

## Zweites Kapitel.

### Die Entropie.

Die Vorgänge, wie sie eben am Wärmemengendiagramme erläutert worden sind, können auch in einem Temperatur - Entropie - Diagramme betrachtet werden. Für den Begriff der Entropie sind mancherlei Definitionen versucht worden, von denen viele die Eigentümlichkeit haben, vollkommen unverständlich zu sein. Die verständlichen Definitionen sind hingegen zum großen Teile unrichtig <sup>1)</sup>. Der Zustand eines Körpers, welcher nach allen Richtungen hin dieselben Eigenschaften hat, also isotrop ist, ist im allgemeinen durch die Angabe seines Gewichtes und zweier Zustandskennzeichen vollkommen bestimmt <sup>2)</sup>. Solche Zustandskennzeichen sind Druck, Volumen, Temperatur, Energie und Entropie.

---

<sup>1)</sup> Insbesondere ist es ein weitverbreiteter Irrtum, daß die Entropie eines Körpers eine Funktion der dem Körper zugeführten oder in ihm enthaltenen Wärmemenge ist. Einige Autoren definieren die Entropie als Faktor der Wärmeenergie, was ebenfalls unzutreffend ist. Wer sich für diesen Gegenstand besonders interessiert, findet in der geist- und gehaltreichen Schrift von J. Swinburne, *Entropy or Thermodynamics from an engineers' standpoint*, London 1905, eine ausführliche und originelle Darstellung der physikalischen Bedeutung der Entropie.

<sup>2)</sup> Bei nicht homogenen Systemen sind außerdem noch Angaben über die chemische Natur und den Aggregatzustand der

Dieser Anschauung zufolge ist die Entropie ein Zustandskennzeichen eines Körpers, das, mit irgend einem anderen zusammengenommen, den Zustand eines Körpers genau definiert.

Allerdings kann die Entropie nicht so wie Druck, Volumen und Temperatur mit Maßstäben und Instrumenten am Körper direkt gemessen werden; aber auch die Energie eines Körpers kann an diesem nicht unmittelbar gemessen werden, die Bestimmung ihrer Größe setzt zunächst die Wahl eines Normalzustandes des Körpers voraus, wonach aus den augenblicklichen Werten des Druckes und des Volumens oder der Temperatur der Energiewert berechnet werden kann. Ebenso verhält es sich mit der Bestimmung der Größe der Entropie: hat man den Normalzustand gewählt, so ist der Wert der Entropie für irgend einen anderen bestimmten Zustand des Körpers eine ziffermäßig genau berechenbare Größe.

Der Umstand, daß man über keine zweckmäßigen Instrumente verfügt, um Energie und Entropie eines Körpers unmittelbar an diesen selbst zu messen, ändert nichts an der Wesenheit der mit diesem Namen bezeichneten Begriffe, als Maße oder Kennzeichen der Zustände von Körpern. Die Maßzahl der Energie eines Körpers gibt an, wie groß die Summe aller mechanischen Arbeiten und Wärmemengen ist, die der Körper bei einem beliebigen Übergange in den Normalzustand nach außen abgibt. Durch die Maßzahl der Entropie kann

Körper erforderlich. Was hier und in der Folge von Körpern gesagt ist, gilt ebenso von Systemen von Körpern, da man sich ja jeden einzelnen Körper als ein System seiner einzelnen Teile denken kann.

man aber beurteilen, welche Wärmemengen mindestens von dem Körper nach außen abgegeben werden müssen, wenn er in den Normalzustand übergeht. Kann die Wärmeabgabe nur bei einer bestimmten Temperatur stattfinden, so ist der Mindestbetrag an abzuführender Wärme durch das Produkt der Maßzahlen von Entropie und Temperatur gegeben.

Ist beispielsweise die Größe der Energie eines Körpers in einem gegebenen Zustande mit 2000 Kalorien angegeben, so bedeutet dies, daß der Körper beim Übergange aus dem gegebenen Zustande in den Normalzustand an mechanischer Arbeit und Wärmemengen in Summa 2000 Kalorien nach außen abgibt. Beträgt die Größe der Entropie des Körpers in dem gegebenen Zustande 4 Entropieeinheiten, so heißt dies, daß von den 2000 Kalorien jedenfalls  $4t_0$  Kalorien als Wärme von dem Körper beim Übergange in den Normalzustand nach außen abgegeben werden müssen, wenn  $t_0$  die absolute Temperatur des Körpers ist, bei welcher überhaupt eine Wärmeabgabe nach außen erfolgt. Ist die tiefste Temperatur der Umgebung, an welche der Körper Wärme abgeben kann, etwa  $17^\circ$  C oder  $290^\circ$  absolut, so müssen mindestens  $4 \times 290 = 1160$  Kalorien als Wärme abgegeben werden, so daß die vom Körper geleistete mechanische Arbeit höchstens  $2000 - 1160 = 840$  Kalorien entsprechen oder 357,000 kgm betragen kann. Energie und Entropie eines Körpers kennzeichnen somit dessen Zustand hinsichtlich der durch ihn bedingten Arbeitsfähigkeit des Körpers. Für die Beurteilung der Arbeitsprozesse von Wärmekraftmaschinen ist die Feststellung der Entropiewerte der Arbeitssubstanzen in den einzelnen Phasen von großer Wichtigkeit.

Je nachdem, ob man von zwei Zuständen  $A$  und  $B$  eines Körpers den Zustand  $A$  oder den Zustand  $B$  als Normalzustand betrachtet, erscheint die Entropie des Körpers bald als positive, bald als negative Größe. Wenn für  $A$  als Normalzustand die Entropie des Körpers im Zustande  $B$  etwa gleich  $(+s)$  ist, so kann man daraus schließen, daß beim Übergange des Körpers aus dem Zustande  $B$  in den Zustand  $A$  mindestens  $st_0$  Kalorien als Wärme nach außen abgegeben werden müssen. Hätte man den Zustand  $B$  als Normalzustand gewählt, dann hätte die Entropie des Körpers im Zustande  $A$  den Wert  $(-s)$ . Auch daraus dürfte man nur folgern, daß beim Übergange des Körpers aus dem Zustande  $B$  in den Zustand  $A$  mindestens  $st_0$  Kalorien als Wärme nach außen abgegeben werden müssen. Keinesfalls aber wäre der Schluß berechtigt, daß beim Übergange des Körpers aus dem Zustande  $A$  in den Zustand  $B$  notwendigerweise  $st_0$  Kalorien an Wärmemengen zugeführt werden müssen; der Übergang von  $A$  nach  $B$  kann ebensowohl mit als ohne Wärmezufuhr stattfinden, hierüber läßt sich keine Aussage machen. Man wählt die Normalzustände zweckmäßig so, daß man bloß mit positiven Entropiewerten zu tun hat, und das Produkt  $st_0$  immer eine positive Zahl wird. Diese Wahl ist immer möglich und den folgenden Ausführungen zugrunde gelegt.

Der Ableitung des Begriffes und der Bestimmung der Größe der Entropie können folgende Erwägungen zugrunde gelegt werden.

Als Größe der Energie eines Körpers ist schon früher die algebraische Summe aller mechanischen Arbeiten oder ihrer Äquivalente bezeichnet worden, welche

beim Übergange eines Körpers aus dem gegebenen Zustande in einen willkürlich gewählten Normalzustand gewonnen werden. Für den Körper im Normalzustand selbst ergibt sich somit die Energie Null. Wie jeder andere Zustand eines Körpers wird auch der Normalzustand desselben durch zwei der oben angeführten Zustandskennzeichen definiert.

Wenn für den willkürlich gewählten Normalzustand die Größen von Druck, Volumen und Temperatur  $p_0, v_0, t_0$  sind, so können für irgend einen anderen bestimmten Zustand ihre Werte  $p_1, v_1, t_1$  sein.

Wie immer nun der Übergang des Körpers von diesem bestimmten Zustande in den Normalzustand erfolgt, die algebraische Summe der bei dem Übergange gewonnenen mechanischen Arbeit oder ihrer Äquivalente ist ein konstanter Wert  $E$ , d. i. die Energie des Körpers in dem gegebenen bestimmten Zustande. Bei der Summierung sind alle Äquivalente der mechanischen Arbeit, folglich auch die gewonnenen Wärmemengen in Rechnung zu bringen. Im allgemeinen werden die Teilbeträge der mechanischen Arbeiten und der Wärmemengen, die zu summieren sind — andere Äquivalenzen kommen hier nicht in Betracht — je nach der Art der Überführung in den Normalzustand verschieden sein, nur ihre Summe ist von der Art der Überführung unabhängig.

Es ist ganz gleichgültig, auf welche Art die Überführung des Körpers in den Normalzustand vorgenommen wird, alle Verfahren sind dazu gut genug; wenn nur die sämtlichen aufgewendeten und gewonnenen Beträge von mechanischer Arbeit und von Wärmemengen genau erhoben werden, erhält man für deren algebraische

Summe immer denselben Energiewert  $E$ . Freilich werden bei verschiedenen Verfahren der Überführung des Körpers in den Normalzustand die Teilbeträge von gewonnener mechanischer Arbeit und von gewonnenen Wärmemengen verschieden ausfallen, aber von allen denkbaren Überführungen läßt sich eine Art angeben, bei welcher die gewonnenen Wärmemengen ein Minimum, die gewonnene mechanische Arbeit ein Maximum wird. Diese besondere Art der Überführung des Körpers in den Normalzustand ist nur durch Idealprozesse möglich, bei welchen sich niemals Temperaturdifferenzen durch Leitung und Strahlung ausgleichen, und bei welchen niemals mechanische Arbeit etwa durch Reibung in Wärme verwandelt wird, oder Gleichgewichtsstörungen auftreten, die zu Stoß- und Massenwirkungen Anlaß geben. Ein solcher Prozeß kann daher nur gedacht, praktisch aber nie durchgeführt werden.

Solche imaginäre Prozesse heißen umkehrbare Prozesse. Ihr Verlauf setzt eine kontinuierliche Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen voraus. Da man sich einen Körper in beliebig vielen, einander unendlich nahe liegenden, vollkommenen Gleichgewichtszuständen denken kann, so kann man sich auch eine Zustandsänderung des Körpers in der Phantasie ausmalen, wobei dieser Körper die aufeinanderfolgenden und einander unendlich nahe liegenden Gleichgewichtszustände der Reihe nach durchläuft. Es ist bei dieser Vorstellung nur notwendig, hinzuzudenken, daß die Veränderungen der einzelnen Zustände unendlich langsam vor sich gehen. Denn die Geschwindigkeit, mit welcher sich der Übergang eines Körpers aus einem Zustand in

irgend einen anderen vollzieht, ist ein Maß der diesen Übergang veranlassenden Gleichgewichtsstörung. Daher ist die Voraussetzung einer unendlich langsam verlaufenden Veränderung gleichbedeutend mit der Annahme, daß das Gleichgewicht in jeder Phase des Prozesses vorhanden ist. Beispielsweise müßte bei einem umkehrbar expandierenden Gaskörper die Spannung des Gases in jedem beliebigen Stadium des Expansionsprozesses genau gleich dem äußeren Druck sein, der auf das Gas in diesem Stadium etwa durch einen beweglichen Kolben ausgeübt wird. Aus den in irgend einem Stadium gemessen gedachten Größen der Spannung des Gases und des äußeren Druckes läßt sich demnach gar nicht unterscheiden, ob der unendlich langsam vor sich gehende Prozeß ein Expansionsprozeß oder ein Kompressionsprozeß ist, denn je nach dem Sinn der vorausgesetzten unendlich kleinen Gleichgewichtsstörung müßte die Zustandsänderung in der einen oder in der entgegengesetzten Richtung verlaufen. Deshalb heißen solche Zustandsänderungen umkehrbar<sup>1)</sup>. Könnten solche Prozesse stattfinden, und handelte es sich beispielsweise darum, den Gaskörper zu komprimieren, so brauchte der äußere Druck in jedem Stadium niemals größer als die augenblickliche Spannung des Gases zu sein. Die aufzuwendende Arbeit wäre demnach durch das Produkt der Maßzahlen von Spannung und Volumsänderung des Gases gemessen und könnte unmöglich kleiner sein. Sollte hingegen das Gas durch

---

<sup>1)</sup> Durch einen umkehrbaren Kreisprozeß gelangt nicht nur der betrachtete Körper, sondern es gelangen auch alle anderen, mit ihm in Wechselwirkung gestandenen Körper, Wärmereservoirs etc. genau in ihre ursprünglichen Zustände zurück.

Expansion Arbeit verrichten, so könnte der zu überwindende äußere Druck so groß wie die Spannung des Gases sein, und die verrichtete Arbeit wäre wie früher durch das Produkt der Maßzahlen von Spannung und Volumenänderung des Gases gemessen und könnte unmöglich größer sein. Daher ergibt die umkehrbare Zustandsänderung in dem einen Fall das Minimum der aufzuwendenden Arbeit und im andern Fall das Maximum der geleisteten Arbeit. Je nachdem, ob die bei einer wirklichen Zustandsänderung stattfindende Arbeitsleistung aufzuwenden oder zu gewinnen ist, fällt sie größer oder kleiner als die Arbeitsleistung eines umkehrbaren Prozesses aus. Wenn also der Idealprozeß, durch welchen ein betrachteter Körper in seinen Normalzustand übergeführt wird, das Maximum an mechanischer Arbeit leisten soll, so muß dieser Idealprozeß ein umkehrbarer Prozeß sein.

Zur Bestimmung des Energiewertes  $E$  genügt jeder praktisch mögliche Prozeß; zur Bestimmung des für alle möglichen Prozesse gültigen Minimums an abzuführenden Wärmemengen muß ein umkehrbarer Idealprozeß vorausgesetzt werden, dessen Verlauf man in der Praxis niemals zustande bringen kann.

Zustandsänderungen, bei welchen dem sie erleidenden Körper weder Wärme zugeführt noch Wärme abgeführt wird, heißen adiabatische Zustandsänderungen. Solche adiabatische Zustandsänderungen sind nicht notwendigerweise umkehrbare Prozesse, denn mit der Bezeichnung „adiabatische Zustandsänderung“ ist nichts anderes und nicht mehr gemeint, als daß während des Verlaufes der Zustandsänderung dem Körper weder Wärme von außen zufließt, noch Wärme entzogen wird,

wobei unter *Wärme* nur wirkliche Wärme und nicht etwa äquivalente Energie verstanden ist <sup>1)</sup>.

Alle wirklich stattfindenden Zustandsänderungen eines Körpers sind nicht umkehrbar, weil infolge von Reibung, Massenwirkungen, Viskosität usw. während des Verlaufes eines solchen Prozesses auf Kosten mechanischer Arbeit immer neue Wärmemengen produziert werden, welche bei einer versuchten Umkehrung des Prozesses nicht mehr ganz in mechanische Arbeit zurückverwandelt werden können, und weil Wärme von selbst niemals von einem Körper niederer Temperatur zu einem Körper höherer Temperatur übergeht. Man kann aber in Gedanken einen vollkommen umkehrbaren adiabatischen Prozeß supponieren, dem sich die praktischen Verfahren je nach der Vollkommenheit der angewendeten Mittel mehr oder weniger nähern.

Wenn ein Körper durch einen solchen idealen umkehrbaren adiabatischen Prozeß in den Normalzustand gebracht werden kann, so braucht bei dieser Überführung Wärme weder zugeführt noch abgeführt zu werden; es ist somit für diesen besonderen Fall die Art des Idealprozesses, bei welchem die abgeführte Wärmemenge ein Minimum wird, als umkehrbare adiabatische Zustandsänderung festgelegt. Im allgemeinen wird es nicht zutreffen, daß der Körper durch einen adiabatischen Prozeß allein in den Normalzustand gelangt, es steht nur soviel fest, daß eine umkehrbare adiabatische Zustandsänderung keinen Einfluß auf die Größe des

---

<sup>1)</sup> Die Ausdehnung eines Gases ohne Arbeitsleistung, wie z. B. beim Überströmen in ein Vakuum, in einem wärmedichten Kasten ist eine adiabatische und nicht umkehrbare Zustandsänderung.

Minimums der abzuführenden Wärmemenge nehmen kann.

Man könnte also, wenn der Körper durch eine umkehrbare adiabatische Zustandsänderung allein in den Normalzustand nicht gelangt, den Körper zunächst durch die adiabatische Zustandsänderung auf die Temperatur des Normalzustandes bringen und hierauf bei konstant gehaltener Temperatur die erforderliche Wärmeabfuhr bewirken. Ist diese Temperatur zugleich die niedrigste Temperatur der Umgebung, mit welcher der Körper in Wärmeaustausch treten kann, dann wird bei diesem Prozesse in der Tat das Minimum der notwendigen Wärmeabfuhr erreicht. Denn hätte der Körper eine niedrigere Temperatur als der kälteste Körper seiner Umgebung, dann könnte eine Wärmeabgabe überhaupt nicht stattfinden, und der Körper müßte erst durch Aufwand mechanischer Arbeit oder durch Zufuhr von Wärme auf eine höhere Temperatur gebracht werden. Findet hingegen die Wärmeabfuhr bei höherer Temperatur des Körpers statt, so hätte man so viel mal mehr Wärme abzuführen, als das Verhältnis der Temperatur, bei welcher die Wärmeabfuhr stattfindet, zur niedrigst möglichen Temperatur angibt.

Dies ergibt sich aus folgender Betrachtung. Um bei konstanter Temperatur den Zustand eines Körpers, also etwa seine Spannung oder sein Volumen, zu verändern, muß im allgemeinen mechanische Arbeit aufgewendet oder geleistet und Wärme zugeführt oder abgeführt werden. Zustandsänderungen bei konstanter Temperatur des Körpers heißen isothermische Zustandsänderungen. Durch eine solche isothermische Zustandsänderung ist es immer möglich, einen Körper

aus seinem gegebenen Zustand in einen andern überzuführen, aus welchem er nun durch eine umkehrbare adiabatische Zustandsänderung allein in den Normalzustand gebracht werden kann. Ist also unter allen Umständen eine Wärmeabfuhr erforderlich, um den Körper in den Normalzustand zu bringen, so kann diese Wärmeabfuhr sowohl bei niedriger wie bei hoher Temperatur geschehen, es kommt nur darauf an, ob die notwendige adiabatische Zustandsänderung vor oder nach der isothermischen Zustandsänderung stattfindet. Man denke sich nun zwei solche verschiedene Prozesse, deren jeder den Körper ( $A$ ) aus dem gegebenen Zustand in den Normalzustand ( $N$ ) überführt. Es bedeute in Fig. 2 der Verlauf der Linie 1 den einen Prozeß, wobei die Wärmeabfuhr bei hoher Temperatur geschieht, und der Verlauf der Linie 2 den Prozeß mit der Wärmeabfuhr bei niedriger Temperatur. Ginge der Prozeß 1 in umgekehrter Richtung vor sich, so hätte man einen Kreisprozeß mit Wärmezufuhr bei hoher Temperatur und Wärmeabfuhr bei niedriger Temperatur. Da alle Zustandsänderungen umkehrbar gedacht sind, so entspricht dieser Kreisprozeß genau dem Arbeitsprozeß einer vollkommenen, verlustlosen Carnotschen Maschine, für die, wie im 1. Kapitel auf Seite 8 ausgeführt wurde, die zugeführte Wärmemenge  $Q$  zur abgeführten Wärmemenge  $Q_1$  in dem Verhältnis  $\frac{Q}{Q_1} = \frac{T}{T_1}$  steht. Daraus ergibt sich also, daß die notwendige Wärmeabfuhr bei der Überführung eines Körpers in den Normalzustand am geringsten wird, wenn sie bei der niedrigst möglichen Temperatur, d. i. bei der niedrigsten Temperatur der Umgebung, stattfindet.

Es ist zweckmäßig, der Wahl des Normalzustandes des Körpers die niedrigst mögliche Temperatur  $t_0$  zugrunde zu legen<sup>1)</sup>. Dann hat der Idealprozeß der minimalen Wärmeabfuhr für den Übergang des Körpers aus irgend einem Zustande in den Normalzustand folgenden Verlauf: Adiabatische Zustandsänderung bis zur Erreichung der Normaltemperatur  $t_0$  und darauffolgende isothermische und umkehrbare Zustandsänderung bis zur Erreichung des Normalvolumens. Für diese vollkommen bestimmten Zustandsänderungen kann die

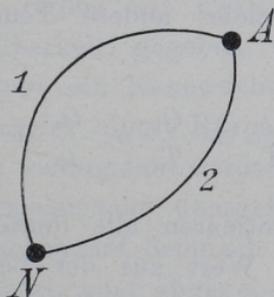


Fig. 2.

Wärmemenge, welche einem homogenen, isotropen Körper zu entziehen wäre, aus zwei Zustandskennzeichen genau berechnet werden. Es ist also die minimale Wärmemenge  $Q_0 = f(v, T)$  eine Funktion zweier Zustandskennzeichen, etwa  $v$  und  $T$ . Daher ist auch der Quotient  $\frac{Q_0}{t_0} = \varphi(v, T)$  eine Funktion von zwei

<sup>1)</sup> Hier und im folgenden ist unter Temperatur immer die absolute Temperatur verstanden;  $t_0$  ist somit die Maßzahl der niedrigst möglichen Temperatur, an der absoluten Temperaturskala gemessen. Wo in der Berechnung des Beispiels Celsiusgrade vorkommen, sind der Ziffer immer die Zeichen  $^{\circ}\text{C}$ . beigesetzt.

Zustandskennzeichen. Findet die Wärmeentziehung des Idealprozesses nicht bei der Normaltemperatur des Körpers oder bei der niedrigsten Temperatur  $t_0$ , sondern bei einer anderen Temperatur  $T_1$  statt, so daß schließlich, um den Normalzustand zu erreichen, noch eine adiabatische Zustandsänderung des Körpers vorausgesetzt werden muß, so ist die abzuführende Wärmemenge:

$$Q_1 = \frac{Q_0}{t_0} T_1,$$

und für irgendwelche andere Temperaturen  $T_3$ ,  $T_2$  ergibt sich:

$$\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_0}{t_0} = \varphi(v, T).$$

Da diese Quotienten alle denselben Wert haben, kann man diesen Wert aus der bei einer beliebigen Temperatur vorgenommenen Wärmeabfuhr eines umkehrbaren Idealprozesses berechnen<sup>1)</sup>; man kann sogar annehmen, daß die Wärmeabfuhr bei veränderlicher Temperatur geschieht, so daß der Wert des Quotienten in der Form  $\int \frac{dQ}{T}$  erscheint. Die Wärmemengen  $Q_3$ ,  $Q_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_0$ ,  $\int dQ$  sind also Größen, welche nur von den

---

<sup>1)</sup> Findet die Wärmeentziehung bei der niedrigsten Temperatur  $t_0$  der Umgebung statt, so spielt die Umgebung, in welche die Wärme abfließt, die Rolle eines Wärmereservoirs konstanter Temperatur; wird die Wärmeentziehung bei irgend einer anderen Temperatur  $T_1$  gedacht, so hat man sich, um die Umkehrbarkeit des Idealprozesses voraussetzen zu können, noch ein Wärmereservoir von der Temperatur  $T_1$  hinzuzudenken.

Voraussetzungen abhängen, die dem imaginären Idealprozesse zugrunde gelegt werden. Es sind Ausgebirten der Phantasie oder Hirngespinnste, die mit dem Zustande des Körpers in gar keinem Zusammenhange stehen, sie dienen nur dazu, den Wert eines Quotienten zu finden, der einen von allen Voraussetzungen unabhängigen, für den Zustand des Körpers charakteristischen Wert besitzt. Man kann ihn deshalb auch aus zwei Zustandskennzeichen des Körpers, also z. B. aus Volumen und Temperatur, als eindeutige Größe berechnen. Dieser Größe hat Clausius den Namen *Entropie* (Verwandelbarkeit) gegeben, weil sie für jeden Zustand eines Körpers ein Kennzeichen dafür ist, wie viel von der Energie eines Körpers höchstens in mechanische Arbeit verwandelt werden kann, wenn der Körper in den Normalzustand übergeht. Die Entropie als Zustandskennzeichen hat demnach mit der von dem Körper aufgenommenen oder abgegebenen oder in ihm enthaltenen Wärmemenge gar nichts zu tun. Aus der einem Körper tatsächlich zugeführten Wärmemenge, wenn er vom Normalzustande in einen anderen Zustand übergeht, kann der Wert der Entropie für den neuen Zustand niemals berechnet werden, denn die tatsächlichen Prozesse verlaufen anders als die imaginären, umkehrbaren Idealprozesse.

---