

XIV.6 Kreisprozesse und Wärmekraftmaschinen

Bei den bisherigen Betrachtungen von Kreisprozessen in Kapitel XIV.5 stellten wir uns die Frage der Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit und umgekehrt. Dazu wurden am Anfang des Kapitels zwei neue Begriffe eingeführt:

Reversibel oder umkehrbare **Prozesse** nannten wir jene Prozesse, bei denen die vorgenommene Zustandsänderung zurückgenommen werden kann, ohne dass eine Veränderung bleibt. Reversible Prozesse sind idealisiert.

Irreversible Prozesse nannten wir alle realen Prozesse. Die Umwandlung erfolgt nicht umkehrbar, z. B. die Expansion eines Gases in Vakuum oder Wärmeaustausch zwischen zwei Körpern.

In diesem Kapitel wollen wir die Umkehrung des Prozesses von Joule (mechanisches Wärmeäquivalent) betrachten. Wir fragen uns also, wie Wärme in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann. Der Idealfall wäre ein Prozess, der reversibel verläuft, bei dem folglich Wärme in Arbeit umgewandelt wird ohne Verlust.

Aber wie am Besten? Was wäre eine ideale Maschine zur Umwandlung von Wärme in Arbeit ohne Verlust? Wie wäre ihr Wirkungsgrad?

XIV.6.1 Carnot-Prozess

S. Carnot (1796 - 1832), ein Offizier und Lehrer an der Ecole Polytechnique, entwickelte einen Prozess, mit dessen Hilfe Arbeit gewonnen werden kann. Der nach ihm benannte Carnot-Prozess ist ein idealisierter reversibler Prozess. Es wird sich später zeigen, dass dieser und andere reversible Prozesse den maximal möglichen Wirkungsgrad einer periodischen Maschine haben.

XIV.6.1.1 Prinzip des Carnot-Prozesses

Wir betrachten einen Carnotprozess, bei dem ein ideales Gas durch zwei adiabatische und zwei isotherme Arbeitstakte zunächst expandiert und dann komprimiert wird:

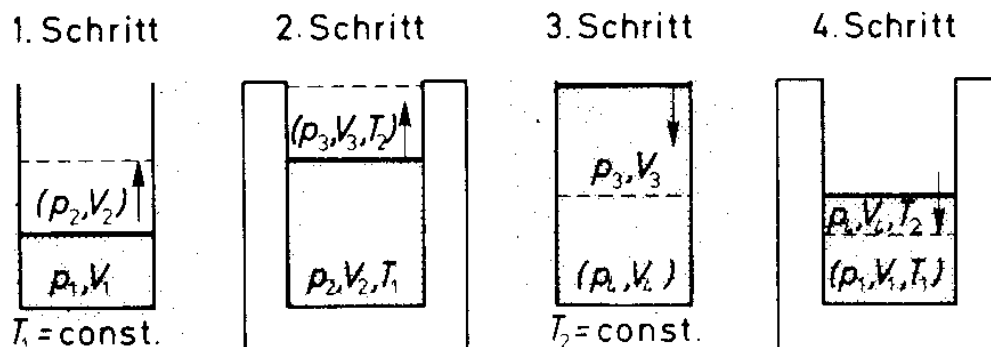
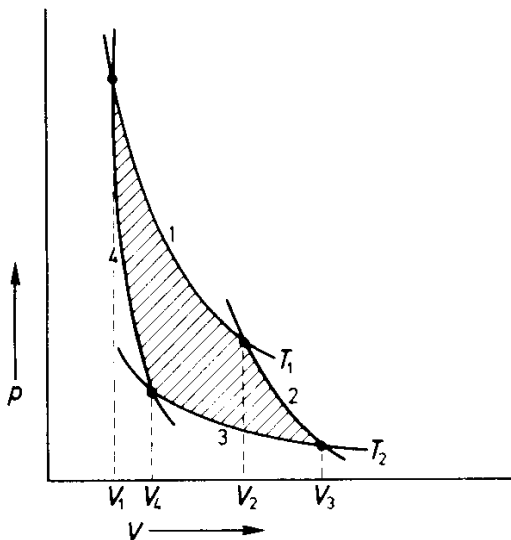


Abbildung XIV.17: vier Schritte des Carnot-Prozesses. $T_A = T_1$ und $T_B = T_2$

Zunächst befinde das Gas sich in einem Zustand mit dem Volumen V_1 und der Temperatur $T_A=T_1$.

1. In einem Wärmebad wird das Gas durch isotherme Expansion vom Volumen V_1 auf ein Volumen V_2 vergrößert.
2. Im zweiten Schritt wird das Gas isoliert und adiabatisch auf ein Volumen V_3 vergrößert. Dadurch sinkt die Temperatur des Gases auf $T_B=T_2$.
3. Anschließend wird das Gas in einem Wärmebad der Temperatur T_B komprimiert auf ein Volumen V_4 .
4. Um wieder zum Anfangszustand zurück zu gelangen, wird im vierten Schritt das Gas wärmeisoliert und dann adiabatisch auf das Anfangsvolumen V_1 verkleinert. Dabei steigt die Temperatur wieder auf T_A an.



Das Arbeitsdiagramm zeigt die Änderung der Zustandsgrößen der Arbeitssubstanz. Meist ist es ein Druck-Volumen-Diagramm. Die Abbildung zeigt das Temperatur-Volumen-Diagramm des vorgestellten Carnot-Prozesses. Beim Kreisprozess sind es geschlossene Kurven, d.h. der Endzustand des einen Zyklus ist der Anfangszustand des nächsten Zyklus'. Hierbei ist die Nettoarbeit beim Kreisprozess

$$W = \oint p \, dV$$

Abbildung XIV.18: Die vier Schritte des Carnot-Prozesses im p/V -Diagramm

Wird das Arbeitsdiagramm im Uhrzeigersinn durchlaufen, so gibt der Wandler Arbeit ab ($W < 0$), wird es umgekehrt durchlaufen, so nimmt der Wandler Arbeit auf ($W > 0$).

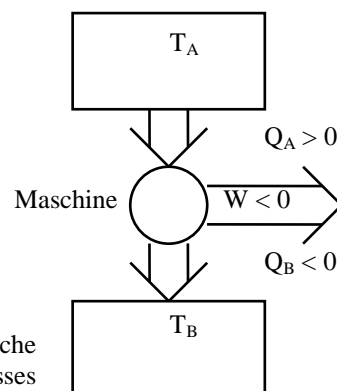


Abbildung XIV.19: Schematische Darstellung des Carnot-Prozesses

Für die vier Schritte des Kreisprozesses gilt:

- | | | | |
|----|---------------------------|-----------------------|------------------|
| 1. | isotherme Expansion bei | T_A | $\Delta Q = Q_A$ |
| 2. | adiabatische Expansion | $T_A \rightarrow T_B$ | $\Delta Q = 0$ |
| 3. | isotherme Kompression bei | T_B | $\Delta Q = Q_B$ |
| 4. | adiabatische Kompression | $T_B \rightarrow T_A$ | $\Delta Q = 0$ |

Um die Schreibweise bei der nun folgenden Berechnung des Carnot-Kreisprozesses abzukürzen, schreiben wir $\Delta U (1 \rightarrow 2) = U_{12}$, usw., und $\Delta W (1 \rightarrow 2) = W_{12}$, usw.

XIV.6.1.2 Berechnung des Carnot-Prozesses für n Mole eines idealen Gases

Für die Berechnung des Carnot-Prozesses betrachten wir die vier Schritte einzeln. Dabei werden für jeden Schritt die gewonnene oder geleistete Arbeit und die Änderung der inneren Energie berechnet.

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------|
| 1. isotherme Expansion bei | $T = T_A$ |
| und | $\Delta Q = Q_A$ |
| Nach dem 1. Hauptsatz gilt | $U_{12} = Q_A + W_{12}$. |
| Mit | $U = U(T)$ |
| folgt aus $T = \text{const}$ | $U_{12} = 0.$ \neg |
| Dann gilt | $Q_A = -W_{12}$ |

Die Arbeit wird berechnet als

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$\Leftrightarrow W_{12} = -nRT_A \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Leftrightarrow W_{12} = -nRT_A \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Damit gilt

$Q_A = nRT_A \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$	\neg ,
---------------------------------------	----------

2. adiabatische Expansion mit

und

Nach dem 1. Hauptsatz gilt

Mit $\delta Q = 0$ gilt

Nach Kapitel XIV.5 folgt

$$\delta Q = 0$$

$$T_A \rightarrow T_B.$$

$$U_{23} = \delta Q + W_{23}.$$

$$U_{23} = W_{23} \quad -$$

$$\boxed{U_{23} = n C_V (T_B - T_A)} \quad - ,$$

$$T_A V_2^{\kappa-1} = T_B V_3^{\kappa-1}$$

$$\Leftrightarrow \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\kappa-1} \hat{=}$$

3. isotherme Kompression bei

und

Nach dem 1. Hauptsatz gilt

Mit

folgt aus $T = \text{const}$

Dann gilt

Die Arbeit wird berechnet als

$$T_B$$

$$\Delta Q = Q_B.$$

$$U_{34} = Q_B + W_{34}.$$

$$U = U(T)$$

$$U_{34} = 0. \quad \textcircled{R}$$

$$Q_B = -W_{34}$$

$$W_{12} = - \int_{V_3}^{V_4} p \, dV$$

$$\Leftrightarrow W_{12} = -nRT_B \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V}$$

$$\Leftrightarrow W_{12} = -nRT_B \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\boxed{Q_B = nRT_B \ln \frac{V_4}{V_3} < 0} \quad \textcircled{R}'$$

4. adiabatische Kompression:

und

Nach dem 1. Hauptsatz gilt

Mit $\delta Q = 0$ gilt

Nach Kapitel XIV.5 folgt

$$\delta Q = 0$$

$$T_B \rightarrow T_A$$

$$U_{41} = \delta Q + W_{41}.$$

$$U_{41} = W_{41} \quad -$$

$$\boxed{U_{41} = n C_V (T_A - T_B)} \quad - ,$$

$$T_B V_4^{\kappa-1} = T_A V_1^{\kappa-1}$$

$$\Leftrightarrow \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\kappa-1} \ddot{E}$$

Aus 2. und 4. folgt mit \hat{E} und \ddot{E}

$$\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa-1}$$

$$\Rightarrow \frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} \quad \text{oder} \quad \boxed{\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}}$$

Die Energiebilanz des Kreisprozesses ergibt sich aus dem 1. Hauptsatz:

Aus	$\oint dU = 0$
folgt	$U_{12} + U_{23} + U_{34} + U_{41} = 0$
Mit	$U_{12} = 0. \quad \neg$
	$U_{23} = W_{23} \quad -$
	$U_{34} = 0. \quad \textcircled{R}$
und	$U_{41} = W_{41} \quad -$
folgt daraus	$U_{23} + U_{41} = W_{23} + W_{41} = 0$

Die Arbeitsbilanz gibt an, wie viel Arbeit gewonnen wurde. Die Gesamtarbeit entspricht dabei der Summe der in den einzelnen Schritten berechneten Arbeit.

Aus	$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$
folgt mit	$-W_{12} = n R T_A \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad \neg'$
	$W_{23} = n C_V (T_B - T_A) \quad -'$
	$-W_{34} = n R T_B \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad \textcircled{R}'$
	$W_{41} = n C_V (T_A - T_B) \quad -'$
und $W_{23} = -W_{41}$	$\Rightarrow W = -n R T_A \ln \frac{V_2}{V_1} - n R T_B \ln \frac{V_4}{V_3}$

Aus $\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$ folgt $\ln \frac{V_4}{V_3} = \ln \frac{V_1}{V_2} = -\ln \frac{V_2}{V_1}$.

Damit ergibt sich $\boxed{W = -n R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_A - T_B)} \quad \textcircled{i}$

Die Arbeit W ist negativ, d.h. sie wird abgegeben, falls $T_A > T_B$ ist.

XIV.6.1.3 Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses

Als Wirkungsgrad einer Maschine wird das Verhältnis von nutzbarer Energie oder Arbeit und der zu deren Gewinnung aufgewandten Energie oder Arbeit definiert. Nach dem 1. Hauptsatz ist der Wirkungsgrad einer solchen Maschine maximal 100 %. In der Realität kann dieser Wert jedoch nicht erreicht werden. Im nächsten Kapitel werden wir einen Satz formulieren, der diese Tatsache beschreibt.

Definition XIV.6: Der Wirkungsgrad η ist definiert als

$$\eta = \frac{\text{nutzbare Energie oder Arbeit}}{\text{aufgewandte Energie oder Arbeit}}$$

In unserem Beispiel des Carnot-Prozesses wurde die Arbeit dadurch gewonnen, dass einem Wärmebad Wärme entzogen wurde. Der Wirkungsgrad ist also das Verhältnis von zugeführter Wärme und nutzbarer Arbeit

$$\eta = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärme}} = \frac{-W}{Q_A}$$

Die Arbeit wird hier negativ angesetzt, da die errechnete Arbeit negativ ist und letztendlich der Betrag der geleisteten Arbeit entscheidend ist.

Für den von uns berechneten Carnot-Prozess folgt:

Aus Gleichung 1',

$$Q_A = n R T_A \ln \frac{V_2}{V_1}$$

und Gleichung 1

$$W = - n R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_A - T_B)$$

folgt:

$$\eta = \frac{T_A - T_B}{T_A}$$

$$\Leftrightarrow \eta = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

Dies ist der Wirkungsgrad des Carnot Prozesses. Für $T_B \neq 0$ ist η immer kleiner als eins, d.h. der Wirkungsgrad liegt unter 100%. Er ist jedoch um so höher, je größer $T_A - T_B$ ist. Für eine unendlich große Temperatur T_A , also für $T_A \rightarrow \infty$ strebt der Wirkungsgrad gegen eins. So ist

beispielsweise der Wirkungsgrad eines Dieselmotors deshalb höher als der eines Benzinmotors, weil die Temperaturdifferenz $T_A - T_B$ größer ist.

Dass der Carnot-Prozess so wichtig ist liegt daran, dass alle reversiblen Kreisprozesse den gleichen Wirkungsgrad haben wie der Carnot-Prozess. Der Beweis dieser Aussage kann Kapitel XIV.6.3 und Kapitel XIV.8.2 entnommen werden. Dort wird sich auch zeigen, dass alle irreversiblen Kreisprozesse einen kleineren Wirkungsgrad haben.

Da alle irreversiblen Kreisprozesse einen kleineren Wirkungsgrad haben als reversible und alle reversiblen Kreisprozesse denselben Wirkungsgrad (den des Carnot-Prozesses) haben, gibt uns

die Formel $\eta = \frac{T_A - T_B}{T_A}$ den maximalen Wirkungsgrad einer periodisch arbeitenden Maschine

an.

Der **maximale Wirkungsgrad** einer periodisch arbeitenden Maschine ist

$$\text{gegeben durch den Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses: } \eta = \frac{T_A - T_B}{T_A}$$

Aufgrund dieser Tatsache gibt die Formel auch die oberste Grenze des Wirkungsgrads für andere periodisch arbeitende Maschinen oder Kreisprozesse an. Dass die realen Maschinen einen geringeren Wirkungsgrad haben liegt an den Reibungs- und Wärmeverlusten. Hierzu betrachten wir ein Beispiel:

Eine Dampfmaschine hat im Kessel eine Temperatur von etwa $T_A = 800 \text{ K}$. Die Kühlwassertemperatur ist etwa $T_B = 300 \text{ K}$. Dann liegt die theoretische Obergrenze des Wirkungsgrades einer solchen Maschine bei

$$\eta_{\max} \approx \frac{T_A - T_B}{T_A}$$

$$\Leftrightarrow \eta_{\max} \approx 1 - \frac{300}{800}$$

$$\Leftrightarrow \eta_{\max} \approx 0,62 = 62 \%$$

Tatsächlich werden jedoch nur Werte um 30 % erreicht wegen der großen Reibungs- und Wärmeleitungsverluste sowie nicht reversibler (quasistatischer) Prozessführung.

Die Obergrenze für den Wirkungsgrad eines Verbrennungsmotors liegt bei etwa 70 %. Realisiert werden hier Wirkungsgrade von etwa 40 %. Hierbei sind die Reibungsverluste durch den Luftwiderstand und die Rollreibung des angetriebenen Fahrzeugs noch nicht berücksichtigt.

XIV.6.2 Kraftwärmemaschinen und Wärmekraftmaschinen

Jede Carnot-Maschine hat wie jede reversible Maschine zwei mögliche Laufrichtungen: In der Berechneten entnimmt sie einem Speicher der Temperatur T_2 Wärmeenergie, erzeugt Arbeit und führt einem anderen Speicher bei T_1 die Differenzwärme zu. In der umgekehrten Laufrichtung muß man die Arbeit W aufwenden, um dem Speicher 2 mehr Wärme zuzuführen, als dem ersten Speicher entnommen wurde.

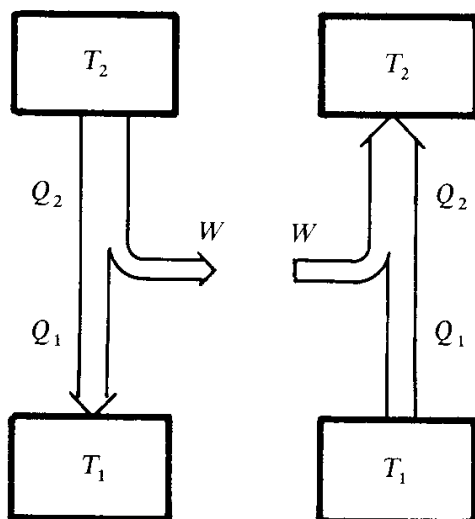
Die Entscheidung, welcher Maschinentyp vorliegt, hängt also davon ab, wie der Kreisprozess durchlaufen wird:

Man spricht von einer **Wärmekraftmaschine**, wenn Wärmeenergie in mechanische Energie umgewandelt wird; der Kreisprozess wird im Uhrzeigersinn durchlaufen. Dies ist der oben beschriebene Carnot-Prozess. Angewandt wird dieser Prozess z.B. in Verbrennungsmaschinen und Gasturbinen.

Eine **Wärmekraftmaschine** ist ein Maschine, bei der Wärmeenergie in mechanische Energie umgewandelt wird.

Kraftwärmemaschinen wandeln umgekehrt mechanische Energie in Wärmeenergie um; sie durchlaufen den Carnot-Prozess entgegen dem Uhrzeigersinn. Hierbei kann die Maschine heizen oder kühlen und man spricht dann von einer **Wärmepumpe** bzw. von einem **Kühlschrank**.

Eine **Kraftwärmemaschine** ist ein Maschine, bei der mechanische Energie in Wärmeenergie umgewandelt wird.



Es sei noch einmal erwähnt, dass diese beiden Maschinentypen sich lediglich in ihrer Arbeitsrichtung unterscheiden, wie die folgende Abbildung zeigt.

Abbildung XIV.20: Wärmekraft- und Kraftwärmemaschine

XIV.6.2.1 Wärmepumpe

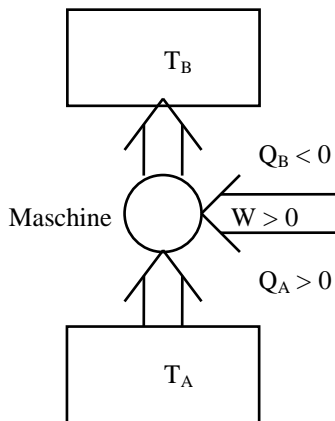


Abbildung XIV.21: Wärmepumpe

Bei der Wärmepumpe ist die Wärmequelle die Umgebung, z. B. Grundwasser oder Erdreich, der die Wärme bei tiefer Temperatur entzogen und dem System, z.B. einer Warmwasserheizung, zugeführt wird. Man transportiert Wärme von T_A nach T_B .

Der Nutzen bei der Wärmepumpe liegt somit in der bei hoher Temperatur abgegebenen Wärme Q_B , d.h. die nutzbare Energie ist $|Q_B| = Q_A + W$. Der Arbeitsaufwand ist W .

Im Gegensatz zum Wirkungsgrad beim rechtsläufigen Carnot-Prozess spricht man beim Verhältnis von Nutzen zu Aufwand beim linksläufigen Prozess von der Leistungszahl ε , sie ist im Grunde genauso definiert wie η :

Definition XIV.7: Die Leistungszahl ε einer Wärmekraftmaschine ist definiert als

$$\text{Leistungszahl } \varepsilon = \frac{\text{nutzbare Energie}}{\text{aufgewandte Energie}}$$

Bei der Wärmepumpe versteht man unter der aufgewandten Energie den Arbeitsaufwand W , nicht die Wärme Q_A . Die Wärme Q_A erhält man gratis (!) aus dem Reservoir bei T_A . Die nutzbare Energie ist

$$|Q_B| = Q_A + W$$

mit der Arbeit

$$W = -(Q_A + Q_B)$$

folgt aus Definition XIV.7 für die Leistungszahl einer Wärmekraftmaschine

$$\varepsilon = \frac{-Q_B}{W}$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon = \frac{T_B}{T_B - T_A}$$

Die Leistungszahl der Wärmepumpe nach Carnot ist immer größer als eins, und zwar um so größer, je schlechter der Wirkungsgrad eines rechtsläufigen Carnot-Prozesses zwischen denselben Temperaturgrenzen ist, d.h. je kleiner die Temperaturdifferenz $T_B - T_A$ ist. Dies bedeutet, dass man mit wenig Aufwand viel Wärme verschieben kann, wenn man ein ausreichendes Wärmereservoir bei T_A zur Verfügung hat. Dieses Modell beschreibt eine günstige Heizung. Die gewonnene Wärme ist größer als die benötigte Arbeit. Dies ist jedoch

keine Verletzung des Energiesatzes, denn man pumpt nur die Wärme von T_A nach T_B . Man muß sie nicht erzeugen.

Als Beispiel betrachten wir das Freibad Hangeweier:

Die Temperatur T_B ist gleich 295 K; T_A ist 285 K. Dann ist die Leistungszahl $\varepsilon = 30$.

Eine Wärmepumpe sollte mit einer Fußbodenheizung ($T_B = 30\text{--}35^\circ\text{C}$) kombiniert werden, weil dann ΔT relativ klein und damit ε groß ist.

XIV.6.2.2 Kühlschranks

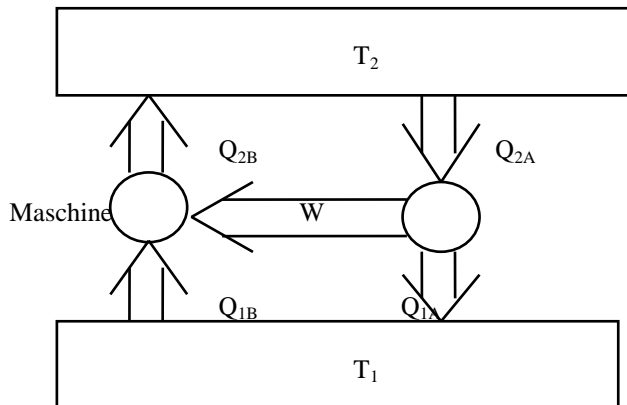
Beim Kühlschrank ist die Wärmequelle der zu kühlende Raum. Ihm wird bei der Temperatur T_A , die niedriger ist als die Umgebungstemperatur T_B , die Wärme Q_A entzogen und dem System zugeführt. Hier ist die Leistungszahl ε gegeben durch

$$\varepsilon = \frac{Q_A}{W}$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon = \frac{T_A}{T_B - T_A}$$

Auch hier gilt wie bei der Wärmepumpe, dass die Kühlung um so besser ist, je kleiner die Temperaturdifferenz $T_B - T_A$ ist.

XIV.6.3 Perpetuum mobile II. Art



Wie oben bereits behauptet wurde, ist der Wirkungsgrad eines Carnot-Prozesses der bestmögliche Wirkungsgrad einer periodisch arbeitenden Maschine. Dies lässt sich anhand der bereits bekannten Abbildung leicht durch einen Widerspruchsbeweis zeigen:

Abbildung XIV.22: Alle reversiblen Kreisprozesse haben denselben Wirkungsgrad. Andernfalls würde die hier dargestellte Kombination zweier Maschinen Arbeit liefern ohne etwas anderes zu tun, als das kalte Reservoir noch weiter abzukühlen.

Zwei Carnotmaschinen werden so hintereinander geschaltet, dass eine Wärmekraftmaschine und eine Wärmepumpe kombiniert sind. Dann gilt für den Wirkungsgrad der

Wärmekraftmaschine

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Für die Leistungszahl der Wärmepumpe gilt

$$\varepsilon_{\text{Carnot}} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} .$$

Der Vergleich zeigt, dass gilt

$$\varepsilon_{\text{Carnot}} = \frac{1}{\eta_{\text{Carnot}}}$$

Wenn es nun einen Wirkungsgrad größer als den Wirkungsgrad vom Carnot-Prozess gibt, d.h. angenommen es existiere ein η mit $\eta > \eta_{\text{Carnot}}$

Dann gilt mit

$$\eta = \left| \frac{W}{Q_2} \right|$$
$$\left| \frac{W}{Q_2} \right| > \eta_{\text{Carnot}}$$
$$\Rightarrow \left| \frac{W}{Q_2} \right| > \left| \frac{W_{\text{Carnot}}}{Q_2} \right|$$

Die von der Wärmekraftmaschine erzeugte Arbeit W müsste also größer sein als die von der Wärmepumpe verbrauchte Arbeit W_{Carnot} . Damit würde eine Netto-Arbeitsleistung $|W| - |W_{\text{Carnot}}| > 0$ möglich. Die Energie dafür müsste nach dem I. Hauptsatz aus dem Wärmereservoir mit T_1 kommen (falls aus T_2 , würde die Maschine zum Stehen kommen, wenn sich die Temperaturen angeglichen haben).

Im Ergebnis wäre also diese Hintereinanderschaltung eine periodisch arbeitende Maschine, die Arbeit leistet und die notwendige Energie dafür vollständig aus einem Wärmereservoir bezieht, ohne dass sich sonst etwas ändert. Eine solche Maschine nennt man ein Perpetuum mobile 2. Art. Die Erfahrung zeigt:

Es gibt kein Perpetuum mobile 2. Art.

Als Perpetuum mobile 2. Art wird eine periodisch arbeitende Maschine bezeichnet, die nichts weiter bewirkt als Arbeitsleistung und Abkühlung eines Wärmereservoirs.

Ein Perpetuum mobile 2. Art ist eine periodisch arbeitende Maschine,
die nichts weiter bewirkt als Arbeitsleistung und Abkühlung eines Wärmereservoirs.

Es gibt kein Perpetuum mobile 2. Art.

Eine mögliche Anwendung eines Perpetuum mobile 2. Art wäre ein Ozeandampfer, der seine Antriebsenergie aus der gespeicherten Wärmeenergie des Ozeans entnimmt und dabei lediglich das Wasser abkühlt.

XIV.6.4 Demonstration eines Heißluftmotors

Ein Heißluftmotor arbeitet nach einem Prozess, der nach seinem Erfinder R. Stirling (1790 - 1878) Stirling-Prozess genannt wird.

XIV.6.4.1 Prinzip des Stirling-Prozesses

Das Arbeitsmedium bei diesem Prozess ist ein ideales Gas. Der Stirling-Prozess kombiniert isotherme und isochore Prozesse:

T	$=$	const.
Isotherme	\Rightarrow	$dU = 0$

V	$=$	const.
Isochore	\Rightarrow	$\delta W = 0$

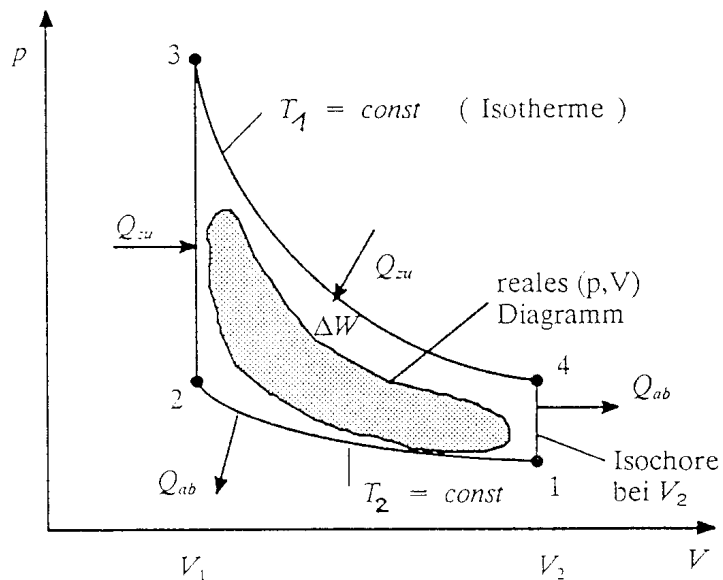


Abbildung XIV.23: p/V-Diagramm des Stirling-Prozesses

In der Realität treten keine reinen Isothermen und Isochoren auf. Deshalb wird das pV-Diagramm abgerundet.

Beim Stirling-Prozess werden die folgenden vier Schritte durchlaufen:

1. Durch eine isotherme Kompression wird bei konstanter Temperatur T_2 dem Gas Arbeit zugeführt. Ein Arbeitskolben drückt das Gas von V_2 zu V_1 zusammen.
2. Bei konstantem Volumen V wird das Gas erwärmt auf eine Temperatur T_1 .
3. In diesem Schritt wird das Gas wieder auf das größere Volumen V_2 erweitert, die Temperatur wird konstant auf T_1 gehalten.
4. Der Kreislauf schließt sich, indem das Gas nun bei gleichbleibendem Volumen V_2 auf die Temperatur T_2 abgekühlt wird.

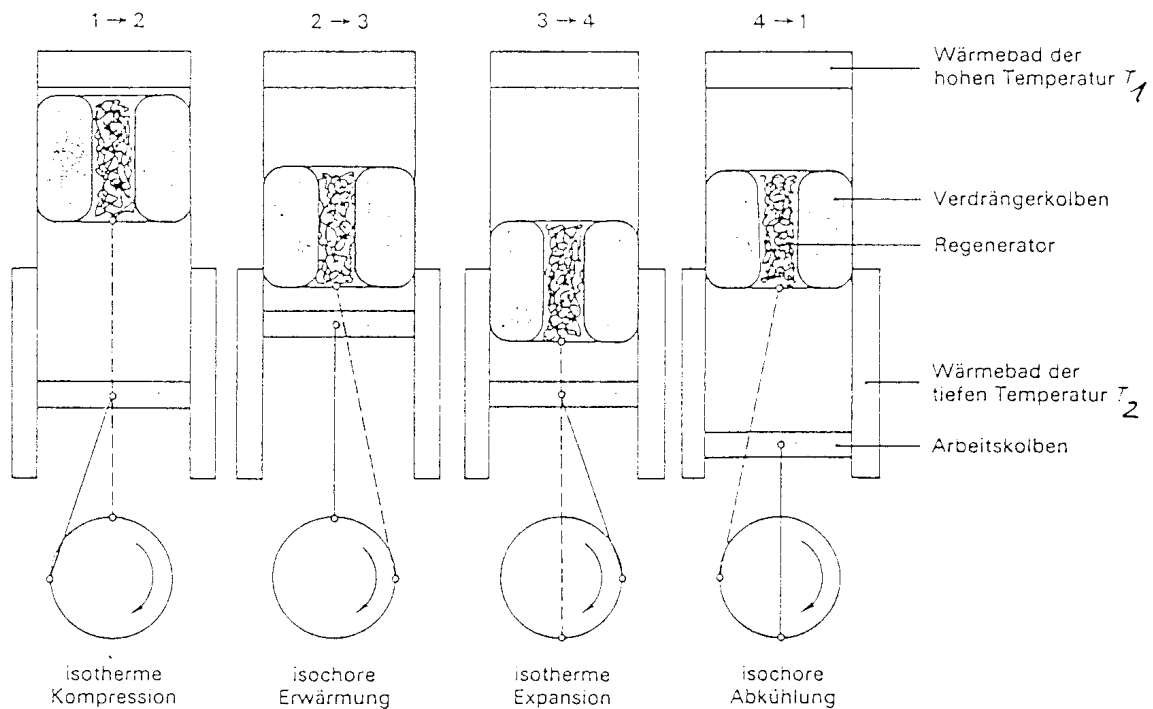


Abbildung XIV.24: Vier Schritte des Stirling-Prozesses

Die Wärmezufuhr erfolgt bei der isochoren Erwärmung und bei der isothermen Expansion. Die bei der isochoren Abkühlung abgegebene Wärme ist betragsmäßig genauso groß wie die bei der isochoren Erwärmung zugeführte Wärme: $Q_{23} = -Q_{41}$. Gelingt es, die abgegebene Wärme Q_{41} zwischenzuspeichern und bei der isochoren Erwärmung wieder an das System zurückzuführen, dann muß von außen her nur noch die Wärme Q_{34} zugeführt werden, und der Wirkungsgrad erreicht den Wert des Carnot-Prozesses.

Der Stirling-Prozess kann wie in Abbildung XIV.24 gezeigt näherungsweise so realisiert werden, dass der Verdrängerkolben und der Arbeitskolben, um 90° phasenverschoben, auf der Kurbelwelle arbeiten. Der Verdrängerkolben schiebt die Luft im Zylinder des Motors hin und her. Dabei bringt er die Luft abwechselnd mit dem heißen und kalten Teil der Maschine in Kontakt. Der Verdränger ist wegen des Regenerators, der aus Metallspänen besteht, gleichzeitig Wärmespeicher, d.h. dass der Regenerator beim Durchströmen der heißen Luft Wärme aufnimmt und diese nachher wieder an die durchströmende kalte Luft abgibt.

Bei dem im Demonstrationsversuch verwendeten Demonstrationsmodell des Heißluftmotors, dient eine Glühwendel, die oben im Deckel eingebaut ist, als Wärmequelle. Der doppelwandige Zylinder im unteren Teil des Motors dient als Wärmesenke, indem Kühlwasser durch ihn hindurchfließt. Der Wirkungsgrad des Heißluftmotors kann bislang nicht mit dem von Verbrennungsmotoren konkurrieren, weil die interne Wärmeübertragung ($Q_{41} \rightarrow Q_{23}$) nur unvollkommen gelingt. Der linksläufige Stirling-Prozess hat seine Anwendung z.B. bei der Philips-Gaskältemaschine gefunden. Hier dient als Arbeitsmedium Helium oder Wasserstoff bei der Luftverflüssigung.

Die Realisation der einzelnen Phasen kann wie folgt zusammengefasst werden:

1. **isotherme Kompression:**

Der größere Teil des Arbeitsgases wird gekühlt
→ der Arbeitskolben drückt das Gas zusammen.

2. **isochore Erwärmung:**

Die Luft wird im oberen Zylinderteil erwärmt
→ der Arbeitskolben ist am oberen Totpunkt
→ das Gestänge treibt den Verdränger in den Kühlraum

3. **isotherme Expansion:**

Im Prinzip wie 2., aber ein Teil des Arbeitsgases wird jetzt gekühlt
→ der Arbeitskolben wird nach außen getrieben
→ das Gestänge treibt den Verdränger in den Heizraum

4. **isochore Abkühlung:**

Der größere Teil des Arbeitsgases wird gekühlt
→ der Arbeitskolben drückt das Gas zusammen
→ eine Kurbelwelle hilft, den toten Punkt zu überwinden.

XIV.6.4.2 Berechnung des Stirling-Prozesses für n Mole eines idealen Gases

Um die Schreibweise bei der nun folgenden Berechnung des Stirling-Kreisprozesses abzukürzen, schreiben wir wie bereits beim Carnot-Prozess eingeführt $\Delta U (1 \rightarrow 2) = U_{12}$, usw., und $\Delta W (1 \rightarrow 2) = W_{12}$, usw. und $\Delta Q (1 \rightarrow 2) = Q_{12}$

1. isotherme Kompression bei

Nach dem 1. Hauptsatz gilt

Mit

folgt aus $T = \text{const}$

Dann gilt

Die Arbeit wird berechnet als

$$T = T_2$$

$$U_{12} = Q_{12} + W_{12}.$$

$$U = U(T)$$

$$U_{12} = 0.$$

$$Q_{12} = -W_{12}$$

$$W_{12} = - \int_{V_2}^{V_1} p \, dV$$

$$\Leftrightarrow W_{12} = -nRT_2 \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V}$$

$$\Leftrightarrow W_{12} = -nRT_2 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{W_{12} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0} \quad \neg$$

Zufuhr der Arbeit

Für isotherme Zustandsänderungen dann

$$\boxed{Q_{12} = -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} < 0} \quad \neg'$$

äquivalente Wärmeabgabe

2. isochore Erwärmung bei

Aus

folgt dann

Aus dem 1. Hauptsatz

folgt damit

Nach Kapitel XIV.3 gilt dann

$$V = V_1$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_1} p \, dV$$

$$\boxed{W_{23} = 0} \quad -$$

$$U_{23} = Q_{23} + W_{23}$$

$$U_{23} = Q_{23}$$

$$\boxed{Q_{23} = nC_V(T_1 - T_2)} \quad -'$$

Zufuhr der Wärme

3. isotherme Expansion bei

Nach dem 1. Hauptsatz gilt

Mit

folgt aus $T = \text{const}$

Dann gilt

$$T = T_1$$

$$U_{34} = Q_{34} + W_{34}.$$

$$U = U(T)$$

$$U_{34} = 0.$$

$$Q_{34} = -W_{34}$$

Die Arbeit wird berechnet als

$$W_{34} = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

$$\Leftrightarrow W_{34} = -nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Leftrightarrow W_{34} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Leftrightarrow W_{34} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} < 0 \quad \textcircled{R}$$

Abgabe von Arbeit

Für isotherme Zustandsänderungen dann

$$Q_{34} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \textcircled{R}'$$

äquivalente Wärmeaufnahme

4. **isochore Erwärmung** bei

$$V = V_2$$

Aus

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

folgt dann

$$W_{41} = 0 \quad -$$

Aus dem 1. Hauptsatz

$$U_{41} = Q_{41} + W_{41}$$

folgt damit

$$U_{41} = Q_{41}$$

Nach Kapitel XIV.3 gilt dann

$$Q_{41} = n C_V (T_2 - T_1) \quad - ,$$

Abgabe der Wärmemenge

Die Arbeitsbilanz errechnet sich dann als

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

Mit

$$W_{12} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad -$$

$$W_{23} = 0 \quad -$$

$$W_{34} = nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} < 0 \quad \textcircled{R}$$

und

$$W_{41} = 0 \quad -$$

folgt

$$W = W_{12} + W_{34}$$

$$\Leftrightarrow W = -n R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2) < 0$$

Arbeit wird also nach außen abgegeben.

Die zugeführte Wärme kann in Schritt 3. direkt abgelesen werden:

$$Q_{34} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} T_1 \quad \textcircled{R}$$

Dann berechnet sich der Wirkungsgrad der Stirling-Prozesses als

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = -\frac{W}{Q_{34}}$$

$$\eta = \frac{n R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) (T_1 - T_2)}{n R T_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}$$

$$\eta = -\frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ $\eta = \eta_{\text{Carnot}}$

In der Realität tritt kein isochorer Prozess auf. Das Volumen des Heißluftmotors ändert sich aber am Umkehrpunkt des Kolbens so langsam, dass angenähert $V = \text{const}$ ist.

Die abgegebene Leistung des Modellmotors beträgt 12 W, die Heizleistung 250 W. Die vom Kühlwasser auf der Isochore (V_2) entzogene Wärme geht verloren.

Drei Betriebsarten sind mit diesem Modell möglich:

- a) Heizung bei T_1 und Kühlung bei T_2 . Dann leistet der Motor Arbeit.
- b) Antrieb durch Elektromotor linksläufig.
- c) Antrieb durch Elektromotor rechtsläufig.

Der Antrieb durch einen Elektromotor wird wie folgt genutzt:

Wird die Temperatur durch das fließende Wasser im Kühlmantel festgehalten, so wird der ungekühlte Teil des Zylinders je nach Drehsinn erwärmt oder gekühlt. Entscheidend für die Verwendung als Wärmepumpe oder Kühlschränk ist nur der Drehsinn des Motors.

XIV.7 Thermodynamische Temperatur

Bei der Herleitung des Wirkungsgrades des Carnot-Prozesses hatten wir festgestellt, dass der Wirkungsgrad nur von der Temperatur der beteiligten Wärmebäder abhängig ist, aber nicht vom

Arbeitsmedium:
$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_A - T_B}{T_A}.$$

Somit ist eine Temperaturdefinition möglich, die unabhängig von speziellen Thermometereigenschaften ist, z.B. Gasthermometer bei tiefen Temperaturen. Betrachten wir hierzu beim Carnot-Prozess die isothermen Zustandsänderungen

1. isotherme Expansion

$$Q_A = n R T_A \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad \text{①'}$$

und

3. isotherme Kompression

$$Q_B = n R T_B \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad \text{③'}$$

so erhalten wir die Beziehung zwischen den umgesetzten Wärmemengen und den Temperaturen

$$\frac{Q_A}{Q_B} = \frac{n R T_A \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}{n R T_B \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)}$$

Mit der in der Berechnung der Arbeitsbilanz (vgl. Kapitel XIV.1.3) hergeleiteten Beziehung

ergibt sich:

$$\frac{Q_A}{Q_B} = \frac{n R T_A \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}{-n R T_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{Q_A}{Q_B} = \frac{T_A}{-T_B}$$

$$\Leftrightarrow T_B = -\frac{Q_B}{Q_A} T_A$$

$$\Leftrightarrow \frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} = 0$$

Diese Gleichungen definieren nach William Lord Kelvin¹ die thermodynamische Temperatur. Die bereits kennen gelernte Definition der Temperatur über eine Quecksilbersäule oder ein Gasthermometer hat den Nachteil, dass sie von den Eigenschaften der Thermometersubstanz abhängig sind. Dieser Nachteil kann nun mit Hilfe dieses Ergebnisses aus dem Carnot-Prozess vermieden werden. Aus dem Wirkungsgrad kann man mit dieser Gleichung unmittelbar das Verhältnis der absoluten Temperaturen der beiden Wärmespeicher berechnen. Dann ist die Temperaturskala eindeutig festgelegt, wenn man einen absoluten Fixpunkt definiert. Dazu hat man wie bereits erläutert den Tripelpunkt des Wasser genutzt. Die so festgelegte Temperaturskala nennt man thermodynamisch definierte Temperatur. Sie stimmt praktisch mit der durch ein Gasthermometer festgelegten Temperatur überein.

Des Weiteren erlauben diese Beziehungen die Definition einer neuen Zustandsgröße, der Entropie S , die wir im nächsten Kapitel einführen werden.

XIV.8 II. Hauptsatz der Wärmelehre und Entropie

Die Mannigfaltigkeit der möglichen thermodynamischen Prozesse wird durch den I. Hauptsatz beschränkt, weil dort nur solche Prozesse zugelassen sind, die dem Prinzip der Erhaltung der Energie unterliegen. In solchen Prozessen kann Energie weder erzeugt noch vernichtet werden, sondern nur von einer Form in die andere umgewandelt werden. Wir hatten bereits angesprochen, dass ein daraus resultierender Wirkungsgrad einer periodisch arbeitenden Maschine von 100% in der Realität jedoch nicht zu bewerkstelligen ist. Betrachtet man noch andere in der Natur und in den technischen Anlagen ablaufenden Prozesse, so sieht man, dass viele Prozesse nicht vorkommen, obwohl sie mit dem I. Hauptsatz verträglich sind. Hier einige Beispiele:

Es werden zwei Körper (Systeme) von verschiedener Temperatur in thermischen Kontakt gebracht. Dann fließt eine Wärmemenge solange vom wärmeren Körper zum kälteren, bis sich die Temperaturen beider Körper angeglichen haben. Die innere Energie des kälteren Körpers erhöht sich dabei um die Wärmemenge, die von dem wärmeren zugeflossen ist. Um diesen Betrag erniedrigt sich die innere Energie des wärmeren Körpers. Der umgekehrte Prozess, bei dem vom kälteren Körper eine Wärmemenge zum wärmeren fließt und somit die Temperaturdifferenz erhöht, oder dass nach dem Temperatenausgleich sich von selbst wieder

¹ William Lord Kelvin of Larges ist der offizielle Titel, den Sir William Thomson seit 1892 tragen durfte. Der britische Physiker, geboren in Belfast am 26. Juni 1824, war unter anderem Professor in Glasgow. Bekannt wurde er durch seine Arbeiten zur Thermodynamik und Elektrizitätslehre. Er entwickelte zeitgleich mit R.J.E. Clausius den zweiten Hauptsatz der Wärmelehre und erstellte die nach ihm benannte Temperaturskala. Am 17. Dezember 1907 starb Lord Kelvin in Nethergall bei Largs (Ayr).

ein Temperaturunterschied zwischen den beiden Körpern einstellen würde, steht im Einklang mit dem I. Hauptsatz. Diese Prozesse sind aber noch nie beobachtet worden.

Ein weiteres Beispiel soll der Versuch von Gay-Lussac sein. Bei diesem Versuch, den wir bereits betrachtet haben, expandiert Gas frei in einen größeren Raum bzw. größeres Volumen. Hierbei wird keine Arbeit verrichtet und es findet auch kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, so dass die innere Energie konstant bleibt. Die Umkehrung dieses Prozesses, d.h. dass sich das Gas von selbst wieder auf das Ausgangsvolumen zurückzieht und somit den Anfangszustand einnehmen würde, steht nicht im Widerspruch zum I. Hauptsatz. Ein solcher Vorgang tritt aber ebenfalls nie auf. Ähnliches gilt auch für die Diffusion von zwei unterschiedlichen Gasen.

Diese Beispiele zeigen, dass der I. Hauptsatz keineswegs ausreicht, um die in der Natur wirklich vorkommenden Prozesse eindeutig zu bestimmen und deren Richtung festzulegen. Die hierfür erforderlichen Bedingungen sind Inhalt des II. Hauptsatzes der Thermodynamik.

XIV.8.1 Formulierungen des II. Hauptsatzes und Definition der Entropie

Bei Behandlung der Frage, ob es eine periodisch arbeitende Maschine geben kann, deren Wirkungsquerschnitt größer ist als der einer Carnot-Maschine, hatten wir den Begriff des Perpetuum mobile 2. Art genannt. Als Perpetuum mobile 2. Art bezeichneten wir eine periodisch arbeitende Maschine, die nichts weiter bewirkt als Arbeitsleistung und Abkühlung eines Wärmereservoirs. Wir hatten festgestellt:

Es gibt kein Perpetuum mobile 2. Art.

Diese vorweggenommene Aussage ist bereits eine Formulierung des II. Hauptsatzes:

**0. Formulierung des II. Hauptsatzes
Es gibt kein Perpetuum mobile 2. Art.**

Eine ausführliche Formulierung, welche die Definition eines Perpetuum mobile 2. Art mit einschließt, wurde von z.B. Lord Kelvin, R. Clausius (1822 - 1888) und M. Planck (1858 - 1947) aufgestellt. Als Beispiel geben wir Oswalds Formulierung an:

**I. Formulierung des II. Hauptsatzes: Oswalds Formulierung
„Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts anderes bewirkt
als Erzeugung mechanischer Arbeit und Abkühlung eines Wärmereservoirs.“**

Eine weitere Formulierung des II. Hauptsatzes bedarf zunächst der Einführung einer neuen, bereits angekündigten Größe, der Entropie:

Entropiesatz:

„Jedes thermodynamische System besitzt eine Zustandsgröße, die Entropie S. Man berechnet sie, indem man das System aus einem willkürlich gewählten Anfangszustand in den jeweiligen Zustand des Systems durch eine Folge von Gleichgewichtszuständen überführt, die hierbei schrittweise reversibel zugeführte Wärme δQ_{rev} bestimmt, letztere durch die absolute Temperatur dividiert und sämtliche Quotienten aufsummiert. Bei wirklichen Zustandsänderungen eines abgeschlossenen Systems kann die Entropie nur zunehmen (irreversible Änderung) oder konstant bleiben (reversible Änderung).“

Kurz formuliert wird die Entropie damit definiert als:

Definition XIV.8: Die Entropieänderung ΔS eines Körpers (Systems) beim Übergang von einem Zustand in einen anderen ist gegeben durch das Integral

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \geq 0.$$

Der Index $_{\text{rev}}$ besagt, dass der Weg zwischen den Zuständen reversibel durchlaufbar sein muß.

Die Entropie S ist ein Maß für vergeudete Arbeit oder erreichte Irreversibilität eines Zustandes.

Mit dieser neu definierten Größe können wir den II. Hauptsatz formulieren als:

II. Formulierung des II. Hauptsatzes:

Die Entropie eines Systems kann bei beliebigen Vorgängen

immer nur zunehmen:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \geq 0.$$

Zusammenfassend können wir aus diesen Beispielen festhalten, dass es Prozesse gibt, die nicht umkehrbar sind. Noch einige weitere Beispiele auch aus dem Bereich der Mechanik für reversible und irreversible Prozesse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Reversible Prozesse	Irreversible Prozesse
Pendel	Wärmeleitung
Stahlkugel-Platte	Diffusion
quasistatische Prozesse mit kleinem Δp und ΔT	Drosselung Reibung
Eine Umkehr ohne Energiezufuhr ist möglich	Es wird Arbeit vergeudet. Statt nutzbarer Arbeit wird Wärme erzeugt.
$\Delta S = 0$	$\Delta S > 0$ Der alte Zustand ist nur durch Änderung außerhalb des betrachteten Systems wieder herstellbar.

Tabelle XIV.3: Gegenüberstellung reversible - irreversible Prozesse

XIV.8.2 Beweis der Äquivalenz der Formulierungen des II. Hauptsatzes

Mit der Definition eines Perpetuum mobile 2. Art ergibt sich aus der 0. Formulierung direkt die 1. Formulierung des II. Hauptsatzes. So einfach ist der Beweis für die beiden Formulierungen 1. und 2. jedoch nicht. In diesem Kapitel wollen wir deshalb zeigen, dass die von uns angegebene Definition der Entropie eine andere, äquivalente Formulierung des II. Hauptsatzes der Thermodynamik bedeutet.

Diesen Beweis führen wir in zwei Schritten:

1. Schritt: Die Entropie ist eine Zustandsgröße

Bei der Definition der thermodynamischen Temperatur hatten wir errechnet, dass bei einem

Carnot-Prozess die Beziehung gilt

$$\frac{Q_A}{Q_B} = \frac{T_A}{-T_B}$$

$$\Leftrightarrow T_B = -\frac{Q_B}{Q_A} T_A$$

$$\Leftrightarrow \frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} = 0$$

Im Prinzip kann jeder beliebige reversible Kreisprozess durch unendlich viele differentiell schmale Carnot-Prozesse ersetzt werden.

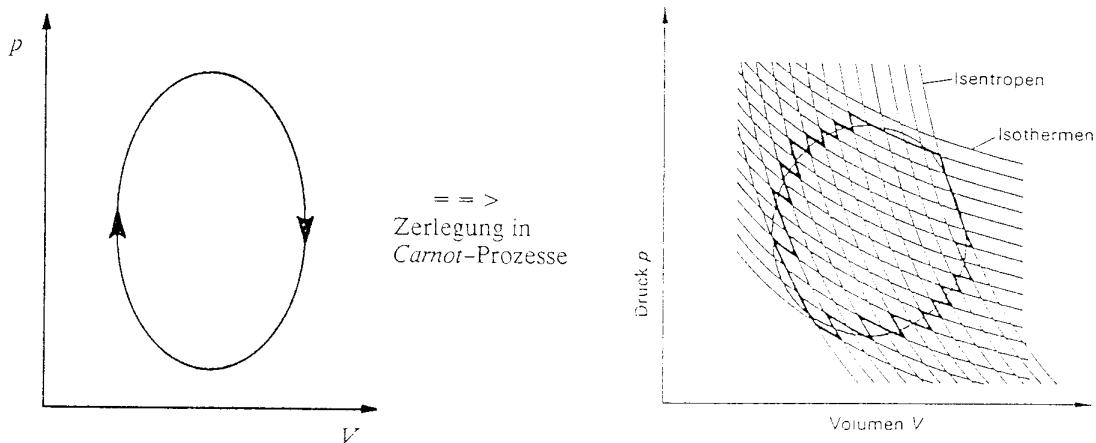


Abbildung XIV.25: Zerlegung eines beliebigen Kreisprozesses in n Carnot-Prozesse

Dann muß bei einer Zerlegung in n Teilprozesse gelten:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_{\text{rev},i}}{T_i} = 0,$$

da bei reversiblen Prozessen die Änderung der Entropie $\Delta S = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$ ist.

Gehen wir zu einer beliebig feinen Zerlegung über, die den betrachteten Gesamtprozess beliebig genau annähert, dann müssen wir die Summe durch ein Ringintegral ersetzen, d.h. wir

machen den Grenzübergang:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{Q_{\text{rev},i}}{T_i} = \oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Der Index _{rev} soll daran erinnern, dass die Beziehung nur für reversible Prozesse gilt. Da die obige Beziehung über eine geschlossene Kurve Null ist, deutet sie auf eine neue Zustandsgröße hin. Diese Zustandsgröße bezeichnet man nach R. Claudius als Entropie S. Ihr Differential ist definiert als:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Entropiedifferenz

Dies ist die bereits bekannte thermodynamische Definition der Entropie. Man nennt sie auch Änderung der Entropie.

Aus dem Ergebnis für einen reversiblen Kreisprozess

$$\oint \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

folgt nun, daß

$$\delta Q_{\text{rev}} / T$$

das Differential einer Größe ist, die nur vom Zustand des betreffenden Systems abhängt, also eine Zustandsgröße ist. Das obige Integral kann man auch als Summe zweier Teilintegrale darstellen, die die Integralwerte bei Integration vom Zustand 1 über den Prozessweg (a) bis zum Zustand 2, und von 2 über den Weg (b) zurück nach 1 wiedergeben.

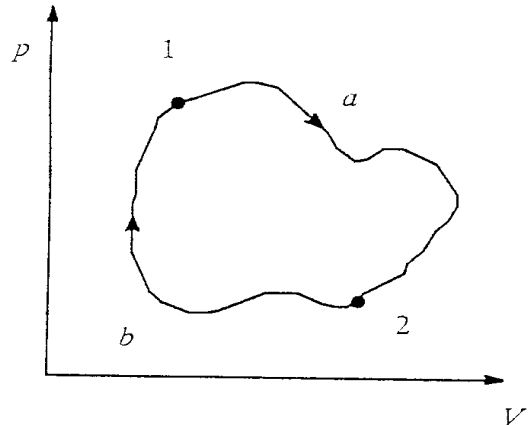


Abbildung XIV.26: Prozessweg eines beliebigen Kreisprozesses

Dann gilt mit

$$\Delta S(a) = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} ,$$

$$\Delta S(b) = \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

und

$$\Delta S = \Delta S(a) + \Delta S(b) = 0$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

$$\Leftrightarrow \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = - \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Leftrightarrow (a) \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = (b) \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Damit ist bewiesen, dass es sich bei der Entropie um eine Zustandsgröße handelt, da eine Zustandsänderung unabhängig vom Weg ist. Bei der reversiblen Zustandsänderung vom Zustand 1 zum Zustand 2 gilt somit für die Änderung der Entropie des Systems

$$\Leftrightarrow \Delta S_{12} = \int_1^2 dS$$

$$\Leftrightarrow \Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\Delta S_{12} = S_2 - S_1}$$

Die Entropie S ist neben der inneren Energie U die wichtigste Zustandsfunktion eines Systems. Diese beiden Zustandsgrößen bestimmen zusammen das thermodynamische Verhalten des Systems. Wie bei der inneren Energie ist die Definition der Entropie nur bis auf eine additive Konstante festgelegt, da hier ebenfalls nur Aussagen über die Änderung der Entropie bei einer Zustandsänderung gemacht werden.

Der Nullpunkt ist somit willkürlich definierbar.

Bei der Berechnung der Entropieänderung muß immer ein im Prinzip realisierbarer reversibler Weg beschritten werden. Bei adiabatischen Zustandsänderungen, die reversibel ablaufen, ist $\delta Q_{\text{rev}} = 0$. Somit gibt es keine Entropieänderung ($S_1 = S_2$).

Bei adiabatischen Zustandsänderungen, die reversibel ablaufen, ist $\delta Q_{\text{rev}} = 0$.

Es gibt keine Entropieänderung: $S_1 = S_2$.

Bei einer Zustandsänderung eines idealen Gases läßt sich die Entropieänderung mit Hilfe des I. Hauptsatzes berechnen:

Aus
$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

folgt mit dem I. Hauptsatz
$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dS = \frac{dU - \delta W}{T} .$$

Mit
$$\delta W = -p dV$$

folgt dann
$$dS = \frac{dU + p dV}{T}$$

Mit
$$dU = n C_V dT$$

folgt
$$dS = \frac{n C_V dT + p dV}{T}$$

$$\Leftrightarrow dS = n C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$$

und mit
$$\frac{p}{T} = n \frac{R}{V}$$

gilt schließlich
$$dS = n C_V \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} .$$

Setzt man nun voraus, dass die molare Wärmekapazität $C_V = \text{const}$ kann integriert werden kann,

so errechnet man durch Integration

$$\Delta S = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Wird die innere Energie U durch die Enthalpie H ausgedrückt, erhält man

$$dU = dH - p dV - V dp$$

damit folgt

$$dS = \frac{dH - V dp}{T}$$

$$\Leftrightarrow dS = n C_P \frac{dT}{T} - n R \frac{dp}{p}$$

$$\Leftrightarrow \Delta S = n C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Vorsicht: Diese Formeln kann man nur anwenden, wenn der Prozess reversibel ist, aber nicht

bei irreversiblen Prozessen. Dort ist

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} > \frac{\delta Q}{T}$$

2. Schritt: Wie berechnet man die Entropieänderung dS bei einem irreversiblen Prozess ?

Wie sieht also der Zusammenhang zwischen ΔS und irreversiblen Prozessen aus? Zur Beantwortung dieser Frage betrachten wir einen Carnotschen Kreisprozess, der irreversible Anteile hat. Diese können z.B. Wärmeverluste sein.

Dann ist der Wirkungsgrad geringer als bei vollkommener reversibler Prozessführung:

$$\eta_{\text{irrev}} < \eta_{\text{rev}}$$

Analog zu XVI.6.1 gilt dann für die mit zwei Reservoirs T_1 und T_2 ausgetauschten Wärmemengen

$$Q_{34} = Q_2 (T_2)$$

und

$$Q_{12} = Q_1 (T_1)$$

und den Wirkungsgrad η_{irrev}

$$\eta_{\text{irrev}} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

folgt daraus

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

für irreversible Prozesse

$$\Leftrightarrow T_1 Q_1 + T_1 Q_2 < T_1 Q_1 - T_2 Q_1$$

$$\Leftrightarrow \frac{Q_2}{T_2} < - \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0} \quad \text{für } Q_{\text{irrev}}$$

Somit gilt für beliebige irreversible Kreisprozesse mit der gleichen Beweisführung wie für reversible Prozesse:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} < 0$$

Allgemein gilt dann für beliebige Kreisprozesse

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Das Gleichheitszeichen bezieht sich hierbei nur auf reversible Kreisprozesse.

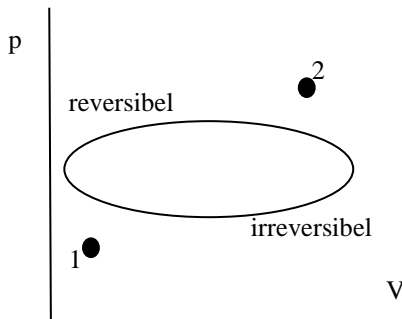


Abbildung XIV.27: Kreisprozess mit reversiblen und irreversiblen Weg

Um allgemeine Aussagen über Entropieänderungen zu bekommen, betrachten wir nun einen Kreisprozess, der aus einem irreversiblen ($1 \rightarrow 2$) und einem reversiblen ($2 \rightarrow 1$) Weg besteht. Der gesamte Prozess ist damit irreversibel.

Dann gilt

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} < 0$$

Mit

$$S_1 - S_2 = \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

folgt

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 < 0 .$$

Damit gilt

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}$$

Für den allgemeinen Fall (Q_{rev} oder Q_{irrev}) folgt:

$$\boxed{\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}}$$

Das Gleichheitszeichen trifft dabei nur bei reversiblen Prozessen zu.

Für ein abgeschlossenes System ergibt sich

mit

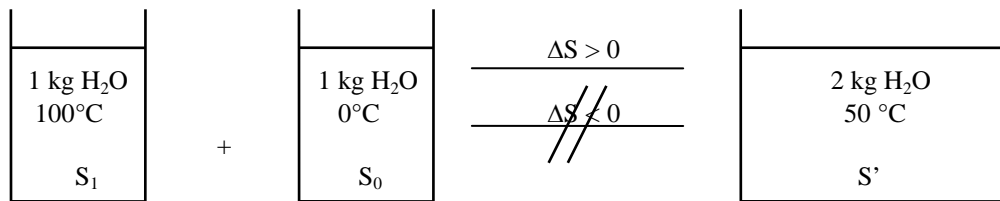
$$\Delta Q = 0$$

$$\boxed{\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \geq 0 \quad \text{q.e.d.}}$$

XIV.8.3 Beispiele der Berechnung von ΔS für irreversible Prozesse

1) Mischen von Wasser

In diesem Beispiel berechnen wir die Entropiedifferenz der folgenden Situation: Je ein Kilogramm 100°C und 0°C warmes Wasser werden gemischt. Die Temperatur des gemischten Wasser beträgt dann 50°C . Es ist jedoch ohne Eingriff von außen nicht möglich, zwei Kilogramm 50°C warmes Wasser in je ein Kilogramm 100°C und 0°C warmes Wasser zu trennen.



Nach der Definition der Entropie gilt
$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

mit $\delta Q = m c_p dT$ folgt
$$\Delta S = m c_p \int_1^2 \frac{dT}{T}$$

$$\Leftrightarrow \Delta S = m c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Nun definieren wir den Nullpunkt
$$S_0 (0^\circ\text{C}) = 0$$

Mit
$$c_p = 1 \frac{\text{kcal}}{\text{g K}}$$

folgt
$$S' (50^\circ\text{C}) = 2 \cdot \ln \frac{323}{273} \frac{\text{kcal}}{\text{K}}$$

und
$$S_1 (100^\circ\text{C}) = 1 \cdot \ln \frac{373}{273} \frac{\text{kcal}}{\text{K}}$$

Dann folgt aus
$$\Delta S = S' - S_1 - S_0$$

$$\Delta S = 0.336 - 0.312 = 0.024 \frac{\text{Kcal}}{\text{K}} > 0$$

2) Freie, adiabatische Expansion eines idealen Gases

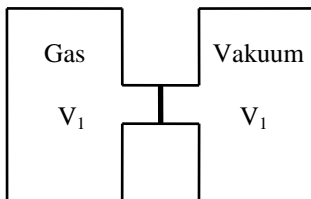
In diesem Beispiel berechnen wir die Entropiedifferenz bei einer freien adiabatischen Expansion eines idealen Gases von V_1 auf V_2 . Dabei werde das Volumen verdoppelt, d.h. es gelte

$$V_2 = 2 V_1.$$

Mit dem Attribut „frei“ bezeichnen wir wieder eine Expansion, bei der weder Wärme zugeführt, noch Arbeit am System geleistet wird

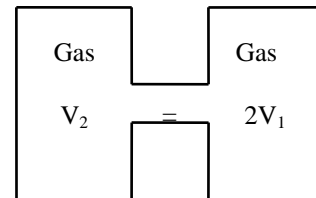
$$\delta Q = 0$$

$$\delta W = 0.$$



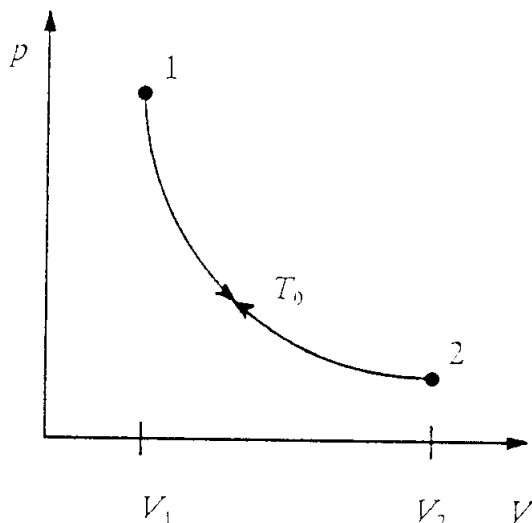
Als Gedankenexperiment zu dieser Rechnung betrachte man zwei gleich große Volumina V_1 und V_2 , von denen eins mit einem idealen Gas, das andere hingegen mit Vakuum gefüllt sei. Durch ein Ventil, das im Grundzustand geschlossen sei, können die beiden Volumina verbunden werden. Dann expandiert das Gas frei in ein

Volumen $V_2 = 2 V_1$.



Wie groß ist nun ΔS ?

Zur Berechnung der Entropieänderung können wir nicht die Formel $dS = \delta Q / T$ verwenden, da es sich um einen irreversiblen Prozess handelt, denn nur durch zusätzliche Arbeitsleistung kann dieser Prozess rückgängig gemacht werden.



Als Ausweg suchen wir wie oben einen reversiblen Weg, der die Expansion wieder rückgängig macht. Hierzu wählen wir einen isothermen Prozess. Dann erreichen wir den Anfangszustand wieder, denn der erste Prozess war ebenfalls bei idealem Gas isotherm.

Abbildung XIV.28: isotherme Prozesse

Die Zustandsänderung besteht dann aus zwei Schritten:

1. Adiabatische (isotherme) Expansion von V_1 auf $2V_1$ bei $T_0 = \text{const.}$
2. Isotherme Kompression von $2V_1$ auf V_1 bei $T_0 = \text{const.}$

Die Entropie über den Gesamtweg beträgt dann null:

$$\oint dS = 0 = \Delta S_{12} + \Delta S_{21}$$

Mit der bereits üblichen Notation folgt daraus

$$0 = \Delta S_{12} + \Delta S_{21}$$

$$\Leftrightarrow \Delta S_{12} = -\Delta S_{21}$$

Da die Zustandsänderung isotherm bei T_0 verläuft, gilt ebenfalls

$$\Delta S_{21} = \frac{Q_{21}}{T_0}$$

Mit der für isotherme Zustandsänderungen hergeleiteten Formel

$$Q_{21} = n R T_0 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

gilt dann

$$\Delta S_{21} = n R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Mit

$$V_2 = 2 V_1$$

folgt

$$\Delta S_{21} = -n R \ln 2$$

$$\Leftrightarrow \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = -n R \ln 2$$

Für ΔS_{12} folgt mit $\Delta S_{12} = -\Delta S_{21}$

$$\Delta S_{12} = n R \ln 2$$

Entropieerhöhung bei freier Expansion

Wir halten fest, dass bei freier Expansion und anschließender isothermer Kompression gilt:

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{21} = 0$$

aber für

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

gilt mit $\delta Q = 0$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} = 0$$

und mit

$$\int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = -n R \ln 2$$

gilt

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = -n R \ln 2$$

Damit ist

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0,$$

im Einklang mit dem II. Hauptsatz der Wärmelehre.

Also gilt

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \text{ aber } \oint dS = 0.$$

XIV.8.4 Wärmeschaubild und thermodynamisches Gleichgewicht

Bereits bei der Betrachtung der einzelnen Zustandsänderungen idealer Gase hatten wir Diagramme betrachtet, welche die Abhängigkeit zwischen zwei Zustandsgrößen der Arbeitssubstanz zeigen. Den Graphen im p/V-Diagramm hatten wir Namen zugeordnet. Dieses p/V-Diagramm ist deshalb am anschaulichsten, weil die Arbeit, die am System verrichtet wird, direkt als Fläche unter dem Graphen abgelesen werden kann. Aus der Mathematik wissen wir, dass die Fläche unterhalb eines Graphen durch das Integral berechnet wird. Für die Arbeit gilt deshalb

$$W = -\int p dV.$$

Bei einem Kreisprozess kann die geleistete Arbeit pro Zyklus abgelesen werden als Differenz der 'Arbeitsflächen' der einzelnen Schritte.

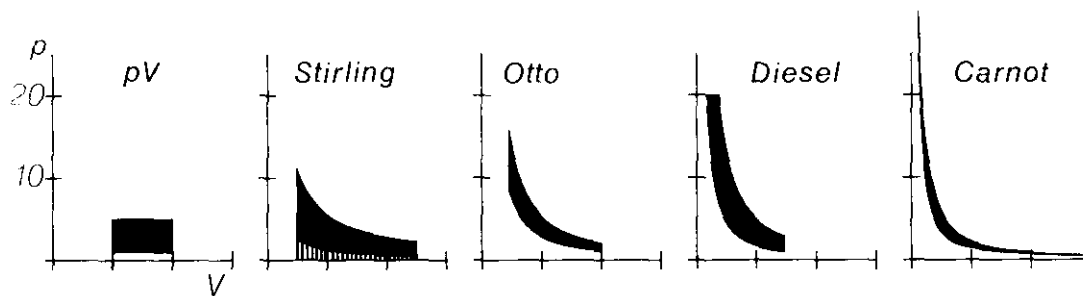


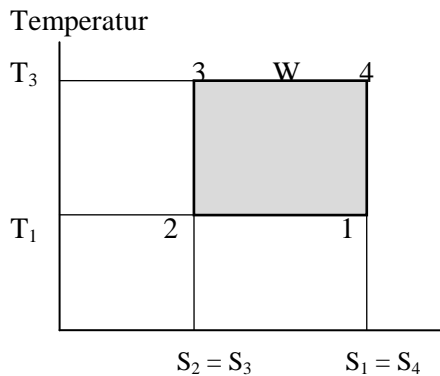
Abbildung XIV.29: Arbeitsdiagramme von Wärmekraftmaschinen

Analog kann man ein T/S-Diagramm betrachten. Aus der Definitionsgleichung der Entropiedifferenz

$$dS = \delta Q_{\text{rev}} / T$$

$$\Leftrightarrow Q_{\text{rev}} = \int T dS$$

folgt, dass in einem T/S-Diagramm die reversibel umgesetzte Wärmemenge als Fläche unter der Kurve einer Zustandsänderung abgelesen werden kann. Auch hier wird die nach Durchlaufen eines Kreisprozesses erzeugte Wärme angegeben durch die Differenz der 'Wärmeflächen' in den einzelnen Schritten.



Diese Abbildung zeigt das Wärmeschaubild des Carnot-Prozesses. Hierbei entspricht die zugeführte Wärme der Fläche unterhalb der Geraden $T_3 = \text{const.}$ Die abgegebene Wärme ist sichtbar unter der Geraden $T_1 = \text{const.}$ Die Nutzarbeit entspricht wie beim p,V-Diagramm dem Flächeninhalt der umfahrenen Figur.

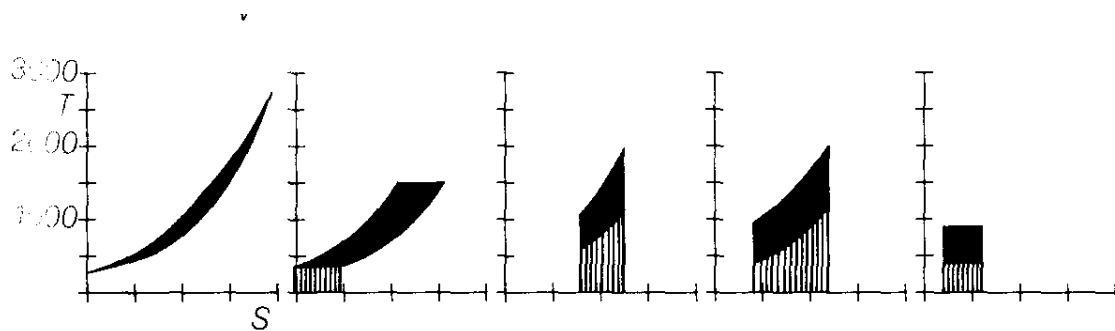


Abbildung XIV.30: Arbeitsdiagramme im T/S-Diagramm: pV, Stirling, Otto, Diesel, Carnot

Die Entropieänderung ergibt somit die Größe der mechanischen Arbeit, die sich bei isothermer Ausdehnung bestenfalls gewinnen lässt. Für das ideale Gas ergibt der Energiesatz $Q = W$.

Mit dem II. Hauptsatz
$$\frac{Q}{T} \leq \Delta S$$

folgt

$$W \leq T \Delta S.$$

Das Gleichheitszeichen für nur für reversible Ausdehnung.

Die maximale Arbeit, die sich gewinnen lässt ist gegeben durch

$$W \leq T \Delta S.$$

Mit den bisherigen Betrachtungen zum I. und II. Hauptsatz der Thermodynamik lässt sich folgendes Fazit ziehen:

Der I. Hauptsatz bestimmt, welche Prozesse in einem isolierten System möglich sind.

Der II. Hauptsatz gibt an, in welcher Richtung diese Prozesse ablaufen.

Bei jeder Zustandsänderung eines isolierten Systems nimmt die Entropie S zu oder bleibt bestenfalls konstant.

Mit dieser Aussage läßt sich nun in Analogie zur Mechanik ein thermodynamisches Gleichgewicht formulieren:

Isolierte Systeme befinden sich im stabilen **thermodynamischen Gleichgewicht**, wenn ihre Entropie ein Maximum aufweist. Wird also das System gestört, so entwickelt es innere Mechanismen, die es wieder in Richtung maximaler Entropie treiben.

Es gelten folgende Gleichgewichtsbedingungen:

$$S = \text{Maximum}$$

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = 0,$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

ΔS bezeichnet dabei die Änderung im betrachteten System und ΔQ bezeichnet den Wärmeaustausch mit der Umgebung.

Äquivalent sind die Aussagen

$$\Delta S = \frac{\Delta U - \Delta W}{T}$$

und

$$0 = \Delta U - \Delta W - T \Delta S$$

Die **Gleichgewichtsbedingung für ein thermodynamisches Gleichgewicht** ist

$$0 = \Delta U - \Delta W - T \Delta S .$$

XIV.8.5 Statistische Deutung der Entropie

In diesem Kapitel soll kurz aufgezeigt werden, dass es einen Zusammenhang der Entropie mit der Wahrscheinlichkeit gibt.

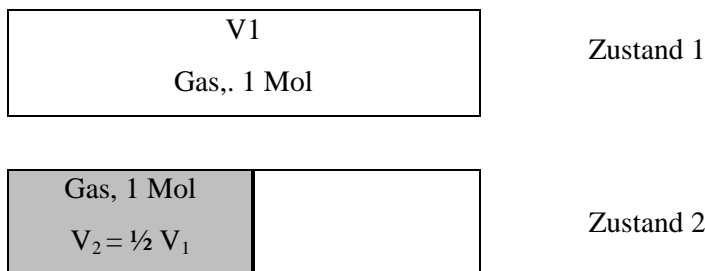
Was genau die Entropie S aussagt und welche Bedeutung dem Entropiebegriff in der Thermodynamik zukommt, wurde vor allem von L. Boltzmann (1844 - 1906) aufgeklärt. Die Erkenntnisse, die hierbei von ihm gewonnen wurden, zeigen erst die eigentliche Bedeutung der Entropiebegriffes, der im Rahmen der phänomenologischen Wärmelehre zunächst als recht abstrakte Größe erscheint.

Um den Begriff der Entropie zu erläutern, betrachten wir wieder die freie Expansion eines Gases von V_2 auf V_1 in einem abgeschlossenen System. Dieser Prozess ist selbstablaufend und nach dem II. Hauptsatz nimmt die Entropie des Gases wie in XIV.8.3 berechnet zu, bis die Entropie den unter den neuen Bedingungen möglichen Maximalwert erlangt hat. Das Gas liegt dann nach Kapitel XIV.8.4 wieder in einem Gleichgewichtszustand vor.

Ein Gleichgewichtszustand bedeutet eine gleichmäßige Verteilung der Moleküle auf das Volumen V_1 . Gehen wir hierbei von einem idealen Gas aus, so hat sich die Entropie bei diesem

Prozess insgesamt um
$$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

vergrößert. Das Gas kann von selbst nicht mehr aus diesem Gleichgewichtszustand in andere Zustände übergehen, da dies eine Entropieverminderung zur Folge hätte. Das ist nach dem II. Hauptsatz für ein abgeschlossenes System unmöglich.



Ziel dieses Kapitels ist es nun, den Zusammenhang zwischen Entropie und der Wahrscheinlichkeit quantitativ zu erfassen. Hierbei ist jedoch nicht die statistische Wahrscheinlichkeit w_1 gemeint, sondern die in der Thermodynamik zur Kennzeichnung der Zustandswahrscheinlichkeit benutzte Größe P_i , die thermodynamische Wahrscheinlichkeit genannt wird.

Hierzu wollen wir nun eine Erklärung mit Hilfe von statistischen Betrachtungen geben und nehmen dazu ein Gas mit

$$N = n \cdot N_A$$

Moleküle in V_1 , das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, d.h. die Moleküle sind im Zustand 1 gleichmäßig auf das Volumen V_1 verteilt.

Wir zeigen nun, dass es extrem unwahrscheinlich ist, dass sich alle Moleküle zufällig wieder in $V_2 < V_1$ befinden (Zustand 2). Die Wahrscheinlichkeit \bar{w} , sich im Volumen V_2 aufzuhalten, ist für jedes Teilchen gleich groß, und zwar

$$\bar{w} = V_2 / V_1.$$

Somit ist die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Teilchen in V_2 anzutreffen

$$w(1) = \bar{w} = \frac{V_2}{V_1}.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass zwei unabhängige Teilchen sich gleichzeitig in V_2 befinden, ist dann gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten, also

$$w(2) = \bar{w} \cdot \bar{w}$$

$$\Leftrightarrow w(2) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^2.$$

Bei drei Teilchen ist

$$w(3) = \bar{w}^3$$

$$\Leftrightarrow w(3) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^3$$

usw., d.h. die Wahrscheinlichkeit dafür, alle N Teilchen in V_2 anzutreffen ist

$$w(N) = \bar{w}^N$$

$$\Leftrightarrow w(N) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N.$$

Ist nun P_1 die thermodynamische Wahrscheinlichkeit für den Zustand 1, dann gilt für die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Zustandes 2

$$P_2 = P_1 \cdot w(N)$$

$$\Leftrightarrow P_2 = P_1 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N.$$

Das thermodynamische Wahrscheinlichkeitsverhältnis W ist dann

$$W = \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N$$

Dieses Verhältnis gibt an, um wie viel der Zustand 1 wahrscheinlicher ist als der Zustand 2.

Das **thermodynamische Wahrscheinlichkeitsverhältnis** ist

$$W = \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^N.$$

Da $V_1/V_2 > 1$

und N immer eine sehr große Zahl ist, z.B. bei n = 1 Mol

$$N \approx 6 \cdot 10^{23}$$

ist $P_1 \gg P_2$

Es ist also äußerst unwahrscheinlich, dass sich das Gas irgendwann von selbst auf ein kleineres Volumen zurückzieht.

Um zu Zahlen vernünftiger Größenordnung zu gelangen, bestimmt man den natürlichen Logarithmus des Wahrscheinlichkeitsverhältnisses:

$$\ln W = N \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

Soll nun die Entropie ein Maß für die Zustandswahrscheinlichkeit darstellen, so muß ein funktionaler Zusammenhang

$$S = f(W)$$

existieren, d.h. ein Zusammenhang mit der Entropiedifferenz zwischen den Zuständen 1 und 2.

Die Änderung der Entropie vom Zustand 1 zum Zustand 2 kann mit Hilfe eines reversiblen Ersatzprozesses berechnet werden, der z.B. isotherm abläuft. Die Entropieänderung ist dann

$$\Delta S = S_1 - S_2 = n R \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

Für n = 1 Mol gilt mit

$$N = N_A = \frac{R}{k}$$

$$\Delta S = k N \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right).$$

Mit $\ln W = N \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$ folgt

$$\Delta S = k \ln (W)$$

Dieser Vergleich zeigt den von L. Boltzmann gefundenen Zusammenhang zwischen Entropieänderung und thermodynamischem Wahrscheinlichkeitsverhältnis

$$\ln W = \frac{1}{k} \Delta S .$$

Für die Entropie selbst gilt

$$S = k \ln W.$$

Der **Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit** ist gegeben durch

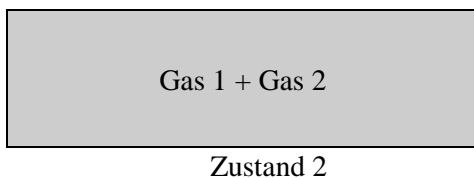
$$\ln W = \frac{1}{k} \Delta S .$$

Die Entropie eines Systems um so höher ist, je größer die Wahrscheinlichkeit ist, mit welcher der Zustand des Systems realisiert werden kann.

Die Entropie eines Systemzustandes ist proportional dem Logarithmus seiner Wahrscheinlichkeit.

Dieser fundamentale Zusammenhang gilt ganz allgemein. Er verknüpft den II. Hauptsatz der Wärmelehre mit der kinetischen Wärmetheorie. Die Aussage, dass ein System nur von dem unwahrscheinlicheren Zustand in den wahrscheinlicheren übergeht, ist gleichbedeutend mit dem Prinzip von der Vermehrung der Entropie.

Um abschließend noch einen weiteren Aspekt der Entropie darzustellen, betrachten wir folgendes Beispiel:



In einem Behälter befinden sich zwei Gase (Zustand 1), die durch eine Trennwand voneinander getrennt sind. Entfernt man die Trennwand, diffundieren die Gase (Zustand 2). Dieser typische irreversible Mischvorgang kann vom Standpunkt der Wahrscheinlichkeitsrechnung so interpretiert werden, dass das System vom unwahrscheinlichen Zustand hoher Ordnung (Zustand 1) in den wahrscheinlicheren Zustand

großer Unordnung (Zustand 2) übergeht, d.h., dass von selbst ablaufende Vorgänge stets von geordneten Zuständen in Richtung größerer Unordnung gehen. Da sie stets mit einem Entropieanstieg verbunden sind, folgt:

Die Entropie ist ein Maß für den **Grad der Unordnung** eines Systems.

