

2. Gesetze der Thermodynamik. Erstes Gesetz. Arbeitet eine Wärmekraftmaschine, dann wird Wärme derselben entweder von einer Feuerstelle oder irgend einer anderen äußeren Wärmequelle zugeführt oder durch die Verbrennung eines Brennstoffes in der Maschine selbst erzeugt; der Prozeß der Umsetzung von Wärme in Arbeit ist daher von dem Prozesse der Wärmeezeugung entweder vollkommen getrennt oder mit demselben in dem Arbeitscylinder der Maschine vereint. Ein Teil der auf diese Weise der Maschine zugeführten Wärme wird zur Verrichtung mechanischer Arbeit verbraucht, übergeht somit in eine andere Energieform; der restliche Teil geht als Wärme für die Leistung der Maschine verloren. Die Beziehungen zwischen der zugeführten, der in Arbeit umgewandelten, also nutzbar gemachten, und der verlorenen Wärme sind durch zwei Grundgesetze bestimmt, welche man allgemein als die beiden Hauptgesetze der Thermodynamik bezeichnet. Das erste Gesetz besagt, daß die Menge der Wärme, welche während des Prozesses verschwindet, also verbraucht wird, der in der Maschine geleisteten Arbeit proportional ist; es ist somit, mit andern Worten ausgedrückt, das Gesetz von der Erhaltung der Energie in Beziehung auf den Prozeß der Umsetzung von Wärme in mechanische Arbeit.

Dieses Gesetz kann auf folgende Weise ausgedrückt werden: Wird mechanische Arbeit durch Wärme erzeugt, dann wird für jede geleistete Arbeitseinheit auch eine ganz bestimmte Wärmemenge verbraucht; und umgekehrt, wird Wärme durch mechanische Arbeit erzeugt, dann entspricht jeder aufgebrauchten Arbeitseinheit auch eine ganz bestimmte erzeugte Wärmemenge.

Um dieses Gesetz ziffernmäßig ausdrücken zu können, bedient man sich einer Einheit zur Messung der mechanischen Arbeit. Als Arbeitseinheit dient für die Zwecke der Ingenieurmechanik das **Meterkilogramm** (mkg) oder **Kilogramm** (kgm). Diese äußerst bequem zu gebrauchende Einheit ist allerdings nicht einwandfrei, da sie, abhängig von der Acceleration der Schwere, an verschiedenen Punkten der Erdoberfläche auch verschiedene Werte annehmen sollte; allein diese Differenzen sind zu unbedeutend, um vom praktischen Standpunkte aus in Betracht gezogen zu werden. In Fällen wünschenswerter größerer Genauigkeit müßte somit eine bestimmte Örtlichkeit oder besser eine bestimmte geographische Breite, oder die Beziehung zur absoluten Einheit, welche von der Schwere unabhängig ist, gegeben sein.

Wärmemengen werden durch **Wärmeeinheiten** oder **Kalorien** gemessen; unter Wärmeeinheit versteht man hierbei jene Wärmemenge, welche der Gewichtseinheit flüssigen Wassers zugeführt werden muß, um dessen

Temperatur um 1° der landestüblichen Temperaturskala zu erhöhen. Für wissenschaftliche Messungen, sowie überhaupt in jenen Ländern, in welchen das Metermaß eingeführt ist, bedient man sich als Gewichtseinheit des Kilogramms (große Kalorie = 1 Kal.) oder des Grammes (kleine Kalorie = 1 kal.) und der Celsiuskala. Zur präzisen Bestimmung des Wertes der Wärmeeinheit müßte man genau wissen, an welchem Punkte der Temperaturskala die Änderung um 1° stattfinden soll, da die spezifische Wärme des Wassers nicht konstant, daher im allgemeinen nicht richtig ist, daß die Steigerung der Temperatur eines Körpers um n Grade n mal so viel Wärme erfordert, als die Erwärmung um 1° ; denn die Temperatursteigerung von 0° bis 1° ist nicht eine genau unter denselben Verhältnissen hervorgebrachte Veränderung wie die von 1° bis 2° oder von $(n-1)^\circ$ bis n° . — Nach den Versuchen Regnaults benötigt die Temperatursteigerung von 1 kg Wasser um 1° bei höheren Temperaturen mehr Wärme als bei niedrigen; spätere Experimente haben jedoch ergeben, daß bei der Erwärmung des Wassers von der Temperatur des schmelzenden Eises mit zunehmender Temperatur die spezifische Wärme zunächst in geringem Maße abnimmt, bei den höheren Temperaturen jedoch zunimmt. Nachdem somit, wie die Messungen ergeben haben, die Wärmemengen, welche man 1 kg Wasser zuzuführen hat, um dessen Temperatur, gemessen nach den in der Praxis üblichen Skalen, um t° zu steigern, nahe proportional diesen Temperatursteigerungen sind, so kann man in der Praxis dort, wo es nicht auf volle Genauigkeit ankommt, jene Wärmemenge gleich Eins setzen, welche 1 kg Wasser um 1° C erwärmt. Je nachdem man diese Steigerung von 0° auf 1° , oder von 99° auf 100° vornimmt, erhält man für die so definierte Einheit Werte, welche um 1 bis 3 Prozent voneinander abweichen.

Die präzise Bestimmung des Wertes der Wärmeeinheit fordert, wie früher erwähnt, die Angabe der Ausgangstemperatur. Leider wurde gerade bezüglich dieser Temperatur keine Einigung erzielt, sodaß die Werte der Kalorie bei verschiedenen Physikern nicht ganz gleich sind, doch ist diese Abweichung für die Praxis meist nicht erheblich. Rankine und andere wählten als Ausgangstemperatur die Temperatur des Wassers größter Dichte, ca. 39° Fah (ca. 4° C); Berthelot die Temperatur von 0° C; Thomson jene von ungefähr 64° Fah (18° C); Bunsen, A. Schuller und V. Wartha nahmen als Wärmeeinheit die mittlere spezifische Wärme des Wassers, d. i. den hundertsten Teil jener Wärmemenge, welche der Gewichtseinheit Wasser zugeführt werden muß, um dessen Temperatur von 0° auf 100° C zu erhöhen.

Das mechanische Äquivalent der Wärme. Dem Physiker James Prescott Joule in Manchester gebürt das unbestrittene Verdienst, durch

seine mit großem Scharfsinn und Ausdauer ausgeführten Versuche und Messungen den ersten genauen Wert des mechanischen Wärmeäquivalentes ermittelt zu haben. Eine genaue Beschreibung seiner Versuche findet sich in seinen gesammelten Abhandlungen*). Im Jahre 1843 machte Joule die Beobachtung, daß beim Durchgange des Wassers durch enge Röhren Wärme erzeugt werde, und eine Arbeit von 770 Fußpfunden verbraucht wird, um die Temperatur von $\frac{1}{2}$ kg Wasser um 1° F zu erhöhen. Daraus berechnet sich, daß zur Erzeugung einer Wärmeeinheit ein Arbeitsaufwand von 421 Kilogrammetern erforderlich ist.

Die berühmtesten Versuche Joules sind jedoch jene, welche auf der Reibung von Wasser, Quecksilber und Gußeisen beruhen. Joule benützte zu diesen Versuchen ein Schaufelrad, welches sich um eine vertikale Achse in einem mit Wasser oder Quecksilber gefüllten kupfernen Kessel drehte; die Bewegung wurde durch niedersinkende Gewichte erzielt. Nach vielfach wiederholter Operation wurde die Temperaturerhöhung der Flüssigkeit sowie die aufgebrauchte Energie gemessen und daraus das Wärmeäquivalent bestimmt. Diese Versuche ergaben als Mittelwert, nach Durchführung der nötigen Korrekturen, daß ein Arbeitsaufwand von 773,64 Fußpfund soviel Wärme entwickelte, als zur Erhöhung der Temperatur von 1 Pfund Wasser um 1° F erforderlich ist, oder im metrischen Maße: daß eine Wärmeeinheit das kalorische Äquivalent eines Arbeitsaufwandes von 424,9 Kilogrammetern ist.

Die Versuche mit Quecksilber als Reibungsflüssigkeit ergaben die Zahlen 425,0 und 426,2; ferner die Versuche durch Reibung gußeiserner Platten aneinander 426,7 und 425,5. Als Mittelwert der genauesten Bestimmungen hat Joule den Wert 424,9 angegeben.

Ein Vergleich der von Joule benützten Thermometerskala mit jener eines Luftthermometers durch Rowland**) führte zu einer weiteren Steigerung dieses Wertes auf 778 Fußpfund beziehungsweise 427,4 kgm. Dieses Resultat fand seine Bestätigung durch die späteren Versuche Rowlands und in neuerer Zeit durch die Versuche Griffiths***), obgleich die Versuchsmethoden beider gänzlich verschieden waren. Griffiths Resultate, sowie jene neuerer Forscher, ergeben allerdings noch etwas höhere Werte. Ein anderer sehr bemerkenswerter Versuch von Osborne Reynolds und W. M. Moorby†) bestimmte den zur Erhöhung der Temperatur des Wassers von 32° F auf 212° F (0° auf 100° C) erforderlichen Aufwand

*) Joule, „Das mechanische Wärmeäquivalent“. Deutsch von J. W. Spengel, Braunschweig, 1872.

**) Proceedings of the American Academy, 1879.

***)) Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1893.

†) Ebenda 1897.

an Arbeit; daraus ergab sich als Mittelwert des mechanischen Äquivalentes 778 Fußpfund (427,4 kgm). Diese Methode der Messung hat den Vorteil, daß die durch die Benützung ein oder der anderen Thermometerskala entstehenden Unsicherheiten bei Beurteilung des Wertes der Wärmeeinheit entfallen.

Außer diesen besprochenen Methoden gibt es noch zahlreiche andere, welche zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes benutzt wurden; es sind dies Methoden, die auf elektrischen Messungen (der Stromstärke und des Widerstandes), auf Stoßversuchen, auf Versuchen durch Kompression sowie Ausdehnung von Gasen beruhen. Die Genauigkeit dieser Methoden ist aber eine sehr ungleiche; doch wurde durch eingehende kritische Untersuchungen festgestellt, daß die Reibungs- und elektrischen Messungsmethoden die genauesten Werte ergeben.

Wie schon an früherer Stelle erwähnt, müßte man, um die verschiedenen Bestimmungen miteinander vergleichen zu können, dieselben auf genau gleiche Maßeinheiten zurückführen, da einerseits die in verschiedenen geographischen Breiten angewendete Gravitationseinheit der Arbeit, das Meterkilogramm, mit der Acceleration wechselt, und andererseits die von verschiedenen Physikern angewendete Wärmeeinheit nicht dieselbe ist, weil sie auf Wasser von verschiedener Ausgangstemperatur bezogen wurde, und nur bei gleicher Temperatur ausgeführte Messungen übereinstimmende Resultate ergeben können.

Dividiert man das Meterkilogramm durch die in Metern ausgedrückte Acceleration g , so erhält man das absolute überall gleich große Maß der Arbeit, welches man mit „Joule“ (zu Ehren des englischen Physikers) bezeichnet. Will man daher den Einfluß der geographischen Breite eliminieren, dann müßte man die in Kilogrammetern ausgedrückte Arbeitsquantität in eine nach der absoluten Einheit „Joule“ ausgedrückte umrechnen, indem man dieselbe mit der in Metern ausgedrückten Acceleration g multipliziert; denn in demselben Verhältnisse als das Maß kleiner wird, wird die Maßzahl größer. Da jedoch die meisten kalorimetrischen Messungen in der Nähe von 15 bis 20 Grad geogr. Breite gemacht werden, so kann man für Deutschland als abgerundete Zahl für das mechanische Wärmeäquivalent 426 kgm oder 4180 Joule ($426 \times 9,81$) pro Kilogrammkalorie annehmen.

In beistehender Tabelle A sind die wahrscheinlichen Werte des mechanischen Wärmeäquivalentes für verschiedene Ausgangstemperaturen und die Orte Berlin und München zusammengestellt*).

*) Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, 9. Aufl., II. Bd. Braunschweig 1898.

Tabelle A.

Wärme gemessen nach Kilogramm- kalorien bei der Temperatur	Arbeit gemessen nach		
	Kilogrammometer in		absolutem Maße 1 Joule = 10000000 Erg.
	Berlin Breite = 52° 30' g = 9,8113 m	München Breite = 48° 9' g = 9,8077 m	
18,6°	425,6	425,8	4176
15,6°	426,2	426,4	4182
11,0°	427,2	427,4	4192
0°*)	429,4	429,6	4243

Nachdem, wie nun festgestellt, eine bestimmte Anzahl Meterkilogramm äquivalent ist einer Wärmeeinheit, so kann man nach Belieben Arbeitsmengen durch Wärmeeinheiten oder Wärmemengen durch Arbeitseinheiten ausdrücken.

Um der Unbestimmtheit zu entgehen, welche die Definition der Wärmeeinheit in sich trägt, wurde der Vorschlag gemacht, als Einheit jenen Aufwand an Wärme anzunehmen, welcher erforderlich ist, die Masseneinheit Eis zu schmelzen oder die Masseneinheit Wasser unter bestimmter Pressung zu verdampfen; diese Vorschläge wurden jedoch nicht benützt. Ein Komitee der „British Association“ beauftragt, Vorschläge bezüglich einer Wärmeeinheit zu erstatten, empfahl den Gebrauch einer dynamischen Wärmeeinheit, nämlich $4,2 \times 10^7$ Erg (10^7 Erg = 10000000 Erg = 1 Joule). Diese Zahl ist gemäß den neuesten Versuchen ungefähr gleichwertig jener Wärmemenge, welche die Erwärmung von 1 Gramm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur um 1° C des Gasthermometers erfordert; diese Definition läuft auf die Darlegung hinaus, daß $4,2 \times 10^7$ Erg ein mechanisches Äquivalent von 1 Grammgrad sind, wobei die Ausgangstemperatur solange unbestimmt bleibt, bis weitere Kenntnisse der spezifischen Wärme des Wassers erlangt sein werden. Für diese Einheit wurde die Bezeichnung Kalorie vorgeschlagen. Nachdem 1 Fußpfund (in der Breite von Greenwich) gleich ist $1,3565 \times 10^7$ Erg, so ist unter Bezug auf obige Definition diese Kalorie das Wärmeäquivalent von $\frac{4,2}{1,3565}$ oder 3,096 Fußpfund. Da ferner 453,6 Gramm gleich sind 1 Av.-Pfund und 1,8° F gleich sind 1° C, so ist die britische Wärmeeinheit gleichwertig $\frac{453,6}{1,8} = 252$ Grammgrade. Wenn daher die oben definierte Kalorie als die Darstellung von 1 Grammgrad angenommen wird, dann beträgt das mechanische Äquivalent der britischen Wärmeeinheit $252 \times 3,096 = 780$ Fußpfund.

2. Das zweite Gesetz der Thermodynamik. Es ist für eine selbsttätige Maschine unmöglich, ohne Unterstützung äußerer Energie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper zu übertragen.

In dieser Form, jedoch mit den Worten: „Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen“, wurde von Clausius das zweite Gesetz aufgestellt**). Die Bedeutung

*) Diese Werte sind weniger sicher.

***) R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 3. Aufl. 1887, Braunschweig, Vieweg & Sohn.