetztes Vorzeichen annehmen können. Denn da dQ und dQ' der Natur der Sache nach stets einerlei Vorzeichen besitzen müssen, so erhalten dann auch die beiden Ausdrücke dW'/dQ' und dW/dQ einerlei Vorzeichen, sodass Glchg. (13) in dieser Richtung versagt.

Die beiden Fälle, die hier noch unentschieden gelassen werden mussten, werden später von einem anderen Standpunkte aus erledigt werden können.

Ein streng umkehrbarer Wärmeübergang, wie er sich für alle übrigen Fälle der Anwendung als der wirtschaftlich günstigere ergeben hat, geht aber thatsächlich gar nicht herzustellen, denn es handelt sich stets darum, endliche Wärmemengen in endlichen Zeiten überzuführen, und das erfordert auch endliche Temperaturdifferenzen zwischen den beteiligten Körpern. Nun zeigt der erste Verwandlungswert in Glchg. (13), dass der Unterschied in der verhältnismässigen Ausnutzung der mitgeteilten Wärmemengen mit der Temperaturdifferenz gleichzeitig abnimmt. Daher wird statt der Forderung vollkommener Umkehrbarkeit die andere gestellt werden müssen, dass die Wärmeübergänge wenigstens bei möglichst kleinen Temperaturdifferenzen erfolgen sollten. Und da die Temperaturen der Wärme- und der Kältequelle in jedem besonderen Falle als durch die Verhältnisse gegeben angesehen werden müssen, so geht die Forderung auch dahin auszusprechen: die Wärmemitteilung solle bei möglichst hoher, die Wärmeentziehung bei möglichst tiefer Temperatur vorgenommen werden. Diese Forderung gilt aber zunächst noch nicht in der gleichen Allgemeinheit wie bei den Kreisprozessen, weil die Temperaturen des arbeitenden Körpers an Grenzen gebunden sind, nämlich an die Temperaturen der Wärme- und der Kältequelle.

Es muss daher noch untersucht werden, wenn mehrere Wärme- und Kältequellen von verschiedenen Temperaturen zur Verfügung stehen, welche unter ihnen den Vorzug verdienen. Die Entscheidung ergiebt sich unter Berücksichtigung der bei thermodynamischen Maschinen sonst weniger wichtigen Anschaffungskosten. Damit diese möglichst gut ausgenutzt werden, muss man suchen, mit der vorhandenen Maschine und mit dem darin enthaltenen arbeitenden Körper möglichst viel Arbeit zu gewinnen und möglichst wenig zu verlieren. Das erfordert aber während einer Arbeitsverrichtung möglichst hohen, während eines Arbeitsverbrauches möglichst niedrigen Druck. Wie der Druck so verhält sich auch die Temperatur. Solange nun Arbeits- und Wärmeaustausch gleichen Sinn haben, d. h. in den Winkelräumen 1, 3, 4 und 6, sollte daher ganz allgemein eine Wärmemitteilung bei möglichst hoher, eine Entziehung bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen.

Im zweiten Winkelraume, soweit er überhaupt Anwendung findet, sollte der Arbeitsaufwand auch möglichst klein bleiben. Die hier nützliche Zunahme der inneren Arbeit sollte daher namentlich durch die Wärmemitteilung erreicht werden, die dazu auch möglichst gross sein sollte. Nach Glchg. (2) erfordert das aber ebenfalls eine möglichst hohe Temperatur.

Umgekehrt sollte im fünften Winkelraume möglichst viel äussere Arbeit gewonnen werden. Da das nur auf Kosten der inneren Arbeit möglich ist, so sollte von dieser möglichst wenig in Wärme umgesetzt und entzogen werden, also wirtschaftlich verloren gehen. Ebenfalls nach Glchg. (2) erfordert das aber für eine solche Wärmeentziehung eine möglichst niedrige Temperatur.

Mit Rücksicht auf die Anschaffungskosten ergiebt sich hiernach ohne jede Einschränkung, dass die ganze Wärmemitteilung bei möglichst hoher, die ganze Wärmeentziehung bei möglichst tiefer Temperatur vorgenommen werden sollte. Der Betrieb würde sich also für die heisseste verfügbare Wärmequelle und für die kälteste verfügbare Kältequelle am wirtschaftlichsten gestalten.

Damit sind aber auch die beiden vorhin noch offen gelassenen Fragen mit erledigt: ob im sechsten Winkelraume, oder wenn dW und dW' entgegengesetztes Vorzeichen haben, umkehrbarer oder nicht umkehrbarer Wärmeaustausch anzustreben sei. Denn wenn man die obige Forderung genau erfüllen wollte und könnte, so müsste man die Wärmemitteilung bei der Temperatur der Wärmequelle, die Entziehung bei der Temperatur der Kältequelle vornehmen. Das gäbe aber einen umkehrbaren Wärmeaustausch, der also auch hier der wirtschaftlich günstigere wäre.

Bei den bisherigen Untersuchungen ist es unentschieden gelassen worden, ob die Wärme- und die Kältequelle veränderliche oder unveränderliche Temperaturen besitzen. Das ist aber auch ganz gleichgiltig, da sich die gefundenen Forderungen nur auf die augenblicklichen Temperaturen dieser Quellen beziehen.

Aendern sich diese Temperaturen nicht, so sind sie natürlich verschieden. Aber auch wenn sie sich ändern, so bleibt doch bei den Anwendungen die niedrigste Temperatur der Wärmequelle stets höher als die höchste der Kältequelle. Liegt nun die Temperatur des arbeitenden Körpers auf diesem Zwischengebiete, so sollte ihm Wärme weder mitgeteilt noch entzogen werden; er sollte dann also seinen Zustand adiabatisch ändern.

Nichtumkehrbare Wärmeübergänge treten in Maschinen auch auf, wenn zwei oder mehrere Körper von endlich verschiedener Temperatur miteinander in Berührung gebracht oder gemischt werden. Dabei muss aber zunächst noch angenommen werden, alle diese Körper ständen unter einerlei Druck. Hier geht durch Leitung und Strahlung Wärme je von einem wärmeren zu einem kälteren Körper über, wodurch sich der erste zusammenzieht, der letzte ausdehnt. Man hat also gleichzeitig mehrere der eben besprochenen Vorgänge. Und da die höhere Temperatur der wärmeren Körper bei den Anwendungen stets mittelbar oder unmittelbar durch Wärme- oder Arbeitsaufwand erzeugt worden ist, so müssen diese nichtumkehrbaren Wärmeübergänge auch unwirtschaftlich sein.

Die Nichtumkehrbarkeit durch Wärmeübergänge bei endlicher Temperaturdifferenz ist die weitaus wichtigste, weshalb ich sie hier ausführlicher behandeln musste.

Arbeitsübertragungen bei endlicher Druckdifferenz. Als arbeitender Körper wird am anschaulichsten eine elastische Flüssigkeit in einem Cylinder angenommen, die durch einen reibungslosen Kolben abgeschlossen ist. Denkt man sich den Kolben zunächst irgendwie festgehalten, so kann man dem eingeschlossenen Körper einen Druck p geben, (s. Fig. 3, Punkt A), welcher beliebig endlich grösser oder kleiner sein kann als der Druck p_a, der von aussen auf den Kolben wirkt. Lässt man dann den Kolben plötzlich frei, so wird er sich beschleunigt bewegen, und zwar nach auswärts oder einwärts, je nachdem $p \gtreqless p_a$ ist. Dabei folgen die den Kolben berührenden Flüssigkeitsteilchen diesem, während die am Boden des Cylinders befindlichen in Ruhe bleiben, sodass der arbeitende Körper während der Bewegung nicht mehr homogen ist, und man daher auch während des Vorganges nicht von einem bestimmten Zustande des Körpers sprechen darf. Um das doch zu können, muss man vorher den Kolben wieder festgehalten denken und den Eintritt der Homogeneïtät abwarten. Dabei stellt sich der Zustandspunkt auf der von Zeuner „Gleichgewichtsdruckkurve" genannten, in der Figur strichpunktierten Linie ein, in einem Punkte B.

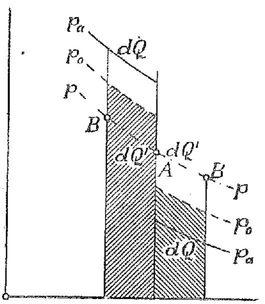

Fig. 3.

Während der Bewegung des Kolbens üben die ihn berührenden Flüssigkeitsteilchen auf ihn einen Druck p_o aus, der sich als ein Mittelwert zwischen p und p_a einstellen muss. Daher wird bei einer unendlich kleinen Bewegung des Kolbens an ihm eine Arbeit $p_o dv$ übertragen. Gleichzeitig ändert sich die auf der Gleichgewichtsdruckkurve zu messende innere Arbeit um dU, während eine Wärmemenge dQ zugeführt wird. Nach dem ersten Hauptsatze der Thermodynamik besteht dann zwischen diesen Grössen die Beziehung:

$$dQ = dU + Ap_o dv, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

wenn A den Wärmewert der Arbeitseinheit bedeutet. Eine solche Zustandsänderung ist nicht umkehrbar.

Bei einer gleichen Volumenänderung nach der Gleichgewichtsdruckkurve würde am Kolben eine Arbeit pdv übertragen, und es müsste gleichzeitig eine Wärmemenge dQ' zugeführt werden. Hierfür wäre nach dem ersten Hauptsatze:

$$dQ' = dU + Apdv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Die vorige Gleichung von dieser abgezogen giebt, da dU in beiden das Gleiche ist und daher wegfällt:

$$dQ' - dQ = A\,(p - p_o)\,dv. \quad \ldots \ldots \quad (23)$$

Da nun für

$$p \gtreqless p_a \;:\; p \gtreqless p_o \text{ und } dv \gtreqless 0 \quad \ldots \ldots \quad (24)$$

sein muss, so bleibt stets:

$$(p - p_o)\,dv > 0, \text{ also auch } dQ' - dQ > 0. \quad \ldots \quad (25)$$

Die umkehrbare Zustandsänderung nach der Gleichgewichtsdruckkurve erfordert also eine grössere Wärmemitteilung oder geringere Wärmeentziehung als die wirkliche, nicht umkehrbare Zustandsänderung.

Die Entropie des arbeitenden Körpers ändert sich wie bei der umkehrbaren Zustandsänderung nach der Gleichgewichtsdruckkurve. Daher ist, wenn T die dortige Temperatur bezeichnet:

$$dS = \frac{dQ'}{T}. \quad \ldots \ldots \ldots \quad (26)$$

Hier soll nun von Wärmeübergängen bei endlicher Temperaturdifferenz abgesehen werden. Daher muss bei der Bestimmung des Verwandlungswertes der Wärmemenge dQ, die bei der nicht umkehrbaren Zustandsänderung wirklich mitgeteilt wird, die gleiche Temperatur T benutzt werden, sodass sich, mit Berücksichtigung von (25), für diesen Verwandlungswert die Beziehung ergiebt:

$$\frac{dQ}{T} < dS. \quad \ldots \ldots \ldots \quad (27)$$

Bei dieser Nichtumkehrbarkeit fällt also der Verwandlungswert der mitgeteilten Wärmemenge ebenfalls kleiner aus als die Zunahme der Entropie des arbeitenden Körpers. Der Unterschied ergiebt sich wieder aus der Identität:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} - \frac{dQ'}{T}$$

mit Glchg. (26) zu:

$$\frac{dQ}{T} = dS - \frac{dQ' - dQ}{T}. \quad \ldots \ldots \ldots \quad (28)$$

Der nach Glchg. (25) stets subtraktiv hinzutretende Verwandlungswert ist der gleiche wie in der zweiten Form der Glchg. (13).

Zur Untersuchung der gegenseitigen wirtschaftlichen Stellung des nicht umkehrbaren und des umkehrbaren Vorganges muss man wieder aus den Glchgn. (22) und (21) die Quotienten:

$$\frac{Apdv}{dQ'} = 1 - \frac{dU}{dQ'} \quad \text{und} \quad \frac{Ap_0dv}{dQ} = 1 - \frac{dU}{dQ} \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

bilden. Ihre Differenz giebt nach einfacher Umformung und nach Division mit T:

$$\left(\frac{Apdv}{dQ'} - \frac{Ap_0dv}{dQ}\right)\frac{dQdQ'}{TdU} = \frac{dQ' - dQ}{T} > 0. \quad . \quad . \quad (30)$$

Diese Gleichung ist wesentlich gleich gebaut wie Glchg. (13) für Wärmeübergänge bei endlicher Temperaturdifferenz. Daher müssen sich aus ihr auch die gleichen Schlüsse für die Stellung der Nichtumkehrbarkeit gegenüber der Umkehrbarkeit ergeben wie dort, und es erscheint also auch der umkehrbare Arbeitsaustausch unter Druckgleichheit in allen wirklich vorkommenden Anwendungen wirtschaftlich günstiger als der nichtumkehrbare. Dabei ist allerdings noch vorausgesetzt, dass die beiden Wärmemengen dQ und dQ' einerlei Vorzeichen besitzen.

Ist das nicht der Fall, so kann wegen der Beziehung (25) die Verschiedenheit nur in dem Sinne auftreten, dass dQ' positiv, dQ negativ wird. Dann erhalten aber, da die beiden dv der Natur der Sache nach jedenfalls stets einerlei Vorzeichen besitzen, die beiden Glieder in der Klammer der Glchg. (30) auch einerlei Vorzeichen, und es lässt sich daher aus dieser Gleichung kein Schluss auf den wirtschaftlichen Wert der Umkehrbarkeit gegenüber der Nichtumkehrbarkeit ziehen.

Doch kann man sich auf anderem Wege ein Urteil bilden.

Nichtumkehrbare Volumenänderungen eines Körpers erfolgen immer mit einer grösseren Geschwindigkeit. Sie können daher in Wirklichkeit nie während längerer Zeit anhalten. Vor ihrem Beginne war der arbeitende Körper in Ruhe und konnte sich dabei mit seiner Umgebung auch ins Temperaturgleichgewicht setzen. Beginnt er nun mit einer raschen Zustandsänderung, so wird er sich bei Expansion abkühlen, bei Kompression erwärmen. Damit ist dann das Temperaturgleichgewicht sofort gestört, und es beginnt gleichzeitig ein nichtumkehrbarer Wärmeaustausch mit der Umgebung. Da aber ein solcher vorhin für alle vorkommenden Anwendungen als unwirtschaftlich nachgewiesen wurde, so folgt, dass der ihn veranlassende nichtumkehrbare Arbeitsaustausch ebenfalls für alle vorkommenden Anwendungen unwirtschaftlich sein muss.

Der nichtumkehrbare Arbeitsaustausch spielt bei diesen Anwendungen nur dann eine Rolle, wenn zwei oder mehrere mit elastischen Flüssigkeiten angefüllte Räume miteinander in Verbindung gesetzt werden, in denen vorher verschiedene Pressungen geherrscht haben. In den Cylindern der Kolbenmaschinen dagegen bewegen sich die Kolben stets verhältnismässig so langsam, dass man die darin enthaltenen elastisch flüssigen Körper als homogen ansehen darf; dann erfolgt auch ihr Arbeitsaustausch mit dem Kolben genügend genau umkehrbar.

Reibungswiderstände. Der vorige Kolben bewege sich jetzt mit Reibung im Cylinder, aber sonst eigentlich unendlich langsam, damit wieder nur eine einzige Art von Nichtumkehrbarkeit zu berücksichtigen ist. Dann muss bei Ausdehnung der Druck p des arbeitenden Körpers nicht nur den aussen auf den Kolben wirkenden Druck p_a überwinden, sondern auch diesen Reibungswiderstand, während bei Zusammendrückung der äussere Druck den inneren und dazu auch den Reibungswiderstand überwinden muss. Der Reibungswiderstand vergrössert also stets den Gegendruck, und es ist daher für:

$$dv \gtreqless 0 : p - p_a \gtreqless 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

Durch die Reibung wird Arbeit in Wärme umgesetzt, nämlich:

$$dQ_r = A\,(p - p_a)\,dv > 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

die nach (31) stets positiv ausfallen muss. Will man nun keinen nichtumkehrbaren Wärmeübergang in die Untersuchung hineinbekommen, so muss man annehmen, dass die ganze Wärmemenge dQ_r dem arbeitenden Körper zugute kommt, dass also kein Teil durch Strahlung oder Leitung an die Umgebung verloren geht. Erhält der arbeitende Körper gleichzeitig von aussen noch die Wärmemenge dQ zugeführt, so nimmt der erste Hauptsatz für diesen Vorgang die Gestalt an:

$$dQ + dQ_r \equiv dQ' = dU + Apdv. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

dQ und dQ' können positiv oder negativ sein; dQ_r dagegen bleibt stets positiv, wodurch die Nichtumkehrbarkeit dieses Vorganges bewirkt wird. Als äussere Arbeit musste hier pdv eingeführt werden, weil der arbeitende Körper wirklich diese Arbeit mit dem Kolben austauscht. Setzt man nun dQ_r aus Glchg. (32) in (33) ein, so hebt sich pdv weg, und es bleibt:

$$dQ = dU + Ap_a\,dv. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (34)$$

Die Gleichungen (33) und (34) sind genau die Gleichungen (22) und (21) des vorigen Falles, nur mit p_a statt p_o. Mit Ausnahme der Ursache für das Auftreten der Differenz $p - p_a$ liegen also hier wesentlich gleiche Verhältnisse vor wie vorhin, sodass auch die ganze weitere dortige Entwickelung hier unverändert gilt.

Aus den bisherigen Untersuchungen hat sich ergeben, dass die aus dem zweiten Hauptsatze für Kreisprozesse hergeleiteten Forderungen für einen wirtschaftlichen Betrieb in der That keine allgemeine Giltigkeit besitzen. Die Ausnahmen werden aber von Fällen gebildet, die zwar grundsätzlich denkbar sind, die aber doch in Wirklichkeit nicht vorkommen. Für alle in den Anwendungen möglichen Fälle, vollführe dabei der arbeitende Körper einen Kreisprozess oder nicht, gelten daher übereinstimmend die Forderungen: womöglich nur umkehrbare Vorgänge, Wärmemitteilung bei möglichst hoher, Wärmeentziehung bei möglichst niedriger Temperatur, bei Temperaturen des arbeitenden Körpers zwischen denen der Wärme- und Kältequelle adiabatische Zustandsänderungen, Vermeidung eines Mischens mehrerer Körper von verschiedenen Zuständen.

Chemische Vorgänge. Durch chemische Vorgänge in einem Körper, oder richtiger in einem Gemenge von Körpern, das aber weiterhin auch einfach als „arbeitender Körper" bezeichnet werden soll, erfährt seine chemische Energie eine Aenderung. Bei den Anwendungen, die ich hier allein im Auge habe, handelt es sich immer um eine Verbrennung, durch welche die chemische Energie abnimmt. Diese Aenderung soll daher gleich negativ, als $-dH$, in die Betrachtung eingeführt werden; es ist die sogenannte „Wärmetönung", hier aber bezogen auf die chemische

Umsetzung eines unendlich kleinen Teiles des arbeitenden Körpers. Da die chemische Energie dem allgemeinen Gesetze von der Erhaltung der Energie ebenfalls unterworfen ist, so kann man sie in die erste Hauptgleichung der Thermodynamik einführen, wodurch diese die allgemeinere Gestalt annimmt:

$$dQ = dU + dW - dH. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Hier ist, wie sonst, dQ eine während des chemischen Vorganges von aussen her zugeführte, positive oder negative Wärmemenge; dagegen bedeutet dU nicht mehr einfach eine unendlich kleine Aenderung des Zahlenwertes einer bestimmten Funktion von z. B. p und v, sondern es enthält gleichzeitig eine unendlich kleine Aenderung der analytischen Gestalt der ganzen Funktion. Es tritt nämlich in U zu den beiden schon darin enthaltenen Veränderlichen p und v noch eine d r i t t e V e r ä n d e r l i c h e hinzu, die das sich durch den chemischen Vorgang stetig ändernde M i s c h u n g s v e r h ä l t n i s im arbeitenden Körper einführt. dW endlich ist, wie bisher, der Wärmewert der äusseren Arbeit.

Nimmt man in Glchg. (35) dH auf die andere Seite und integriert dann über den ganzen chemischen Vorgang, so erhält man:

$$Q + H = U - U_0 + W, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

wo also U am Ende und U_0 am Anfang zwei verschiedene Funktionen sind.

Die Wärmetönung H geht nur durch Versuche zu bestimmen. Hier sei zu diesem Zwecke ein Kalorimeter mit unendlich grosser Wassermenge vorausgesetzt, sodass sich der arbeitende Körper darin schliesslich wieder auf seine a n f ä n g l i c h e T e m p e r a t u r abkühlen muss. Dann wird

$$Q = -H. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Diese an das Kalorimeter abgegebene Wärmemenge erscheint aber nach Glchg. (36) abhängig von W; sie wird also verschieden ausfallen, je nachdem man sich p und v während des ganzen Vorganges gegenseitig ändern lässt. Als w a h r e W ä r m e t ö n u n g wird man nun d e n besonderen Wert ansehen müssen, bei dem womöglich nur chemische Vorgänge auftreten, dagegen keine mechanischen. Das ist aber der Fall für:

$$dv = 0, \text{ also } W = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

d. h. für eine Zustandsänderung bei k o n s t a n t e m V o l u m e n.

Sind die Bedingungen (37) und (38) gleichzeitig erfüllt, so ergeben (35) und (36) übereinstimmend:

$$dU = 0,\ U = U_o. \quad \ldots \ldots \quad (39)$$

Das ist nun ein wertvolles Ergebnis. Von der inneren Arbeit lässt sich nämlich bekanntlich nur die Aenderung zwischen zwei Zuständen berechnen, aber nicht ihr jedesmaliger wirklicher Wert, weil bei der Herleitung dieser Funktion eine Integrationskonstante auftritt, deren Grösse nicht bestimmt werden kann. Daher gehen im allgemeinen verschiedene Körper ihrer inneren Arbeit nach überhaupt nicht miteinander zu vergleichen. Glchg. (39) zeigt aber, dass das für zwei Körper doch dann möglich wird, wenn der eine aus dem anderen durch einen chemischen Vorgang entstanden ist. Man muss nur die chemische Umsetzung bei konstantem Volumen und bei konstanter Temperatur, also unter Entziehung der wahren Wärmetönung erfolgend denken. Und das darf man immer, weil die Aenderung der inneren Arbeit nur von den beiden Grenzzuständen abhängt, aber nicht von dem Wege, auf welchem die Zustandsänderung vor sich geht.

Dass zwei solche Körper nach ihrer inneren Arbeit miteinander verglichen werden können, ist übrigens schon von Zeuner gezeigt worden.[1] Z. beschränkt sich aber auf Gase und berechnet für diese auch nur die Differenz der gesamten Energieen, der mechanischen und der chemischen, vor und nach der chemischen Umsetzung. In der Schlussformel treten aber die spezifischen Wärmen und die Konstanten der Zustandsgleichung auf. Der von mir eingeschlagene Weg erscheint daher als der allgemeinere, der auch auf einfachere Beziehungen führt.

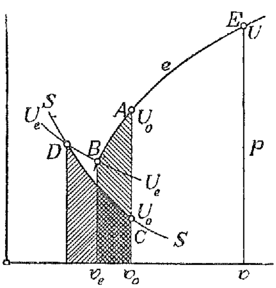

Fig. 4.

Erfolgt die Zustandsänderung nicht bei konstantem Volumen, sondern nach einer allgemeinen Kurve e der Fig. 4, so muss man, von dem Anfangspunkte A ausgehend, zunächst auch wieder während des chemischen Vorganges die wahre Wärmetönung H entzogen denken. Dann wird sich aber nicht mehr die anfängliche Temperatur einstellen, und daher muss

[1]) „Technische Thermodynamik", Bd. I, 1. Aufl., S. 409, 2. Aufl., S. 401 u. f.

die innere Arbeit auch einen von dem anfänglichen Wert U_o verschiedenen Wert U_e annehmen. Dabei ändert sich das Volumen ebenfalls und geht bei einer Verbrennung bekanntlich in einen kleineren Wert v_e über, sodass der Zustandspunkt z. B. nach B gelangt. Führt man noch für dW den Ausdruck $Apdv$ ein und integriert Glchg. (35) über den ganzen chemischen Vorgang, so erhält man:

$$Q + H = 0 = U_e - U_o + A\int_{v_0}^{v_e} pdv, \quad . \; . \; . \; . \quad (40)$$

oder, da $v_e < v_o$ ist:

$$U_e - U_o = A\int_{v_e}^{v_0} pdv. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (41)$$

Hier bezieht sich U_o auf den Körper vor, U_e auf den Körper nach der chemischen Umsetzung. Hätte man, wie vorhin, eine Zustandsänderung bei konstantem Volumen angewendet und dabei auch die wahre Wärmetönung H entzogen, so wäre der Zustandspunkt nach C gerückt, die innere Arbeit wäre aber nach Glchg. (39) U_o geblieben. Denkt man sich nun durch B eine isodynamische, durch C eine adiabatische Kurve gelegt, die sich beide im Punkte D schneiden, so enthält der chemisch geänderte Körper dort die innere Arbeit U_e. Bei einer Expansion nach der Adiabate von D bis C würde dieser Körper eine äussere Arbeit:

$$W_a = U_e - U_o \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (42)$$

verrichten, welche nach der vorigen Glchg. (41) auch wäre:

$$W_a = A\int_{v_e}^{v_0} pdv. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (43)$$

Hieraus ergiebt sich umgekehrt folgende Konstruktion des Punktes B auf der Kurve e: Man bestimmt zunächst den Punkt C, bis zu dem der Druck abnehmen müsste, wenn der Körper nach dem chemischen Vorgange sein vorheriges Volumen und seine vorherige Temperatur annehmen würde. Durch diesen Punkt legt man die Adiabate des chemisch geänderten Körpers. Dann sucht man diejenige isodynamische Kurve U_e = const., von deren Schnittpunkten: B mit der gegebenen Expansionskurve e und D mit der Adiabate, auf diesen beiden Kurven bis zum anfänglichen Volumen v_0 gleiche äussere Arbeiten verrichtet werden. Diese Arbeiten sind in der Figur durch entgegengesetzte Strichlagen hervorgehoben. Der so gefundene Punkt B ist der Zustandspunkt nach dem chemischen Vorgange bei Entziehung von gerade der wahren Wärmetönung H.

Entzieht man während der chemischen Umsetzung eine andere Wärmemenge, oder führt man vielleicht von aussen Wärme zu, so verschwindet $Q + H$ in Glchg. (40) nicht, und der Körper nimmt dabei einen anderen Zustand an, der z. B. durch den Punkt E mit p, v und U dargestellt wird. Dann geht Glchg. (40) über in:

$$Q + H = U - U_0 + A\int_{v_0}^{v} pdv. \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

Addiert man zu dieser Gleichung die Glchg. (41), ordnet anders und zieht die beiden Integrale zusammen, so erhält man schliesslich:

$$Q + H = U - U_e + A\int_{v_e}^{v} pdv. \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

Diese Gleichung ist genau so gebaut, wie wenn die ganze Wärmemenge $Q + H$, also auch die durch die Verbrennung erzeugte, von aussen her mitgeteilt werden würde, nur bildet nicht der ursprüngliche Zustand in A den Ausgangspunkt, sondern der in B. Daraus folgt aber, dass man solche chemischen Vorgänge der Rechnung durch eine Zerlegung zugänglich machen kann. Zuerst denkt man sich die chemische Umsetzung so erfolgend, dass die erzeugte wahre Wärmetönung H seitlich abgeleitet und aufgestapelt wird; dabei würde der Zustandspunkt auf der angenommenen, nach rückwärts verlängerten Kurve von A nach B rücken. Hierauf führt man dem chemisch geänderten Körper diese Wärmemenge H, zusammen mit einer etwaigen anderen, positiven oder negativen Wärmemenge Q wieder zu und benutzt dabei die erste Hauptgleichung in ihrer gewöhnlichen Form.

Dass eine solche Zerlegung zulässig sei, trotzdem der Zustandspunkt die Strecke der Kurve zwischen A und B thatsächlich gar nicht bestreicht, wird allgemein als selbstverständlich angesehen.[1]) Dabei wird aber gewöhnlich vom ursprünglichen Zustande A ausgegangen, anstatt von B. Man könnte allerdings auch von A ausgehen, nur müsste man mit der zu der Zustandskurve e gehörenden, von H verschiedenen Wärmetönung rechnen. Früher bestimmte man diese Wärmetönung meist in Kalorimetern bei konstantem Drucke, sodass die gefundenen Werte eigentlich nur bei Dampfkessel- und ähnlichen Feuerungen benutzt werden dürften. Neuerdings bedient man sich dagegen mehr der kalorimetrischen Bombe bei konstantem Volumen, leitet also den Vorgang so, dass er die wahre Wärmetönung ergiebt, wie sie angenähert bei den meisten Kraftmaschinen mit innerer Verbrennung nötig ist.

Eine Anzahl besonderer Fälle des Verbrennungsvorganges ist von Diesel untersucht worden.[2]) Soweit sich seine Formeln auf die eigentliche chemische Umsetzung beziehen, liessen sie sich einfach durch Integration der obigen Glchg. (44) oder (45) herleiten, wenn man darin den jedesmal gewählten Zusammenhang zwischen p und v einführt, während sie Diesel unmittelbar durch Betrachtung des endlichen Vorganges findet. Zur Vereinfachung der Formelschreibung gestattet er sich dabei einige naheliegende, hier aber nebensächliche Annäherungen. Die Diesel'schen Formeln sind allerdings von E. Meyer als falsch erklärt worden[3]), denn es „muss der Heizwert (H) eines Brennstoffes als der Unterschied der Energieen des brennbaren Gemenges . . . und der Verbrennungsprodukte . . . angesehen werden, falls keine Arbeit während des Verbrennungsvorganges geleistet wurde. Diesel führt aber neben dieser Differenz eine „„durch den eigentlichen chemischen Vorgang der Verbrennung entstehende Verbrennungswärme Q"" ein, die also offenbar aus nichts erzeugt wird." Dieser Einwand

---

[1]) S. z. B. Grashof, Theoretische Maschinenlehre, Bd. I, S. 920.

[2]) Diesel, Theorie und Konstruktion eines rationellen Wärmemotors. Berlin, Springer.

[3]) Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, Bd. XXXXI, 1897, S. 1108, rechts, Anmerkung 1.

beruht aber doch wohl nur auf einem Missverständnis, veranlasst durch die nicht ganz zweckmässig gewählten Benennungen Diesels. Meiner Auffassung nach versteht Diesel unter seinem Q die wahre Wärmetönung, für die ich in den vorstehenden Entwickelungen den Buchstaben H gewählt habe. Der „Diesel'sche Heizwert H" ist dagegen die nach aussen abgeleitete Wärmemenge, würde also dem $-Q$ meiner Formeln entsprechen. So aufgefasst, müssen im allgemeinen beide Wärmemengen in der Rechnung berücksichtigt werden, und es erscheinen daher die Diesel'schen Ergebnisse in dieser Richtung als einwandfrei.

Die Gleichung (45) gestattet nun noch einen weiteren Schluss: Da der chemische Vorgang, allerdings von einem anderen Anfangspunkte aus, aber doch sonst ganz so verläuft, wie wenn die Wärmetönung H von aussen her zugeführt werden würde, so müssen für diese Wärmemitteilung vom wirtschaftlichen Standpunkte aus die nämlichen Forderungen gelten, die sich für Maschinen ohne innere Verbrennung ergeben hatten. Von einem Wärmeaustausche kann aber bei Maschinen mit innerer Verbrennung nicht gesprochen werden, weil sich die in äussere Arbeit umzusetzende Wärmemenge im arbeitenden Körper selbst bildet; daher wird die frühere Forderung umkehrbarer Wärmemitteilung für die Wärmetönung gegenstandslos. Dagegen bleibt für diese Wärmemitteilung die Forderung möglichst hoher Temperatur bestehen; nur muss sie hier richtiger so ausgedrückt werden: dass die Verbrennung bei möglichst hoher Temperatur vor sich gehen sollte.

Hiernach wird es zunächst gut sein, den arbeitenden Körper schon vor der Einleitung des chemischen Vorganges durch Kompression auf eine möglichst hohe Temperatur zu bringen. Dann sollte die Verbrennung nur zur weiteren Erhöhung der Temperatur ausgenutzt werden, aber nicht zu gleichzeitiger Verrichtung äusserer Arbeit. Es könnte sich sogar fragen, ob es nicht vielleicht günstig wäre, die Temperatur durch Kompression im zweiten Winkelraume der Fig. 2 noch mehr zu erhöhen. Grundsätzlich ist das wohl auch der Fall. Auf dem Gebiete aber, um das es sich hier handelt, verlaufen die Isothermen so steil, dass eine weitere Temperatursteigerung mit einer ganz unverhältnismässigen Erhöhung des Druckes verbunden sein würde, wie sie aus praktischen

Gründen unzulässig ist. Es erscheint daher am zweckmässigsten, soweit es die Drucksteigerung gestattet, die Verbrennung bei konstantem Volumen vorzunehmen, und das um so mehr, als auch so schon, wenn keine künstliche Abkühlung angewendet wird, die Temperatur gewöhnlich bis zur äussersten möglichen Grenze, der Dissoziationstemperatur, steigen würde.

Was die wirtschaftliche Stellung des chemischen Vorganges an sich anbetrifft, so lässt Fig. 4 sofort erkennen, dass die ganze Wärmemenge $Q + H$, wenn sie vollständig von aussen zugeführt werden würde, nach der Expansionskurve e eine äussere Arbeit zwischen B und E verrichten könnte, während sie in Wirklichkeit bei dem chemischen Vorgange nur die kleinere äussere Arbeit zwischen A und E verrichtet. Es hat also die durch chemische Umsetzungen veranlasste Nichtumkehrbarkeit die gleiche Folge wie alle übrigen Nichtumkehrbarkeiten, dass nämlich mit einer verfügbaren Wärmemenge weniger äussere Arbeit gewonnen wird, als wenn alle Vorgänge vollkommen umkehrbar wären.

Zürich, Dezember 1900.