

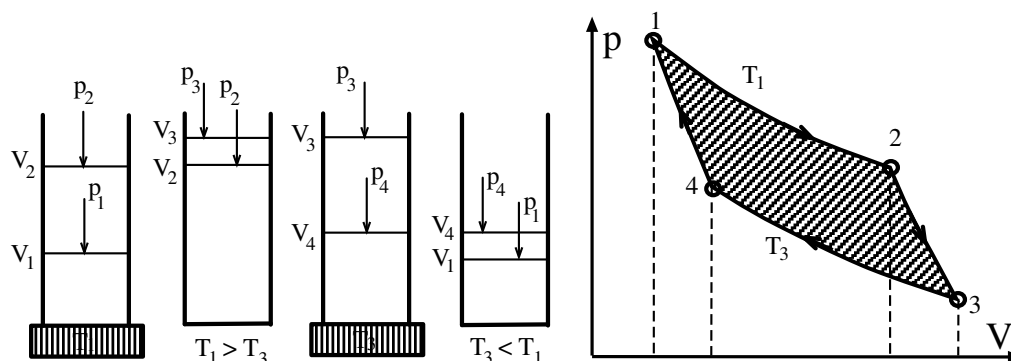
§4 Carnotmaschine

Man kann jede mechanische Energie durch Reibung in Wärme verwandeln. Die Frage ist, kann man Wärmeenergie in mechanische Energie zurückverwandeln und im welchen Maße? Der erste Hauptsatz als Energiebilanz macht zunächst über den Wirkungsgrad dieser Umwandlung von Wärme in Arbeit (Bewegungsenergie) keine Aussagen.

Mit Hilfe der Aussagen des letzten §3 über ideale Gase, kann man jedoch Rechnungen über die Effizienz von Wärmekraftmaschinen anstellen. Wie wir sehen werden, reicht die Kenntnis der Adiabaten des idealen Gases aus, um solche eine theoretische Überlegung für eine sogenannte *Carnotmaschine* zu machen. Wie ist das möglich, denn wir hatten gerade festgestellt, daß man mit der bloßen Kenntnis des ersten Hauptsatzes eigentlich solche Aussagen nicht gewinnen könnte?

Bei der mathematischen Konstruktion der Adiabaten Gleichung $pV^\gamma = \text{const.}$ wurde benutzt, daß Wärme δQ in Arbeit $-p dV$ oder Arbeit in Wärme nach der Energiebilanz des ersten Hauptsatzes $0 = \delta Q - p dV$ verwandelt werden können. Das ideale Gas ist dabei immer im Zustand, der durch die Größen Temperatur T , Volumen V und Druck p und die ideale Gasgleichung $pV = RT$ festgelegt ist. Für die Details, siehe §3! Außerdem war die Wärme in einfacher Weise mit der inneren Energie $U(T, V)$ verknüpft, die unabhängig vom Volumen ist. Es gilt daher $dU/dT = C_v$, wobei C_v die spezifische Wärme ist. Mit anderen Worten man hat für die Substanz "ideales Gas" eine vollständige Beschreibung ihrer mechanischen und kalorischen Eigenschaften.

Eine Wärmekraftmaschine ist eine Maschine, die zyklisch arbeitet. Sie kehrt also, nachdem sie mehrere Arbeitsgänge durchlaufen hat, in ihren Anfangszustand zurück.



Schema und Arbeitsdiagramm des Carnotschen Kreisprozesses, Joos S. 480

Für den Carnotzyklus startet man also die Maschine bei großen Druck p_1 und kleinen Volumen V_1 und läßt das Volumen bei konstanter Temperatur T_1 expandieren. Dabei muß die Wärmemenge Q_1 zugeführt werden. Mit anderen Worten, der erste Arbeitsgang der Carnotmaschine ist eine isotherme Expansion, wobei die Maschine Arbeit leistet und gleichzeitig Wärme verbraucht.

Der zweite Arbeitsgang ist eine adiabatische Expansion. Das Volumen vergrößert sich weiter von V_2 zu V_3 , wobei der Druck von p_2 auf p_3 abnimmt. Da keine Wärme aufgenommen wird verringert sich die Temperatur von T_1 auf T_3 .

Im dritten Arbeitsgang muß das Arbeitsmedium ideales Gas komprimiert werden und zwar von V_3 auf V_4 , dabei erhöht sich der Druck von p_3 auf p_4 . Bei dieser isothermen Kompression muß gekühlt werden, um die Temperatur T_3 aufrechtzuerhalten. Es wird also die Abwärme Q_3 abgeführt.

Der vierte und letzte Arbeitsgang führt durch adiabatische Kompression zum Ausgangspunkt zurück. Druck und Temperatur erhöhen sich von p_4, T_3 auf p_1, T_1 , während sich das Volumen von V_4 auf V_1 verkleinert.

Es ist klar, daß die Carnotmaschine für die Praxis völlig unbrauchbar wäre, in den letzten beiden

Prozessen muß viel zu viel Arbeit geleistet werden, um eine effiziente Maschine zu bekommen ... Daß man theoretisch Arbeit verrichten kann liegt daran, daß im obigen (p, V) -Diagramm bei dem Kreisprozeß mit den vier Ecken, eine schraffierte Fläche entsteht, deren Größe die Arbeit W ist. Diese Fläche entsteht nur, weil die Adiabaten steiler als die Isothermen sind. Im Prinzip könnte man die Fläche berechnen. Wenn man nur den Wirkungsgrad und nicht die wirkliche Größe der Arbeit bestimmen will, kann man dieses Problem der Flächenberechnung umgehen.

Die Zustandsfunktionen ersparen das Integrieren, denn sie sind wegunabhängig. Insbesondere erhält man 0, wenn man einen Zyklus durchläuft. Für die innere Energie ergibt sich folgende Bilanz

$$0 = \oint dU = W + Q_1 - Q_2 \quad .$$

Für die Entropie, die wir am Ende des letzten §3 für das ideale Gas eingeführt haben ergibt sich beim Durchlaufen des Kreisprozesses

$$0 = \oint dS = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \quad .$$

Der Wirkungsgrad η ist das Verhältnis der Arbeit W zur eingesetzten hochwertigen Wärme Q_1 . Die Abwärme Q_2 bleibt außer Betracht. Aus den beiden Bilanzen erhält man unmittelbar

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Man muß bei der Definition von η das negative Zeichen für die Arbeit W nehmen, weil man sich für die abgeführte Arbeit interessiert. Die von der Maschine aufgenommene Wärmemenge Q_1 ist positiv. Nach der obigen Formel ist der Wirkungsgrad immer kleiner als 1, dh. $\eta < 1$, es sei denn T_2 wäre Null, was eine absurde Annahme wäre. Die obere Temperatur T_1 groß zu wählen ist realistischer, stößt aber an die Grenzen der technischen Realisierbarkeit.

Will man die Maschine als Kältschrank nehmen, so muß man den Zyklus in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen, also statt $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ in der umgekehrten Richtung $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$. Die Maschine verbraucht dann Arbeit, dh $W > 0$. Bei der isothermen Expansion $4 \rightarrow 3$ bei der tieferen Temperatur T_3 muß die Maschine Wärme aus der Umgebung aufnehmen, dh. sie kühlt. Bei der höheren Temperatur T_1 gibt sie dann die Wärme wieder ab. Interessiert man sich für diese abgegebene Wärme, dann spricht man von einer Wärmepumpe. Ihr Wirkungsgrad η' ist dann durch das Verhältnis von abgegebener Wärme ($-Q_1$) zu eingesetzter Arbeit W gegeben:

$$\eta' = -\frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad .$$

Die obigen Bilanzen für die Energie und die Entropie sind dieselben, so daß man für den Wirkungsgrad der Wärmepumpe das inverse des Wirkungsgrades der Wärmekraftmaschine erhält, dh. $\eta' = 1/\eta$.

§5 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Eine gängige Formulierung des zweiten Hauptsatzes ist die folgende auf Thomson und Planck zurückgehend:

Es ist nicht möglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu bauen, die nichts anderes bewirkt als die Erzeugung mechanischer Arbeit und die Abkühlung eines Wärmespeichers.

Die mathematische Formulierung ist die gleiche wie beim idealen Gas, indem man die *Entropie* S als Zustandsfunktion durch $dS = \delta Q/T$, also durch

$$dS = \frac{dU - p dV}{T} \quad \rightarrow \quad S(U, V) = \int_{U_0, V_0}^{U, V} dS$$

definiert. Die Entropie ist damit als unabhängig vom Weg definiert, und aus den Formeln folgt, daß man als unabhängige Variable U und V hat.

Wie kommt man zu dieser mathematischen Formulierung? Eine Carnotmaschine soll, gleichgültig welche Arbeitssubstanz man benützt, denselben Wirkungsgrad haben, den sie mit einem idealen Gas hat. Mit diesen Formeln ist dies garantiert, denn man erhielte dieselben Bilanzen für U und S wie im vorherigen §4. Bei der Ausrechnung des Wirkungsgrades haben wir nicht wirklich die detaillierten Formeln für die Zustandsänderungen des idealen Gases benutzt, sondern nur die Bilanz von innerer Energie und Entropie.

Daß man den gleichen Wirkungsgrad für alle Carnotmaschinen annehmen muß, hängt mit der eingangs geforderten Unmöglichkeit eines "*perpetuum mobile*" zweiter Art zusammen. Würde es eine Maschine mit einem höheren Wirkungsgrad geben, dann könnte man die Maschine mit dem geringeren Wirkungsgrad als Wärmepumpe laufen lassen, wo das Inverse des Wirkungsgrades zählt. Dieses Gespann aus Wärmepumpe und Wärmekraftmaschine würde dann weiter nichts tun, als was nach den Forderungen für zyklisch arbeitende Maschinen ausdrücklich verboten ist: das Reservoir für Wärme bei der niedrigen Temperatur abkühlen und Arbeit leisten. Denn die Wärmepumpe verbraucht weniger Arbeit als die sehr effiziente Wärmekraftmaschine aus der gepumpten Wärme erzeugen kann. Mit anderen Worten, die Carnotmaschinen sind universelle Wärmekraftmaschinen, unabhängig davon mit welchem Arbeitsmedium man sie betreibt. Sie müssen deshalb alle den gleichen Wirkungsgrad haben. Dies wird durch die Existenz der Entropie, wie weiter oben definiert, garantiert.

Natürlich kann und wird auch der Wirkungsgrad wirklicher Maschinen geringer sein als der ideale der Carnotmaschinen, solche Maschinen kann man aber nicht ohne weiteres rückwärtslaufen lassen. Täte man dies, so wären sie auch als Wärmepumpen nicht so effektiv, wie die Theorie es verlangt, so daß man keinen Widerspruch zum zweiten Hauptsatz konstruieren kann.

§6 Die Entropie als thermodynamisches Potential

In den Überlegungen des vorherigen §5 ging als wesentliche Voraussetzung ein, daß das thermodynamische System immer durch seine Zustandsvariablen beschrieben werden kann, so daß es zum Beispiel ohne weiteres vorwärts oder rückwärts laufen kann. Deshalb nennt man solche Zustandsänderungen reversible. Die im §2 betrachtete Wärmeleitung ist sicherlich irreversibel. Nachdem sich die Temperatur ausgeglichen hat, hört der Wärmeleitvorgang auf. Das System verharrt dann im thermodynamischen Gleichgewicht.

Solche Gleichgewichte kann man mathematisch durch das Maximum oder Minimum eines thermodynamischen Potentials festlegen. Im Falle des Temperatenausgleichs wird die Entropie zum Maximum, wie wir sehen werden. Damit hat man eine gewisse Analogie zu mechanischen Systemen mit wenigen Freiheitsgraden, die, wenn man die Energie durch Reibung aufbraucht, im Minimum der potentiellen Energie zur Ruhe kommen.

Hat man also zwei Systeme mit der Entropie S_1 und S_2 im thermischen Kontakt, dann sollte die Gesamtentropie $S(U) = S_1(U_1) + S_2(U_2)$ sein, wobei die gesamte innere Energie $U = U_1 + U_2$ ist. Im Gleichgewicht sollte die Entropie einen Extremalwert annehmen. Die innere Energie U des

Gesamtsystems ist festgelegt. Es geht also um die günstigste Verteilung der inneren Energie auf die beiden Untersysteme, so daß

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \frac{dU_2}{dU_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0.$$

Die Forderung nach dem Verschwinden der ersten Ableitung bedeutet also die Gleichheit der Temperatur in beiden Systemen. Dies ist keine neue Erkenntnis. Es geht in diesem Abschnitt nur um den formalen Rahmen, also darum nachzuprüfen, was aus der Entropie als Zustandsgröße folgt. Im Gleichgewicht sollte also die Energie so verteilt sein, daß überall die Temperatur gleich ist. Nur dann ist die Entropie ein Extremum.

Bleibt zu untersuchen, ob es ein Minimum oder ein Maximum ist. Darüber entscheidet das Vorzeichen der zweiten Ableitung. Formell ist

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} = \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \Big|_{U_2=U-U_1} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{1}{C_1(T)} + \frac{1}{C_2(T)} \right) < 0,$$

wobei T die Gleichgewichtstemperatur ist und die spezifische Wärme als $C_i(T) = \partial U_i / \partial T$ definiert ist. Die Entropie im Gleichgewicht ist also ein Maximum, weil die spezifischen Wärmen C_i positive und von Null verschiedene Größen sind.

Für die Gase ist die Volumenabhängigkeit der Entropie von großer Bedeutung. Aus der differentiellen Beziehung

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \quad (*)$$

sieht man, daß

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

ist. Daraus folgt, daß im Gleichgewicht der Druck p überall derselbe sein muß, wenn man dieselben Überlegungen wie bei der Temperatur anstellt.

Interessanter ist die Frage, wo die ideale Gasgleichung im Entropieausdruck steckt. Mit der idealen Gasgleichung $p/T = R/V$, kann man die Entropie durch Integration von (*) finden

$$S(U, V) = \int \frac{dU}{T} + R \ln V,$$

wobei wichtig ist, daß U nicht von V abhängt. Um das erste Integral zu berechnen, macht man die Annahme, daß die spezifische Wärme eine Konstante ist: $dU = C_v dT$. Für S erhält man dann

$$S(U, V) = C_v \ln U + R \ln V,$$

so daß man durch Differentiation nach U die thermischen und nach V die mechanischen Eigenschaften zurückerhält.