

KAPITEL F

Der zweite Hauptsatz

1. Verschiedene Kreisprozesse

a) Einleitung

Man kann mechanische Arbeit zu 100 % in Wärme umwandeln, ohne daß sich der Zustand des betrachteten Systems ändert. Dies kann z.B. durch Reibung erfolgen, wobei die Reibungswärme in ein Reservoir, etwa fließendes Wasser abgeführt wird. Der umgekehrte Prozeß, bei dem Wärme vollständig in Arbeit umgewandelt wird, ohne daß sich der Zustand des Systems ändert, ist nicht möglich. Zwar kann man durch Wärmezufuhr zu einem Gas und gleichzeitiger isothermer Expansion die Wärme vollständig in Arbeit überführen, wenn man von Reibungsverlusten absieht, aber da das Volumen am Ende größer ist als am Anfang, hat sich der Zustand des Gases geändert. In einem zyklischen Prozeß kann man mit der gleichen Menge eines Mediums fortwährend Wärme, die man einem Reservoir entnimmt, in Arbeit überführen, allerdings ist dies grundsätzlich nicht vollständig möglich, auch nicht, wenn man von Wärmeverlusten durch Reibung absieht. Viele Wärmekraftmaschinen in der Realität wie Verbrennungsmotoren verwenden keine Kreisprozesse. Frisches Gas wird ständig angesaugt, verbrannt und als Abgas ausgestoßen. Trotzdem kann man sie bis zu einem gewissen Grad durch Kreisprozesse modellieren. Die Stoffumwandlung während der Verbrennung ist nicht so wichtig wie die Wärmezufuhr, und man kann daher so tun, als ob die Stoffmenge gleich bleibt, ihr während der Verbrennung Wärme zugeführt wird und die Restwärme während der Auspuffphase an die Außenluft abgegeben wird.

b) Der Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen

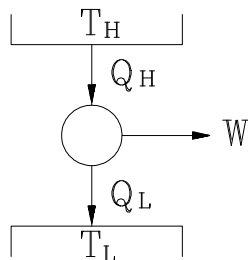


Abb. 231: Schema einer Wärmekraftmaschine

Eine Wärmekraftmaschine arbeitet also immer nach dem in Abb. 231 angedeuteten Schema. Einem Reservoir mit der hohen Temperatur T_H wird Wärme entzogen. Diese wird teilweise in Arbeit W umgewandelt. Der Rest an Wärme wird einem kälteren Reservoir zugeführt. Der Wirkungsgrad ist die geleistete Arbeit geteilt durch die aufgenommene Wärme. Da nach dem ersten Hauptsatz $W = Q_H - Q_L$, erhält man

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

Man erkennt, daß der Wirkungsgrad umso höher wird, je kleiner die Abwärme Q_L ist. Das folgende Kapitel behandelt verschiedene Realisierungen von Wärmekraftmaschinen.

c) Der Ottomotor

Im Zyklus des Ottomotors finden nacheinander sechs Hauptprozesse statt. Vier davon sind mit einer Bewegung des Kolbens verbunden und heißen Takte. Beim realen Zyklus wird zunächst das Gasgemisch in den Zylinder gesaugt, wobei der Innendruck kleiner ist als der Außendruck. Dann wird das Gemisch komprimiert, Temperatur und Druck wachsen. Es gibt Verluste durch Reibung und Wärmeleitung. Das Gas verbrennt. Dabei bleibt das Volumen praktisch konstant. T und p erhöhen sich drastisch. Die Gaszusammensetzung ändert sich stark. Es treten Verluste durch Wärmeleitung auf. Im Arbeitstrakt expandieren die Verbrennungsgase, p und T nehmen ab. Arbeit wird auf den Kolben übertragen. Es gibt Verluste durch Reibung und Wärmeleitung. In der letzten Phase öffnet sich das Ventil, das Gas kann entweichen. Das Volumen bleibt fast konstant. p erniedrigt sich etwa auf den Außendruck. Energie wird abgegeben. Am Schluß wird der Rest der Verbrennungsgase ausgestoßen.

Um die thermodynamischen Prozesse im Ottomotor zu erläutern, ersetzt man den realen Zyklus durch einen idealisierten, den sogenannten Standard-Otto-Zyklus. (Nikolaus August Otto 1832 - 1891). In der Idealisierung trennt man Energielieferant und Arbeitsmedium. Arbeitsmedium ist Luft, die als ideales Gas behandelt wird. Alle Prozesse werden als quasistatisch gedacht. Reibung und Wärmeleitung werden vernachlässigt, d.h. Kompression und Expansion werden als adiabatische Prozesse behandelt. Statt der Verbrennung nimmt man an, die

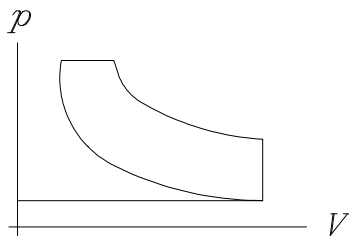


Abb. 232: Der Standard-Otto-Zyklus

Verbrennungswärme wird isochor zugeführt. Statt des Auslasses nimmt man an, Wärme wird isochor abgegeben.

Der Wirkungsgrad ist nach Abschn. b

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

Da für ideales Gas gilt

$$dQ = C_V dT + p dV \text{ ist } Q_H = C_V(T_4 - T_3) = C_V \Delta T_H$$

$$Q_L = C_V(T_5 - T_6) = C_V \Delta T_L \text{ und damit } \eta = 1 - \frac{\Delta T_L}{\Delta T_H}.$$

Das Temperaturverhältnis kann man auf ein Kompressionsverhältnis V_2/V_1 zurückführen, indem man adiabatische Zustandsänderung annimmt.

$$T_6 V_2^{\kappa-1} T_2 V_2^{\kappa-1} = T_3 V_1^{\kappa-1}$$

$$T_5 V_2^{\kappa-1} = T_4 V_1^{\kappa-1}$$

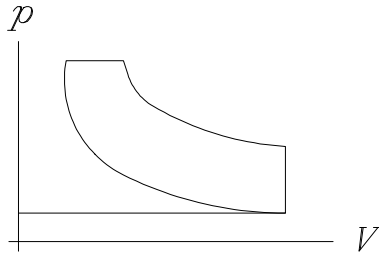


Abb. 233: Diesel Zyklus

Daraus folgt:

$$\frac{\Delta T_L}{\Delta T_H} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}$$

Der Wirkungsgrad wird umso höher, je größer das Kompressionsverhältnis ist. Dies erklärt die Tendenz, Motoren mit hoher Kompression zu entwickeln. Beim Dieselprozeß (Rudolph Diesel 1858 - 1903) wird die Verbrennung durch geeignetes Einspritzen isobar geführt. Im idealisierten Bild ergibt sich daher der in Abb. 232 gezeigte Zyklus im pV-Diagramm.

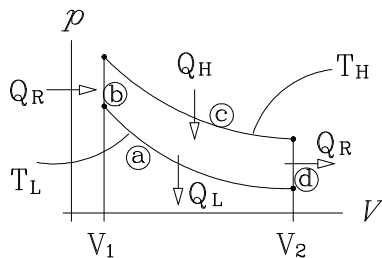


Abb. 234: Der Stirling Zyklus

d) Der Stirlingmotor

Im Stirlingmotor (Robert Stirling 1790 - 1878) strebt man isotherme Kompression und Expansion an. Man arbeitet mit einem abgeschlossenen Gasvolumen, das zwischen einem heißen und einem kalten Reservoir hin- und hergeschoben wird. Wärmezufuhr und -abfuhr erfolgen durch Kontakt des Gases mit den beiden Reservoiren. Das Verschieben und die Volumenänderungen werden durch zwei Kolben bewirkt, die sich mit 90° Phasenverschiebung bewegen. Ein wichtiges Konstruktionselement des Stirlingmotors ist der Regenerator, den man sich als

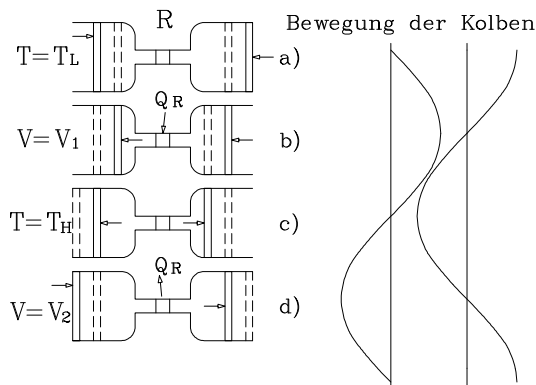


Abb.235: Die einzelnen Takte im Stirlingmotor

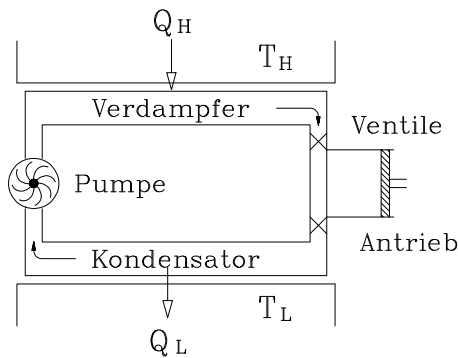


Abb.236: Schema einer Dampfmaschine

poröse Wand vorstellen kann, die nicht mit den Reservoirs in Kontakt ist und deshalb die Wärmemenge, die sie in einem Takt aufnimmt, in einem anderen wieder abgibt, so daß die im Zeitmittel abgegebene Wärme Null ist.

e) Dampfmaschine

Der Referenzzyklus für die Dampfmaschine ist der Rankine-Zyklus (William John Macquorne Rankine 1820 - 1872): Wasser nimmt aus einem heißen Reservoir Wärme Q_H auf, verdampft und treibt damit den Kolben (oder die Turbine). Im Kondensator wird die Wärme an ein kaltes Reservoir abgegeben, wobei der Dampf kondensiert. Das kondensierte Wasser wird in

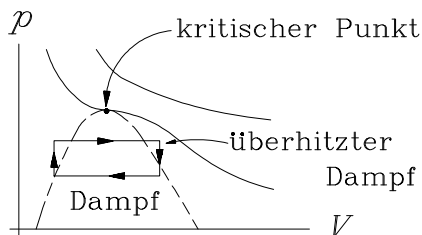


Abb. 237: Pfad des Rankine Zyklus

den Verdampfer gepumpt. Wieder ist es so, daß bei einigen Anordnungen der Dampf in die Außenluft abgestoßen wird und da kondensiert. In diesem Fall spielt also die Außenluft die Rolle des Reservoirs mit der tieferen Temperatur. Die Physik des Kreisprozesses wird dadurch nicht anders.

Im pV-Diagramm wird also ein Bereich durchlaufen, der im Gebiet des Dampfes liegt (s. Zustandsänderungen im van-der-Waals Gas). Bei modernen Maschinen wird der Dampf überhitzt, d.h. über den Punkt völliger Verdampfung hinaus erwärmt. Es geht immer noch das Märchen um, daß Watt die Dampfmaschine erfunden hätte (James Watt 1736 - 1819). Dabei kann man sich durch alte Darstellungen davon überzeugen, daß schon bevor Watt geboren war, Dampfmaschinen mit erheblicher Leistung gebaut wurden, z.B. von Papin und von Newcomen. In der Newcomen-Maschine wurde Wasser in einem Zylinder zum Verdampfen gebracht und dann kaltes Wasser in den Dampf gespritzt. Dadurch kondensierte der Dampf und der entstehende Unterdruck führte dazu, daß der Kolben bewegt wurde. Der Nachteil bestand darin, daß der Wirkungsgrad sehr gering war, weil während des Zyklus nicht nur der Dampf, sondern auch das im Zylinder enthaltene Wasser abgekühlt und wieder erhitzt werden mußte. Watt hat den Wirkungsgrad der Dampfmaschine verbessert und ihr dadurch zum Durchbruch verholfen.

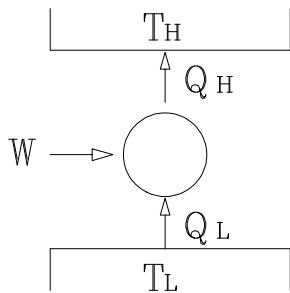


Abb.238: Kühlmaschine

f) Kühlmaschine

Läßt man ein Gas den Zyklus in umgekehrter Richtung durchlaufen, so entsteht eine Kühlmaschine. Jetzt muß von außen Arbeit hereingesteckt werden, Wärmemenge wird dem kälteren Reservoir entnommen und ein größerer Betrag an Wärme wird einem heißeren Reservoir zugeführt (s. Abb. 238)

Der Wirkungsgrad ist jetzt

$$\eta = \frac{Q_L}{W},$$

wobei nach dem ersten Hauptsatz $W = Q_H - Q_L$ ist. Beim Stirlingmotor genügt eine umgekehrte Drehrichtung. Bei der Dampfmaschine muß die Pumpe durch ein Reduzierventil ersetzt und die Steuerung der Hauptventile geändert werden.

g) Andere Kreisprozesse

Es gibt eine ganze Reihe anderer Kreisprozesse, die man wenigstens im Prinzip zur Arbeitsleistung oder in umgekehrter Richtung zur Kühlung ausnutzen kann. In der Vorlesung wurde ein Kreisprozeß demonstriert, in dem man durch Erwärmung über den Curiepunkt hinaus eine Entmagnetisierung erreicht, durch Abkühlung eine Magnetisierung. Durch die Kontraktion von Gummi bei Erwärmung wird in einem Rad mit Gummispeichen eine Unwucht und damit ein Drehen erzeugt. Ein spezieller Draht zieht sich in heißem Wasser zusammen und übt damit ein Drehmoment auf ein Rad aus. Einfache Dampfmaschinen stellen die Nickente und die kerzengeheizte Weihnachtskugel dar.

2. Formulierungen des 2. Hauptsatzes

a) Kelvin-Planck Formulierung (Max Planck 1858 - 1947)

Alle im vorigen Abschnitt besprochenen Wärmekraftmaschinen haben gemeinsam, daß Wärme einem heißen Reservoir entnommen, teilweise in Arbeit umgewandelt wird und der Rest an ein kälteres Reservoir abgegeben wird. Die Erfahrung zeigt, daß man keine Maschine damit antreiben kann, daß man nichts macht, als ein Reservoir abzukühlen und die gewonnene Wärme in Arbeit umzusetzen. Wäre dies möglich, wären wir auf lange Zeit hinaus aller Energiesorgen enthoben. Diese Aussage ist der Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre. Eine Maschine, die den oben geschilderten Prozeß zuwege bringt, nennt man Perpetuum mobile zweiter Art.

Während also der 1. Hauptsatz ein Perpetuum mobile 1. Art, d.h. eine Maschine, die Energie erzeugt, verbietet, verbietet der 2. Hauptsatz ein Perpetuum mobile 2. Art. Wunderphysiker schließen daher messerscharf, da eine endliche Anzahl von Erfahrungstatsachen keinen Beweis erbringen, man könnte mit Schläue den 2. Hauptsatz widerlegen. Die mikroskopische Betrachtung gibt allerdings eine tiefere Einsicht in die Gründe des 2. Hauptsatzes, der

demjenigen, der die Argumentation versteht, die letzte Hoffnung auf ein Perpetuum mobile 2. Art nehmen sollte. Wir nehmen also als Grundgesetz an:

Es gibt keinen Prozeß, der nur bewirkt, daß einem Körper Wärme entnommen und ganz in Arbeit umgewandelt wird.

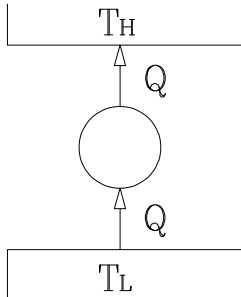


Abb. 239: Kann man kühlen, ohne Arbeit zu verrichten?

b) Die Clausius Formulierung des 2. Hauptsatzes (Rudolf Clausius 1822 - 1888)

Es gibt verschiedene Formulierungen des 2. Hauptsatzes, die äquivalent sind. Wir besprechen die Clausius Formulierung und zeigen, daß sie mit der Kelvin-Planck Formulierung identisch ist. Nach Clausius gilt:

Es gibt keinen Prozeß, der nur bewirkt, daß einem Körper Wärme entzogen und ganz an einen Körper höherer Temperatur übertragen wird.

Diese Formulierung besagt unter anderem, daß es nicht möglich ist, einen Kühltank zu bauen, der kühlt, ohne daß man Energie reinsteckt. Das Wörtchen "nur" in den beiden Formulierungen des 2. Hauptsatzes ist dabei sehr wichtig. Natürlich ist es möglich zu kühlen, ohne eine Arbeitsleistung an einem System vorzunehmen, z.B. durch Verdunstung einer Flüssig-

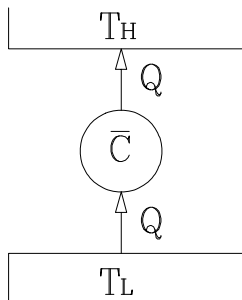


Abb. 240: Eine Maschine, die der Aussage von Clausius widerspricht

keit, aber hierdurch werden noch andere Veränderungen in der Welt vorgenommen, als daß Wärme in ein heißeres Reservoir abgegeben wird, nämlich die Kühlflüssigkeit wird weniger. Um andere Veränderungen der Außenwelt zu vermeiden, muß man in dem betrachteten Prozeß das Arbeitsmedium in den ursprünglichen Zustand zurückbringen, d.h. einem Kreisprozeß unterwerfen.

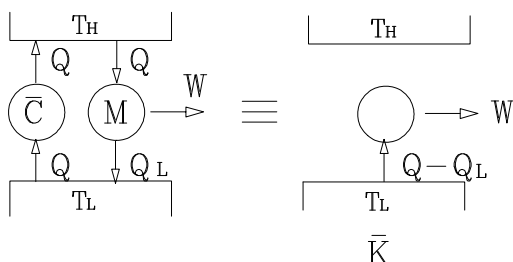


Abb. 241: Eine Verbundmaschine, die Kelvin-Planck verbietet

c) Äquivalenz der Kelvin-Planck und der Clausius Formulierung des 2. Hauptsatzes

Um die Äquivalenz beider Aussagen zu zeigen, nehmen wir einmal an, es gäbe eine Maschi-

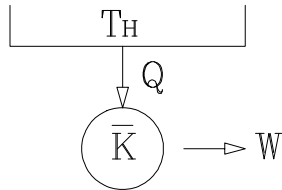


Abb. 242: Eine Antikelvin Maschine



ne, die der Aussage von Clausius (C) widerspricht. Dann kann man diese Maschine (\bar{C}) mit einer erlaubten Wärmekraftmaschine zusammenschließen, die genau die Wärmemenge Q bei der höheren Temperatur benötigt.

Man füttert Q , das \bar{C} an das heißere Reservoir abgeben möchte in die zweite Maschine. Diese liefert dafür Arbeit und gibt die Abwärme Q_L an das kältere Reservoir ab. Die Verbundmaschine ist aber gerade eine von dem Typ, die die Kelvin-Planck Formulierung verbietet (\bar{K}).

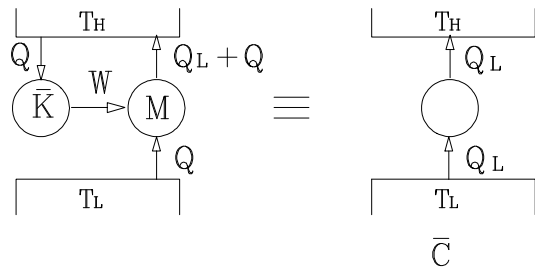


Abb. 243: Es ergibt sich eine Anticlausius Maschine

Damit ist gezeigt, daß aus \bar{C} \bar{K} folgt.

Nimmt man andererseits an, es gäbe eine Maschine \bar{K} , die der Kelvin Planck-Aussage widerspricht (Abb. 242), so kann man diese mit einem erlaubten Kühlaggregat zusammenschließen, das die Arbeit aus \bar{K} ausnutzt, um die Wärme Q_L dem kühleren Reservoir zu entnehmen und dafür $Q_L + Q$ an das heißere zu übertragen. Diese Verbundmaschine ist eine, die der

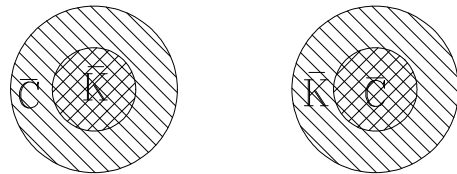


Abb. 244: Zur Logik der Schlußfolgerung

Clausius Formulierung widerspricht. Aus \bar{K} folgt also auch \bar{C} . Wenn aus $\bar{C} \rightarrow \bar{K}$ und aus $\bar{K} \rightarrow \bar{C}$, sind K und C identisch.

Notfalls macht man sich das an Eulerdiagrammen klar. Man zeichnet alle Situationen, in denen \bar{K} gilt, als geschlossene Menge in die Ebene. Die Aussage $\bar{K} \rightarrow \bar{C}$ besagt dann, daß die Menge K in C enthalten ist (Abb. 244). Umgekehrt ist aber nach der zweiten Aussage auch

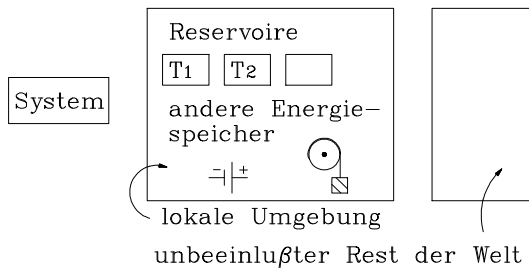


Abb. 245: Bei einem reserviblen Prozeß darf sich auch in der lokalen Umgebung nichts ändern, wenn der alte Zustand des Systems wieder hergestellt wird

\bar{C} in \bar{K} vollständig enthalten. Dies ist nur möglich, wenn beide Mengen und damit auch ihre Komplementärmenge identisch sind.

3. Reversibilität

a) Was ist ein reversibler Prozeß?

Unter einem reversiblen Prozeß verstehen wir eine Zustandsänderung, die so geführt wird, daß man den Ausgangszustand wieder herstellen kann, ohne Veränderungen zu hinterlassen. Gemeint sind nicht beliebige Kreisprozesse. Bei diesen wird zwar der Anfangszustand des Systems wieder erreicht, aber im allgemeinen hat ein Wärmeaustausch mit Reservoiren stattgefunden und Arbeit ist geleistet oder aufgenommen worden.

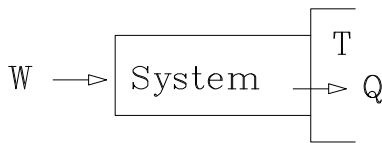


Abb. 246: Reibung im Kontakt mit einem Reservoir

Um diese Tatbestände besser beschreiben zu können, teilen wir die Welt auf in das System, das z.B. das Arbeitsgas sein kann, die lokale Umgebung des Systems, d.h. der Teil der Welt, mit der das System wechselwirkt, indem es Wärme oder andere Energieformen austauscht, z.B. Reservoirs, Gewichte, die gehoben oder gesenkt werden, elektrische Generatoren usw. und die übrige Welt, die nicht von dem System beeinflusst wird. Damit definieren wir einen reversiblen Prozeß:

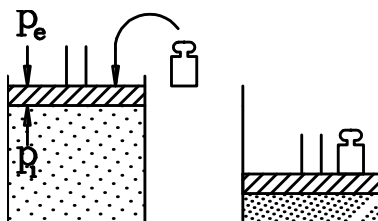


Abb.247: Dieser Prozeß ist irreversibel

Ein reversibler Prozeß ist so geführt, daß das System und seine lokale Umgebung in den Anfangszustand zurückgebracht werden können, ohne im Rest der Welt eine Änderung zu hinterlassen.

b) Beispiele für irreversible Prozesse

Einen Reibungsprozeß können wir uns vorstellen als ein System, in dem Arbeit in Wärme umgesetzt wird. Die Wärme wird entweder in ein Reservoir überführt, z.B. in das Kühlwasser, oder bleibt in dem geriebenen Körper. In beiden Fällen müßte man, um den Anfangszu-

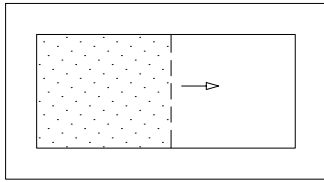


Abb. 248: Der Gay-Lussac-Prozeß ist irreversibel

stand wieder herzustellen, Wärme einem Körper entnehmen und diese ganz in Arbeit umsetzen, im Widerspruch zum 2. Hauptsatz.

Ebenso wird bei einem stromdurchflossenen Widerstand oder einer inelastischen Verformung mechanische Arbeit in Wärmeenergie überführt, die man nach dem 2. Hauptsatz nicht wieder in Arbeit verwandeln kann. Die Kompression eines Gases durch eine endliche Druckdifferenz ist ebenfalls irreversibel: Das Gewicht, das man auf den Kolben in einem Zylinder legt, um das in ihm enthaltene Gas zu komprimieren, bekommt man nicht wieder in die Ausgangsposition, ohne Arbeit aus der Umgebung aufzunehmen. Bei all den hier beschriebenen Prozessen

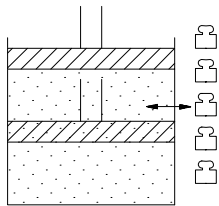


Abb. 249: Wie man eine Kompression reversibel führen kann

wird Arbeit in Wärme überführt.

Eine andere Klasse von irreversiblen Prozessen sind Ausströmvorgänge. Weder der Gay-Lussac-Prozeß noch der Joule-Thomson-Prozeß lassen sich, ohne Veränderungen in der lokalen Umgebung zu hinterlassen, rückgängig machen. Hier wird Strömungsenergie dissipiert. Jede Anordnung, bei der Wärme zwischen zwei Körpern mit endlicher Temperaturdifferenz geleitet wird, sind irreversibel.

Im Grunde sind alle auf der Welt vorkommenden Prozesse irreversibel, da sie irgendwie mit Energiedissipation verbunden sind. Man kann allerdings, indem man von gewissen Vorgängen wie Reibung absieht, idealisierte Prozesse betrachten, die reversibel sind.

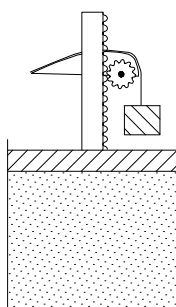


Abb. 250: Eine Maschine zur reversiblen Kompression eines Gases

Z.B. kann man die Kompression eines Gases reversibel führen, wenn man statt ein Gewicht in der Höhe h aufzulegen, nacheinander Teilgewichte auflegt, die in geeigneten Höhen angeordnet sind, so daß man sie nur seitlich zu verschieben braucht, um sie auf den Kolben oder von ihm herunter zu bringen. Bei Gewichten mit endlicher Masse Δm bleibt ein Gewicht, das nicht in die ursprüngliche Lage gebracht werden kann, übrig. Im Grenzübergang $\Delta m \rightarrow 0$ verschwindet dieser kleine Fehler. Eine kontinuierliche reversible Kompression ist mit der Anordnung von Abb. 250 möglich, wenn der Exzenter so konstruiert ist, daß in jeder Stellung des Kolbens Kräftegleichgewicht herrscht.

Natürlich muß außerdem Reibung vernachlässigbar sein. In ähnlicher Weise kann man im Prinzip Wärmeaustausch reversibel gestalten, wenn das austauschende Reservoir praktisch

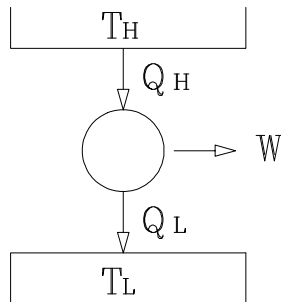


Abb. 251: Schema der Carnot Maschine

die gleiche Temperatur hat wie das System.

Damit ein Prozeß reversibel ist, müssen also folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- α) Er muß quasistatisch verlaufen.
- β) Reibung, Viskosität und Turbulenz dürfen keine Rolle spielen.
- γ) Temperatur- und Druckdifferenzen müssen infinitesimal klein sein.

In praktischen Fällen muß man immer, um einen Körper zu komprimieren, eine Druckdifferenz, und um Wärmeübergänge zu erzwingen, eine Temperaturdifferenz haben. Die Voraussetzung γ) stellt nur sicher, daß im Grenzübergang $\Delta T \rightarrow 0$ oder $\Delta p \rightarrow 0$ der Fehler vernachlässigbar klein wird.

c) Der Carnot Zyklus (Sadi Carnot 1796 - 1832)

Die Carnotmaschine ist eine Wärmekraftmaschine, die zwischen zwei Reservoiren mit endlicher Temperaturdifferenz arbeitet und reversibel geführt wird. Dadurch zeichnet sie sich vor allen anderen Wärmekraftmaschinen aus und erlaubt es, Aussagen über die minimale Wärmemenge Q_L , die bei einer Wärmekraftmaschine an ein kälteres Reservoir abgegeben werden muß, zu machen und damit den maximalen Wirkungsgrad anzugeben. Auch können grundsätzliche Fragen geklärt werden, z.B. wie das Arbeitsmedium einget. Im Carnot-Zyklus durchläuft ein System folgende Phasen:

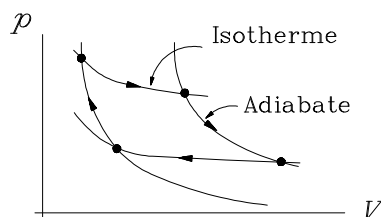


Abb. 252: Carnot Zyklus in einem Gas

- α) Das System steht in Kontakt mit dem kühleren Reservoir und erreicht Gleichgewicht mit der Temperatur T_L .
- β) Das System wird von dem Reservoir getrennt und vollständig isoliert. Man nimmt eine reversible adiabatische Zustandsänderung vor, bei der das System seine Temperatur auf T_H erhöht.

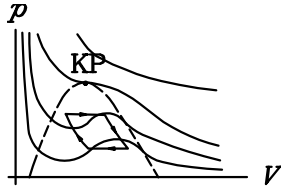


Abb. 253: Carnot Prozeß mit Dampf

- γ) Das System wird mit dem heißeren Reservoir in Kontakt gebracht und nimmt in einem isothermen Prozeß die Wärme Q_H auf.
- δ) Das System wird wieder isoliert und adiabatisch auf T_L abgekühlt.
- ε) Nach Kontakt mit dem kühleren Reservoir wird die Wärme Q_L in einem isothermen Prozeß abgegeben.

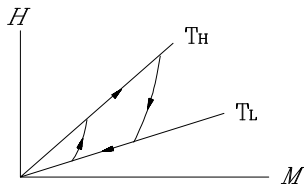


Abb. 254: Carnot Prozeß mit einer paramagnetischen Substanz

Es wechselt also immer ein adiabatischer und ein isothermer Prozeß miteinander ab. Bei den isothermen Prozessen steht das System jeweils mit einem der Reservoirs in Verbindung.

Man kann eine ganze Reihe von Medien angeben, mit denen man einen solchen Carnot-Zyklus durchlaufen kann.

Am häufigsten betrachtet wird der Carnot-Zyklus eines Gases. Als adiabatische Prozesse hat man adiabatische Kompression, wobei die Temperatur erhöht wird und adiabatische Expansion, als isotherme Prozesse isotherme Kompression und Expansion (Abb. 252). Wir behandeln den Sonderfall eines idealen Gases.

Gleichartige Prozesse könnte man auch mit gesättigtem Dampf durchführen. Ein technisch ebenfalls wichtiger Prozeß ist der Carnotzyklus mit einer paramagnetischen Substanz. Hier benutzt man isotherme und adiabatische Magnetisierung, bzw. Entmagnetisierung (Abb. 254).

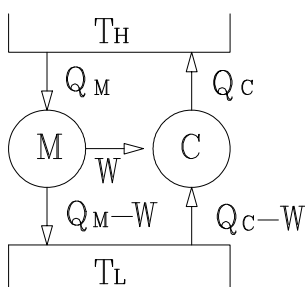


Abb. 255: Die Zusammenschaltung von Carnot Maschinen

Das maßgebliche Gesetz ist das Weißsche Gesetz

$$M = \frac{a}{T-b}H$$

bzw. der Sonderfall $b = 0$, das Curiesche Gesetz. M ist die Magnetisierung, d.h. das magnetische Dipolmoment pro Volumen und H die Feldstärke, die proportional zum Strom ist, der das Magnetfeld erzeugt. Da alle Vorgänge in einer Carnotmaschine reversibel sind, können alle Carnotmaschinen mit umgekehrtem Umlaufsinn als Kühlmaschinen betrieben werden, wobei Q_H , Q_L und W den gleichen Betrag wie bei dem Betrieb als Wärmekraftmaschine, aber umgekehrtes Vorzeichen haben.

d) Satz von Carnot

Die Bedeutung der Carnot-Maschine besteht darin, daß sie von allen möglichen Maschinen, die zwischen zwei Wärmereservoirien arbeiten, den größten Wirkungsgrad besitzt. Dies ist der Inhalt des Satzes von Carnot. Man beweist diesen Satz, indem man annimmt, es gäbe eine Maschine M , die einen größeren Wirkungsgrad η_M hat als die Carnotmaschine

$$\eta_M > \eta_C$$

Wir nehmen eine Carnot-Maschine C , die als Kühlmaschine betrieben wird, und die gerade die Arbeit aufnimmt, die die Maschine M abgibt

$$W_C = W_M = W$$

Wir koppeln beide Maschinen zu einer Verbundmaschine, die jetzt ohne Arbeit aufzunehmen,

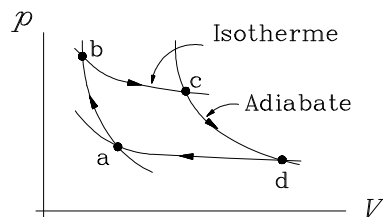


Abb. 256: Der Wirkungsgrad wird mit einem idealen Gas als Medium ausgerechnet

läuft. Wenn die aufgenommenen Wärmemengen Q_C und Q_M sind, ist nach Voraussetzung

$$\frac{W}{Q_M} > \frac{W}{Q_C} \text{ d. h. } Q_C > Q_M$$

Dem kälteren Reservoir wird die Wärme $Q_C - Q_M > 0$ entnommen, dem heißeren Reservoir die gleiche Wärmemenge zugeführt. Damit ist die Verbundmaschine eine, die dem 2. Hauptsatz in der Clausius-Formulierung widerspricht. Die Carnotmaschine hat also den größten Wirkungsgrad von allen möglichen Maschinen, die zwischen T_H und T_L arbeiten. Der Wirkungsgrad hängt nur von den beiden Temperaturen ab und ist damit unabhängig vom Medium.

Zunächst verblüfft es zu erfahren, daß einem so speziellen Prozeß wie dem Carnot-Prozeß eine derart universelle Bedeutung zukommt. Der Grund ist der, daß er zwischen zwei Reservoirien mit endlicher Temperaturdifferenz läuft und reversibel geführt werden kann. Im Prinzip könnte man irgendeinen reversiblen Kreisprozeß nehmen. Der oben spezifizierte Zyklus gibt eine Realisierungsmöglichkeit an.

e) Der Wirkungsgrad der Carnotmaschine

Um den Wirkungsgrad der Carnotmaschine zu berechnen, ist es wegen des Satzes von Carnot gleichgültig, welches Arbeitsmedium man verwendet. Wir benutzen daher der Einfachheit halber ein ideales Gas, für das der 1. Hauptsatz die Form hat

$$\delta Q = C_v dT + p dV$$

$$p = \frac{\nu RT}{V}$$

$$\delta Q = C_v dT + \left(\frac{\nu RT}{V} \right) dV$$

Da $\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$, benötigen wir die Wärmemengen, die während der isothermen Prozesse ausgetauscht werden.

$$Q = \nu RT \int_A^E \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_E}{V_A}$$

(Die Indizes E und A stehen für Ende und Anfang.)

Die abgegebene Wärme kommt mit dem ersten Hauptsatz als negative Größe heraus. Da wir in unserer Betrachtung die an T_L abgegebene Wärme als positiv ansehen, fügen wir ein negatives Vorzeichen hinzu

$$Q_H = \nu RT_H \ln \left(\frac{V_c}{V_b} \right)$$

$$Q_L = -\nu RT_L \ln \left(\frac{V_a}{V_d} \right)$$

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L \ln \left(\frac{V_d}{V_a} \right)}{T_H \ln \left(\frac{V_c}{V_b} \right)} \quad (1)$$

Die Volumenverhältnisse ergeben sich aus einer Betrachtung der adiabatischen Prozesse.

Mit $\delta Q = 0$ erhält man aus dem 1. Hauptsatz

$$-C_v dT = nRT \frac{dV}{V}$$

$$-\frac{C_v}{nR} \int_A^E \frac{dT}{T} = \int_A^E \frac{dV}{V}$$

$$-\frac{C_v}{nR} \ln \frac{T_E}{T_A} = \ln \frac{V_E}{V_A}$$

Bei dem Übergang c nach d:

$$-\frac{C_v}{nR} \ln \frac{T_H}{T_L} = \ln \frac{V_b}{V_a}$$

$$-\frac{C_v}{nR} \ln \frac{T_L}{T_H} = \ln \frac{V_d}{V_c}$$

Durch Gleichsetzen der linken Seiten mit $\ln x = -\ln 1/x$

$$\ln \frac{V_d}{V_c} = -\ln \frac{V_b}{V_a}$$

$$\ln V_d - \ln V_c = \ln V_a - \ln V_b$$

$$\ln \frac{V_d}{V_a} = \ln \frac{V_c}{V_b}$$

erhält man mit Gleichung (1)

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Je näher das kühlere Reservoir an den absoluten Nullpunkt rückt, desto größer wird der Wirkungsgrad. Bei sehr tiefen Temperaturen hört die Gültigkeit dieser klassischen Betrachtung auf.

Wenn man fragt, was für die Energiegewinnung mehr wert ist, $+100^\circ\text{C}$ oder -100°C , so stellt man fest

$$\eta^+ = 1 - \frac{273}{373} \approx 0,27$$

$$\eta^- = 1 - \frac{173}{273} \approx 0,37$$

Von dieser Sicht her ist das kühlere Reservoir mehr wert. Je größer das Temperaturverhältnis, desto größer der Wirkungsgrad. Dies erklärt das Bestreben von Kraftwerksbauern, möglichst hohe Temperaturen zu erzeugen. Es gibt sozusagen wertvollere Wärme bei hoher Temperatur und weniger wertvolle Wärme bei niedriger Temperatur (genauer Umgebungstemperatur). Für Heizwerke kann diese noch für manche Verbraucher wertvoll sein.

Die Redeweise von Energieverschwendung erhält durch den 2. Hauptsatz einen gewissen Sinn. Nach dem 1. Hauptsatz bleibt Energie ja erhalten, kann somit nicht verschwendet werden. Nach dem 2. Hauptsatz gibt es für Wärmekraftmaschinen wertvollere und weniger wertvolle Energie. Energieverschwendung ist dann die Überführung von wertvoller in weniger wertvolle Energie.

f) Die Kelvin Temperaturskala

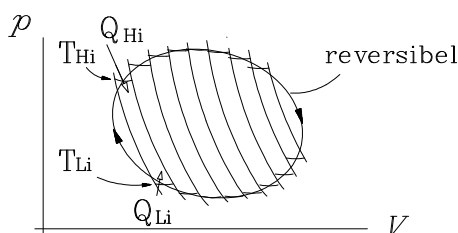


Abb.257: Änderung der Entropie in einem beliebigen reversiblen Kreisprozeß

Der Wirkungsgrad einer Carnotmaschine gestattet es, eine Temperaturskala unabhängig von der idealen Gastemperatur zu definieren. Man baut eine Carnotmaschine und bestimmt Q_H und Q_L und definiert als Kelvintemperatur $\frac{T_H}{T_L} = \frac{Q_H}{Q_L}$.

Nach unserer Betrachtung ist klar, daß die Kelvintemperatur identisch mit der idealen Gastemperatur ist.

4. Entropie

Im folgenden wird eine neue Zustandsfunktion eingeführt, die Entropie. Die Entropie ist eng mit der Reversibilität verknüpft. Irreversible Prozesse führen zu einer Erhöhung der Entropie. Die Entropiefunktion gibt z.B. eine Möglichkeit aus den Zustandsgrößen vor und nach einem Prozeß zu entscheiden, ob der Prozeß reversibel oder irreversibel ist.

a) Satz von Clausius

Der Satz von Clausius bezieht sich auf einen reversiblen Kreisprozeß, bei dem über dem gesamten Weg Wärme mit Reservoiren unterschiedlicher Temperatur ausgetauscht wird. Die Bilanz von aufgenommener zu abgegebener Wärme führt zu einer Nettoaufnahme Q durch das System und einer Arbeitsleistung W . Der ursprüngliche Kreisprozeß wird durch eine Serie aneinandergrenzender Carnot-Zyklen ersetzt, die wir uns erzeugt denken durch einen Verbund sehr vieler Carnot-Maschinen, die die Wärme Q_{Hi} von einem heißen Reservoir der Temperatur T_{Hi} entnehmen und Q_{Li} einem entsprechenden, kühleren abgeben. Die bei den Zustandsänderungen entlang der Grenzlinien zwischen zwei Zyklen geleisteten Arbeiten W_i werden so weit wie möglich in den Verbund wieder eingespeist. Die Nettoarbeitsleistung des Verbundes ist gleich der des ursprünglichen Kreisprozesses.

$$W = \sum W_i$$

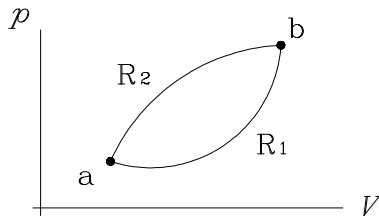


Abb.257: Die Entropie ist vom Weg unabhängig

Die gesamte vom System aufgenommene Wärme ist

$$Q = \sum Q_{Hi} + \sum Q_{Li}$$

Wir rechnen jetzt mit algebraischen Größen Q , die negativ sind, wenn das System Wärme abgibt.

Nach Carnot gilt für einen Teilprozeß

$$\frac{|Q_{Hi}|}{|Q_{Li}|} = \frac{T_{Hi}}{T_{Li}}, \quad \frac{Q_{Hi}}{T_{Hi}} + \frac{Q_{Li}}{T_{Li}} = 0$$

Für den gesamten Kreis

$$\sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

Im Grenzübergang $\Delta Q \rightarrow 0$ erhält man den Satz von Clausius:

In einem reversiblen Kreisprozeß gilt

$$\oint_{Rev} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

b) Definition der Entropie

Die Situation ist ähnlich wie bei Potentialfeldern in der Mechanik. Dort schließt man aus dem Verschwinden der Arbeit auf einem geschlossenen Weg auf die Unabhängigkeit der Arbeit, die man aufwenden muß, um einen Körper von a nach b zu verschieben, von der Form des Weges und definiert die potentielle Energie. Auch hier ist wegen

$$\oint_{Rev} \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad \int_{aR_1}^b \frac{\delta Q}{T} = \int_{aR_2}^b \frac{\delta Q}{T}$$

und man definiert

$$S = \int_{aRev}^b \frac{\delta Q}{T}$$

S ist die Entropie. Zur Berechnung von S muß man eine reversible Zustandsänderung betrachten. S ist dann wie die potentielle Energie vom Anfangspunkt abhängig oder nur bis auf eine Konstante bestimmt. S ist dann unabhängig vom Weg und damit eine Zustandsfunktion.

Es gibt verschiedene Darstellungen, abhängig davon, welche Zustandsgrößen als unabhängige Variable betrachtet werden, z.B. S(T, V), S(T, p). S ist ähnlich wie m, V, U eine extensive Größe, d.h. wenn man von zwei Systemen die Entropien kennt, ergibt sich für die Entropie des Gesamtsystems, das aus den beiden Teilsystemen gebildet wird, die Summe.

c) Entropie eines idealen Gases

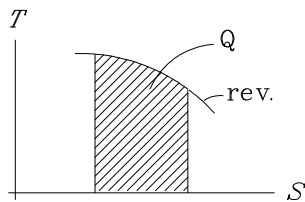


Abb. 259: Wärme im TS Diagramm

Die Entropie berechnen wir, indem wir δQ nach dem ersten Hauptsatz ausdrücken.

$$\begin{aligned} \delta Q &= C_v dT + p dV \\ &= C_v dT + nRT dV/V \end{aligned}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

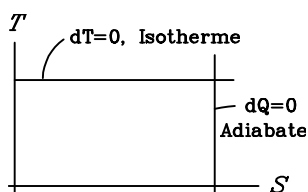


Abb. 260: Isothermen und Adiabaten im TS Diagramm

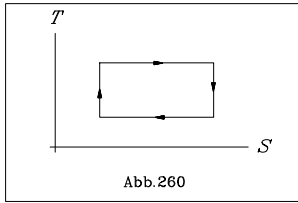


Abb.261: Carnot Prozeß im TS-Diagramm

Wir erhöhen T und V quasistatisch von einem Anfangswert T_A, V_A auf einen Endwert. Die Integration führt zu

$$S(T, V) = C_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

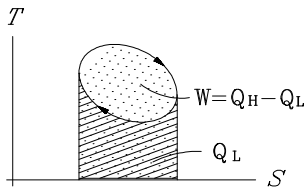


Abb. 262: Wirkungsgrad im TS-Diagramm

Um $S(T, p)$ zu berechnen, schreiben wir den 1. Hauptsatz auf die Variable p um:

$$\delta Q = C_p dT - V dp$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}$$

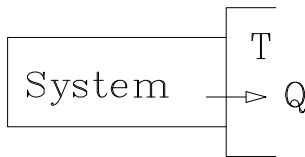


Abb. 263: Entropieänderung bei Wärmeaustausch mit einem Reservoir

und für $C_p = \text{const}$ ergibt sich

$$S(T, p) = C_p \ln T + nR \ln p + S_0$$

d) TS-Diagramme

Oft ist es nützlich, Zustandsänderungen statt in der pV -Ebene in der TS -Ebene darzustellen. Von dieser Möglichkeit wird in der Technik häufig Gebrauch gemacht.

Da $\delta Q = T dS$, ist die Fläche unter der Kurve, die eine reversible Zustandsänderung beschreibt, gleich der bei dem Prozeß ausgetauschten Wärme. Eine Gerade parallel zur S -Achse entspricht, da auf ihr $dT = 0$ gilt, einer Isothermen, eine Parallele zur T -Achse wegen $dS = \frac{dQ}{T}$ und $dQ = 0$ einer Adiabaten. Ein Carnot-Zyklus umschreibt also in der TS -Ebene ein Rechteck. Im TS -Diagramm kann man den Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine sofort ablesen. Da der Wirkungsgrad $\eta = W/Q_H$ ist und $W = Q_H - Q_L$, ergibt sich η aus dem Verhältnis der umlaufenen Fläche zu der Gesamtfläche unter der Kurve.



Abb. 264: Entropieänderung bei Reibung

e) Beispiele für Entropieänderungen

Um ein Gefühl dafür zu bekommen, wie sich Entropieinhalte ändern, werden im folgenden verschiedene einfache Prozesse betrachtet.

α) Wärmeaustausch mit Reservoiren

Ein System gebe die Wärmemenge Q bei verschwindender Temperaturdifferenz an ein Reservoir ab. Im folgenden wird die Zunahme der Entropie in den verschiedenen Teilen der Welt betrachtet.

Reservoir:
$$\Delta S_R = \frac{Q}{T}$$

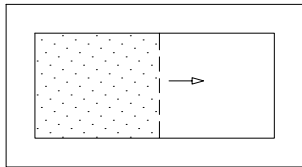


Abb. 265: Entropieänderung bei freier Expansion

System:
$$\Delta S_S = -\frac{Q}{T}$$

Welt:
$$\Delta S_W = 0$$

Die Gesamtentropie ändert sich also nicht. Dieses Verhalten ist typisch für reversible Prozesse.

β) Reibung

Wenn die Reibungswärme an ein Reservoir übertragen wird, kann man S aus der Definition sofort berechnen, da $T = \text{const.}$

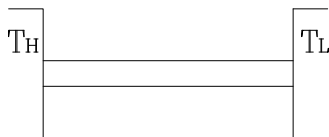


Abb. 266: Entropieänderung bei Wärmeleitung

Aufnahme an Entropie:

Reservoir:
$$\Delta S = \frac{W}{T}$$

Die Arbeit wird sofort in Wärme Q umgewandelt. Das System nimmt Q auf und gibt Q ab, daher $\Delta Q_S = 0$

System: $\Delta S_S = 0$.

Welt: $\Delta S_W = \frac{W}{T} > 0$

Da es sich um einen irreversiblen Prozeß handelt, nimmt die Gesamtentropie zu.

γ) Freie Expansion

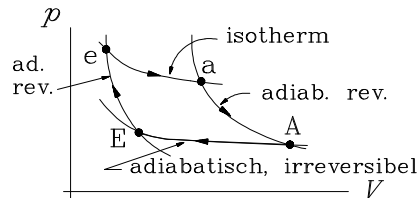


Abb.267: Warum die Entropie im allgemeinen zunimmt

Das System soll thermisch isoliert sein, daher wird keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht und die Entropie der Umgebung ändert sich nicht. Betrachten wir als Medium ein ideales Gas, so ist $dU = 0$ und $\delta Q = pdV = \frac{nRT}{V}dV$. Die Entropieänderung ist

$$\Delta S_S = \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V} = nRm \frac{V_E}{V_A} > 0$$

Insgesamt nimmt die Entropie der Welt zu.

δ) Wärmeleitung

$$T_H : \Delta S_H = -\frac{Q}{T_H}$$

$$T_L : \Delta S_L = \frac{Q}{T_L}$$

Die Entropieänderung in der Welt ist

$$\Delta S_W = \Delta S_L - \Delta S_H = Q \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right) > 0$$

Wärmeleitung ist ein irreversibler Prozeß, die Gesamtentropie nimmt zu.

f) Entropieprinzip

Bei irreversiblen Prozessen nimmt die Entropie der Welt zu. Für den Beweis betrachten wir nur einen adiabatischen, irreversiblen Prozeß (Abb. 267 A→E). Wir nehmen an, es gäbe einen solchen, bei dem $S_A > S_E$ ist. Dann können wir ihn wie in Abb. 267 zu einem Kreisprozeß ergänzen. Dabei sind Ee und aA reversible adiabatische Prozesse. Da bei ihnen wegen $\Delta Q = 0$ auch $\Delta S = 0$ ist, gilt $S_A = S_a$ und $S_E = S_e$ und damit nach Voraussetzung $S_a > S_e$. Das

heißt aber, beim Übergang des Systems von e nach a ist die Entropieänderung des Systems positiv und wegen $\Delta S = \Delta Q/T$ nimmt das System Wärme auf. Da der Kreisprozess auf allen anderen Teilstrecken adiabatisch verläuft, leistet er eine gewisse Arbeit und entnimmt die entsprechende Wärmemenge aus einem Reservoir, nämlich dem, mit dem er auf dem Weg von e nach a in Kontakt steht, gibt aber keine Wärme ab. Dies widerspricht dem 2. Hauptsatz.

g) Nicht ausnutzbare Energie

Wir leben in einer Welt, in der uns zur Aufnahme der Abwärme Reservoirs mit "Normaltemperatur" zur Verfügung stehen. Kühlere Reservoirs wären zur Hebung des Wirkungsgrades wünschenswert. Ihre Herstellung erfordert allerdings zusätzliche Energie und lohnt sich daher nicht. Wir gehen daher davon aus, daß das kälteste Reservoir eine Temperatur T_0 besitzt. Der Wirkungsgrad einer Carnotmaschine ist dann

$$\eta_c = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_0}{T}$$

und die maximal gewinnbare Arbeit

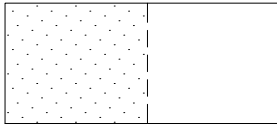


Abb. 268: Bei der freien Expansion nimmt die Wahrscheinlichkeit des Zustandes zu

$$W_{\max} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)$$

Wenn jetzt durch irgendeinen Vorgang Wärme bei höherer Temperatur T_H auf eine tiefere Temperatur T_L übergegangen ist, so wird die maximal aus Q gewinnbare Arbeit kleiner.

Anfangs war sie
$$W_{\max A} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right)$$

am Ende
$$W_{\max E} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_L} \right)$$

Es geht also ein Betrag

$$W_{\max A} - W_{\max E} = \Delta W_{\max} = Q \left(\frac{T_0}{T_L} - \frac{T_0}{T_H} \right)$$

$$= T_0 \left(\frac{Q}{T_L} - \frac{Q}{T_H} \right) = T_0 \Delta S$$

verloren. Die Entropiezunahme der Welt ist also ein Maß für die Energie, die für eine Weiterverwertung verlorengegangen ist.

So gesehen, nimmt der Wärmeinhalt aller kühlen Reservoirs der Welt langsam zu, bis die Entropie ihren maximal möglichen Wert erreicht hat. Es gibt dann keine Temperaturdifferenzen mehr und eine Energieumsetzung, die z.B. auch Voraussetzung für alles Leben ist, wird unmöglich. Man spricht vom Wärmetod der Welt.

h) Entropie und Wahrscheinlichkeit

Die Entropie eines Systems hängt mit der Wahrscheinlichkeit seines Zustandes zusammen. Eine genauere Erörterung wird in der statistischen Mechanik vorgenommen. Wir begnügen uns mit einem Beispiel: Der freien Expansion

Am Anfang sei ein Gas in einer Hälfte eines Behälters, die durch eine Membran abgesperrt wird, eingeschlossen. Zerbricht man die Membran, wird das Gas in kurzer Zeit das ganze Volumen einnehmen. Man kann diesen Vorgang so auffassen, daß das Gas am Anfang, d.h. direkt nach Entfernung der Membran, einen sehr unwahrscheinlichen Zustand hatte. Am Ende des Vorgangs ist der wahrscheinlichere Zustand erreicht. Das Gas läuft also aus einem Zustand geringerer Wahrscheinlichkeit in einen größerer Wahrscheinlichkeit. Wir entsinnen uns an Kap. B/2, in dem gezeigt wurde, daß die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes eine Zahl ist. Z.B. ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich bei einem Teilchen alle Teilchen in einer Hälfte des Gefäßes aufhalten $W_1 = 1/2$, bei zwei Teilchen $W_2 = W_1 W_1 = 1/4$, bei N Teilchen $W_N = 2^{-N}$. Bei einem Mol eines Gases ist also die Wahrscheinlichkeit, daß alle Teilchen sich in einer Hälfte des Gefäßes befinden $2^{-10^{23}}$, während die Wahrscheinlichkeit für Gleichverteilung praktisch $W_{\text{gleich}} = 1$ ist. Der unordentlichere, weniger strukturierte Zustand mit gleichmäßigerer Verteilung ist immer der wahrscheinlichere. Dies hat viele Parallelen im täglichen Leben, wo es um die Entwicklung von Unordnung aus einem geordneten Zustand geht. Interessanterweise scheint nur die Entwicklung der Lebewesen dieser Folge des 2. Hauptsatzes entgegenzustehen. Heute weiß man, daß dies damit zusammenhängt, daß man im 2. Hauptsatz Systeme in der Nähe des thermischen Gleichgewichts betrachtet. Bei extremen Nichtgleichgewichtssituationen kann man Strukturbildung beobachten. Beispiele sind Konvektionszellen in Flüssigkeiten (z.B. dem Fett in einer heißen Pfanne), Bildung von Schäfchenwolken und vieles mehr.

Da sowohl S wie W bei irreversiblen Prozessen zunehmen, muß S eine monoton steigende Funktion von W sein. Da bei der Vereinigung zweier Systeme A und B

$$S_{ges} = S_A + S_B$$

$$W_{ges} = W_A \cdot W_B$$

hat S generell die Gestalt

$$\boxed{S = k \ln W} \quad (2)$$

Die statistische Mechanik zeigt, daß die makroskopische Definition $dS = \delta Q/T$ und die mikroskopische Definition Gl. 2) identisch sind, wenn

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

gesetzt wird. Dies ist die Boltzmannkonstante.