

5.2.5 Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre

Gäbe es eine neue Maschine mit höherem Wirkungsgrad η_M als dem der Carnot Maschine, η , dann könnte man zunächst mit der Carnot Maschine ein Gewicht anheben. Dann würde man das angehobene Gewicht an die neue Maschine umhängen und diese als Wärmepumpe betreiben. Nach Ablauf des Gewichts wäre der obere Behälter wärmer (T_{1M}) und der untere kälter (T_{2M}) als zu Beginn des Starts der Carnot Maschine, denn es gilt

$$\eta_M = 1 - \frac{T_{2M}}{T_{1M}} > \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Es wäre also ohne Energieaufwand Wärme vom kälteren in das wärmere Bad übergegangen. Die Hebung des Gewichts mit der Carnot Maschine gefolgt von Wärmepumpen mit der neuen Maschine kann man beliebig oft wiederholen. Damit entsteht eine periodisch arbeitende Anordnung aus beiden Maschinen, die den unteren Behälter abkühlt und den oberen erwärmt. Eine solche Maschine wird als Perpetuum mobile 2. Art bezeichnet. Sie widerspricht aber der Erfahrung, die Rudolf Clausius, (2. Januar 1822-24- August 1888, Physiker, Professor in Zürich, Würzburg, Bonn, Begründer der mechanischen Wärmetheorie) im 2. Hauptsatz der Wärmelehre formulierte:

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts anderes bewirkt als Erzeugung mechanischer Arbeit und Abkühlung eines Wärmebehälters.

5.2.6 Die Entropie

Die Entropie S ist eine Maßzahl für den Zustand eines thermodynamischen Systems, mit der man reversibel und irreversibel ablaufende Prozesse unterscheiden kann:

In einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie bei einem irreversiblen Prozeß stets zu. Von selbst verlaufen also nur Vorgänge, bei denen die Entropie wächst.

Dieses, auch von Clausius formulierte Prinzip, legt die Richtung aller von selbst ablaufenden Vorgänge fest.

Für den reversibel ablaufenden Carnot-Kreisprozess ist die Summe der reduzierten Wärmemengen Null. Nun kann aber jeder reversible Kreisprozess als Summe aus vielen Carnot Prozessen aufgefaßt werden, was einem Maschennetz auf der p, V, T Fläche entspricht. Die Summe der reduzierten Wärmen über alle Wege ist Null, sie verläuft aber de facto nur über den äußeren Rand, weil sich innerhalb des Netzes die Wege aufheben. Sie gehören jeweils zu zwei Maschen und werden in unterschiedlicher Richtung durchlaufen. Ist die Summe oder, bei infinitesimal kleinen Schritten, das Integral für beliebige geschlossene Wege Null, dann ist das Integral unabhängig vom Weg und es gibt eine Stammfunktion: Die Entropie S . Jedem Punkt der p, V, T Fläche kann für reversible Änderungen die Entropie zugeordnet werden, die bis auf eine Konstante festgelegt ist. Beim Übergang von einem Zustand durch p, V, T gegebenen Zustand zu einem anderen auf einer Linie gleicher Entropie ist dQ immer Null. Die Adiabaten sind also Linien gleicher Entropie.

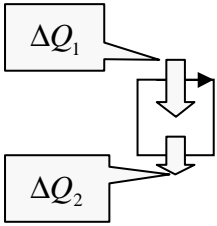
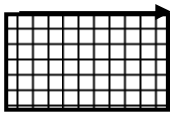
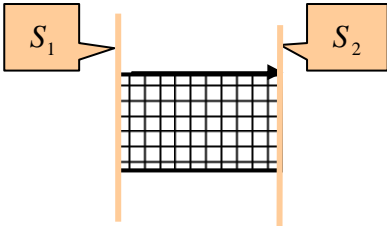
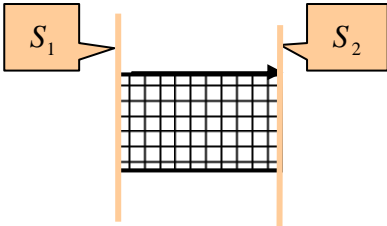
Formel	Schematischer Verlauf in der p, V, T Fläche	Anmerkung
$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$		Im einzelnen Carnot Zyklus ist die Summe der reduzierten Wärmen Null. Im Schema stehen die Adiabaten senkrecht, die Isothermen verlaufen waagrecht.
$\sum_i \frac{dQ_i}{T_i} = 0$ $\oint \frac{dQ}{T} = 0$		Ein beliebiger reversibler Kreisprozess ist die Summe aus einzelnen Carnot Kreisprozessen, jeder sei durch ein Karo dargestellt. Die Summe der reduzierten Wärmen ist Null.
$dS = \frac{dQ}{T}$		Weil die Summe der Differentiale vom Weg unabhängig ist gibt es eine Stammfunktion: Die Entropie
$S_2 = S_1 + \int_1^2 \frac{dQ}{T}$		Änderung der Entropie vom Übergang von 1 nach 2. Die Adiabaten (senkrecht) sind Linien gleicher Entropie

Tabelle 1 Reduzierte Wärmemenge und Entropie für reversible Änderungen

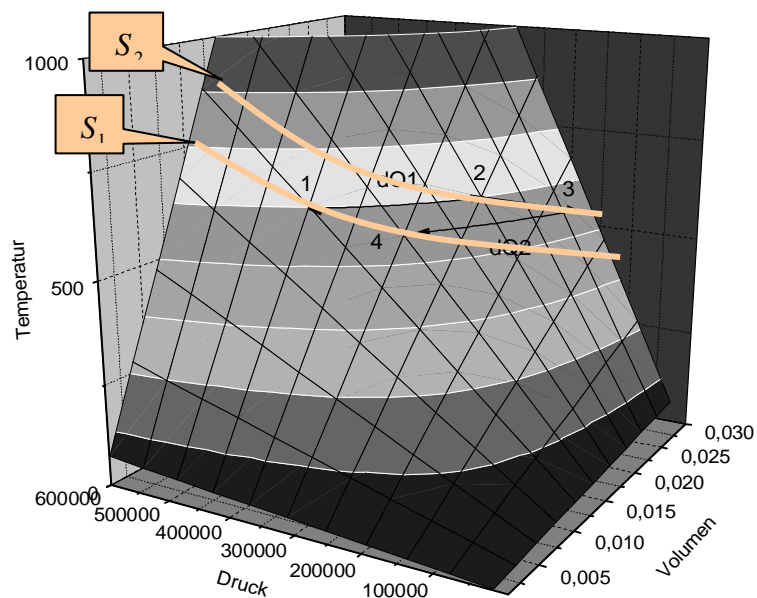


Abbildung 1 p, V, T , Fläche mit Linien gleicher Entropie (ideales Gas, reversible Änderungen)

5.2.6.1 Zustandsfunktionen in der Wärmelehre und in der Mechanik

Die Entropie ist eine jedem Punkt der p, V, T Fläche eines idealen Gases zugeordnete skalare Eigenschaft, eine „Zustandsfunktion“. Dazu gibt es eine Analogie in der Mechanik: Auf Landkarten sind die Orte in x, y Koordinaten angetragen, analog den Zuständen in p, V, T Koordinaten auf der Zustandsfläche. Der Übergang von einem Ort zum andern entspricht einer Änderung des mechanischen Zustands. Die dazu nötige Arbeit ist mindestens so groß wie die Änderung der potentiellen Energie zwischen den Orten. Die potentielle Energie ist also eine „Zustandsfunktion“ der Orte auf der Landkarte. Linien gleichen Potentials sind als Höhenlinien eingezeichnet, sie entsprechen den Linien gleicher Entropie in der p, V, T Fläche. Auf Rundwegen ist die Summe der mechanischen Arbeiten null, wie ebenso die Summe der reduzierten Wärmen bei allen Kreisprozessen am idealen Gase null ist.

Vergleicht man in einem realen, „abgeschlossenen System“ die überführten reduzierten Wärmen zwischen Anfangs- (p_1, V_1, T_1) und Endzustand (p_2, V_2, T_2) mit der Differenz der Entropien, die auf der Zustandsfläche für das ideale Gas den Punkten (p_1, V_1, T_1) und (p_2, V_2, T_2) zugeordnet sind, dann erhält man eine quantitative Beurteilung zur Reversibilität des Prozesses. Nur wenn die Differenzen gleich sind, ist die reale Zustandsänderung reversibel.

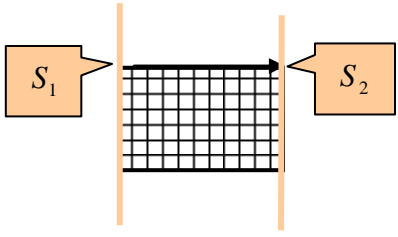

	Wärmelehre	Mechanik
Koordinaten des Zustandes	p, v, T	x, y
Zustandsfunktion	Entropie S	Potentielle Energie E_{pot}
Differential der Zustandsfunktion	Reduzierte Wärme	Schwere-Arbeit
	$dS = \frac{dQ}{T}$	$dE_{pot} = m \cdot g \cdot dh$
Das Integral über einen geschlossenen Weg ist Null	$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0$	$\oint dE_{pot} = \oint m \cdot g \cdot dh = 0$
Die Änderung der Zustandsfunktion zwischen zwei Punkten ist vom Weg unabhängig	$S_2 = S_1 + \int_1^2 \frac{dQ}{T}$	$E_{pot2} = E_{pot1} + \int_1^2 m \cdot g \cdot dh$
Karten mit Linien konstanter Zustandsfunktionen	Karte der Zustände p, V, T 	Karte der Orte x, y 

Tabelle 2 Zustandsfunktionen in der Wärmelehre und in der Mechanik

5.2.6.2 Reversible und irreversible Ausdehnung eines idealen Gases

Der Unterschied in der Entropie-Bilanz zwischen einer reversiblen und irreversiblen Änderung wird an den unterschiedlichen Möglichkeiten der Prozeßführung bei der Expansion eines Gases klar. Die Änderung der Entropie des Gases ist immer die Differenz zwischen den Linien gleicher Entropie zu zwei Zuständen in der p, V, T Fläche des idealen Gases, unabhängig davon, ob die Prozeßführung reversibel oder irreversibel erfolgt.

Zunächst werde das Gas reversibel in Kontakt mit einem Wärmebad expandiert, gemäß dem Weg von 1 nach 2 des Carnot Prozesses. Die Entropieänderung im Gas ist die reduzierte Wärme $\Delta Q_1/T_1$. Bei dieser Prozeßführung wurde vom Gas die Wärme ΔQ_1 tatsächlich aufgenommen, sie floß aus dem Wärmebad, das Teil des abgeschlossenen Systems sei, mit der Temperatur T_1 ab. Die Entropie des Bades ändert sich um den gleichen Betrag wie die des Gases, aber mit umgekehrtem Vorzeichen.

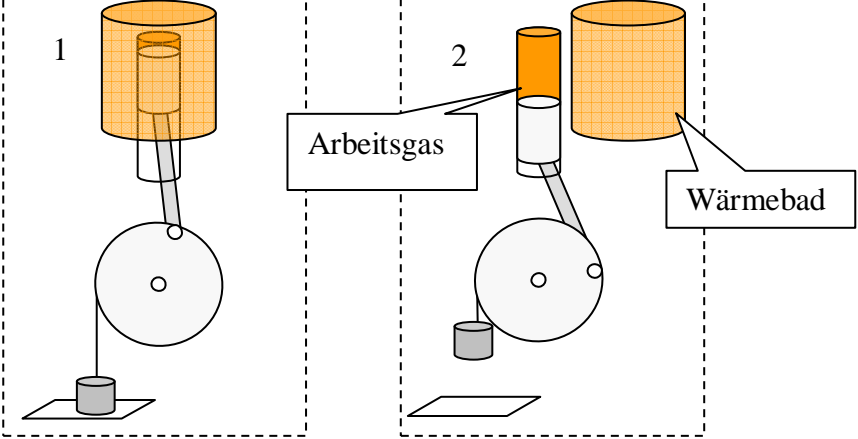
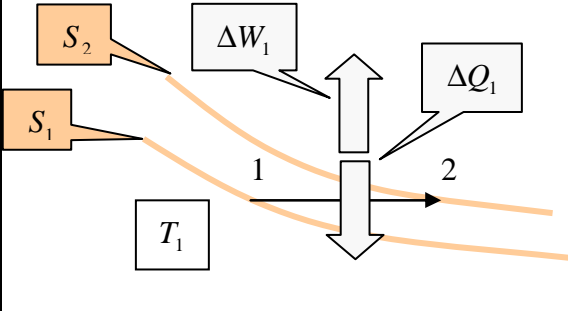
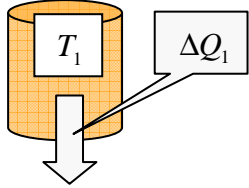
Reversible Prozeßführung. Der strichlierte Rahmen zeigt das „abgeschlossene System“		
Komponente des Systems	Schema	Entropieänderung
Gas		$\Delta S_{Gas} = S_2 - S_1 = \frac{\Delta Q_1}{T_1}$
Wärmebad		$\Delta S_{Bad} = \frac{-\Delta Q_1}{T_1} = -(S_2 - S_1)$
Gesamtsystem	$\Delta S_{System} = \Delta S_{Bad} + \Delta S_{Gas} = 0$	

Tabelle 3 Reversible Expansion eines idealen Gases, die Entropie des gesamten Systems ändert sich nicht. Das „Wärmebad“ liefert die Wärme ΔQ_1 , das Gewicht speichert die mechanische Arbeit ΔW_1 . Der Prozeß ist jederzeit umkehrbar.

Die Änderung der Entropie im gesamten System, die Summe beider Entropieen, ist Null. Der Prozeß ist reversibel, er könnte in jedem Augenblick unterbrochen und umgekehrt werden: Mit dem ablaufenden Gewicht wird dann das Gas bis zum Ausgangszustand komprimiert. Die Wärme geht vom Gas an das Bad zurück.

Zur irreversiblen Expansion werde einfach eine Zwischenwand im Zylinder entfernt. Das Gas dehnt sich auf das gesamte Volumen aus. Die Entropie des Gases wächst wie im Carnot Prozeß, aber der negative Beitrag des Bades fehlt! Deshalb wird bei dieser irreversiblen Expansion die Entropie größer. Der Prozeß ist in keinem Moment ohne Energieaufwand umkehrbar.

Irreversible Prozeßführung		
Komponente des Systems	Schema	Entropie Änderung
Gas		$\Delta S_{Gas} = S_2 - S_1$
Gesamtsystem		$\Delta S_{System} = \Delta S_{Gas} > 0$

Tabelle 4 Bei einer irreversiblen Expansion nimmt die Entropie zu. Zur Ausdehnung des Gases werde nur eine Membran entfernt, die das Volumen eingrenzt. Die Entropie wächst, obwohl gar keine Wärme zugeführt wurde.

Man erkennt an diesem Beispiel auch, daß die Zunahme der Entropie bei einem irreversiblen Prozeß immer größer ist als die Summe der aufgenommenen reduzierten Wärmen: Die Entropie nimmt zu, obwohl bei der irreversiblen Expansion gar keine Wärme zugeführt wurde.

5.3 Reale Gase, Phasenumwandlungen

Wird ein reales Gas, z. B. CO₂, isotherm komprimiert, dann wäre eine der allgemeinen Gasgleichung $p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$ entsprechende Volumenabnahme zu erwarten. Man findet aber, je nach Temperatur, Abweichungen davon. Das Gas wird bei genügend hohem Druck (ca. 60 bar) sogar zur Flüssigkeit. Diese Änderung des Aggregatzustandes bezeichnet man als Phasenumwandlung. Reale Gase folgen nicht streng der allgemeinen Gasgleichung, sondern der van der Waalschen Zustandsgleichung.

5.3.1 Die van der Waalsche Zustandsgleichung für reale Gase

Im Gegensatz zu idealen Gasen zeigen die Teilchen der realen Gase eine Ausdehnung. Für ihre Bewegung in einem gegebenen Volumen steht ihnen deshalb nur ein um ihr eigenes Volumen kleinerer Raum zur Verfügung. Außerdem ziehen sich reale Teilchen mit der van der Waals Kraft an. Diese ist zwar von nur kurzer Reichweite, beeinflusst aber doch merklich die Dynamik der Teilchen. Beide Effekte sind in der van der Waalschen Zustandsgleichung für reale Gase berücksichtigt.

Für niedere Drücke und hohe Temperaturen geht diese Gleichung in die ideale Gasgleichung über. Erhöht man den Druck, dann gibt es weitere Besonderheiten, die zusätzlich zur van der Waalschen Zustandsgleichung zu berücksichtigen sind: Bleibt man unterhalb einer für jeden Stoff spezifischen „kritischen“ Temperatur, dann wird bei einem von der Temperatur abhängigen Druck das Gas flüssig. Auf weitere Volumenverkleinerung reagiert das Gas durch weitere Verflüssigung, so daß der Druck bei unterschiedlichen Volumina konstant bleibt. Ist schließlich das ganze Gas verflüssigt, dann steigt der Druck bei weiterer Volumenverkleinerung stark an, weil Flüssigkeiten praktisch inkompressibel sind. Oberhalb der kritischen Temperatur läßt sich das Gas auch bei beliebig hohem Druck nicht verflüssigen! Der Druck bei der kritischen Temperatur am Ende der flüssigen Phase heisst „kritischer Druck“.

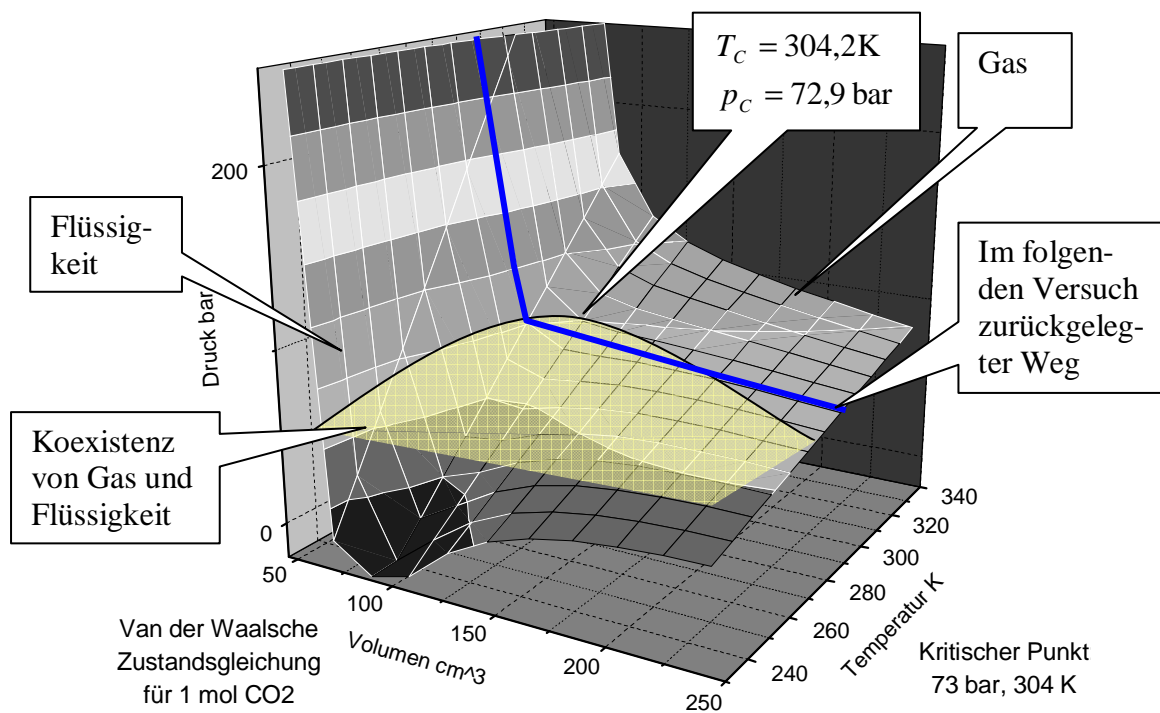


Abbildung 2 Zustandsgleichung für reale Gase am Beispiel von CO₂. Der Koexistenzbereich von Gas und Flüssigkeit ist transparent gelb eingezeichnet. Oberhalb der kritischen Temperatur kann das Gas nicht verflüssigt werden.

Versuch 1 In einer Glaskapillare wird CO₂ Gas durch eine aufsteigende Hg Säule isotherm komprimiert. Bei einem Druck von etwa 60 bar erscheint flüssiges CO₂ über dem Hg Spiegel. Bei weiterer Verkleinerung des Volumens wird der zunächst erhöhte Druck durch weitere Verflüssigung, d. h. Volumenabnahme, abgebaut. Es stellt sich nach kurzer Zeit der Dampfdruck über der Flüssigkeit wieder ein. Im Bild oben bewegt man sich auf der blau eingezeichneten Isothermen bei ca. 295 K nach links: Zuerst im Gas, dann im Koexistenzbereich von Gas und Flüssigkeit entlang einer „Maxwellschen Geraden“.

Formel	Einheit	Anmerkung
$\left(p + \frac{a}{V_{mol}^2}\right) \cdot (V_{mol} - b) = R \cdot T$	Joule	Van der Waalsche Zustandsgleichung für 1 Mol eines realen Gases
a	$\text{bar m}^6 \text{ mol}^{-2}$	Berücksichtigt den „Binnendruck“ durch die Wechselwirkung der Teilchen. Für CO_2 : $a = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ bar m}^6 \text{ mol}^{-2}$
b	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	„Van der Waalsches Kovolumen“, beträgt etwa das 4-fache des Eigenvolumens der darin enthaltenen Moleküle. Für CO_2 : $b = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

Tabelle 5 Van der Waalsche Zustandsgleichung. Mit den Zahlenwerten für 1 Mol CO_2 wurde die p, V, T Fläche in der Abbildung oben berechnet.

Stoff	Kritische Temperatur [K]	Kritischer Druck [bar]
Wasser	647,4	215,5
CO_2	304,2	72,9
Luft	132,5	50,8
H_2	33,3	13
He	5,3	2,6

Tabelle 6 Kritische Temperatur und kritischer Druck für einige Substanzen

5.3.1.1 Die Dampfdruckkurve

Das Ende der Kurve der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks über der Flüssigkeit ist bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck erreicht.

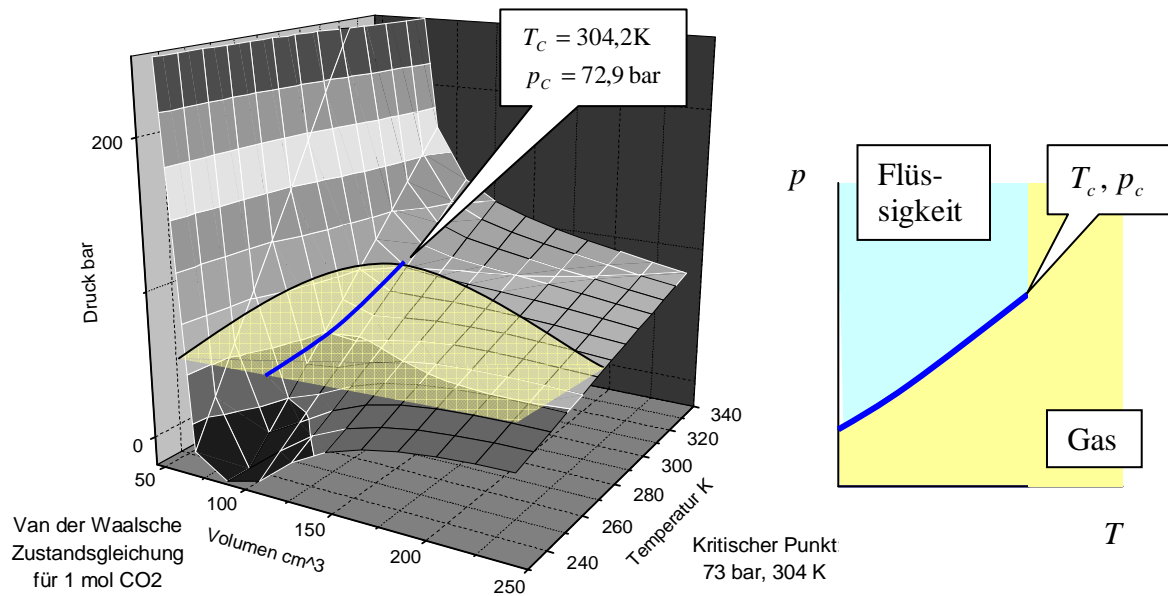


Abbildung 3 Der Dampfdruck über einer Flüssigkeit und die Dampfdruckkurve, sie ist in der Koexistenzfläche und im Diagramm rechts blau eingezeichnet.

Zur Verdampfung einer Flüssigkeit muß Energie aufgewendet werden, um die Teilchen aus ihrem Verband mit den Nachbarn abzulösen. Die für ein Mol einer Flüssigkeit aufzuwendende Wärmemenge ist die spezifische Verdampfungswärme Q_{VDmol} . Diese Wärme erhöht die innere Energie, indem sie die Bindungskräfte löst und die Teilchen einzeln beweglich macht. Die Zufuhr von Verdampfungswärme erhöht deshalb die Temperatur nicht, im Gegensatz zum idealen Gas, wo Wärmezufuhr immer in Translationsenergie übergeht. Der Dampfdruck wird in Abhängigkeit von der Temperatur nach der Gleichung von „Clausius Clapeyron“ beschrieben. Sie ist eine Differentialgleichung, unter der Annahme einer Temperatur unabhängigen Verdampfungswärme folgt daraus:

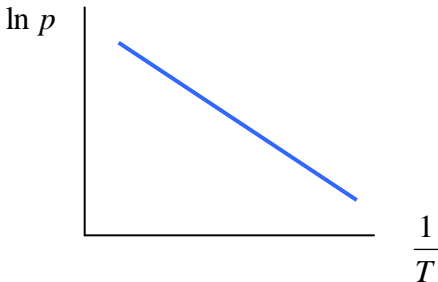
Formel	Anmerkung
$p = A \cdot e^{-\frac{Q_{VDmol}}{R \cdot T}}$	Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur, konstante Verdampfungswärme vorausgesetzt.
Q_{VDmol}	Verdampfungswärme für ein Mol des Stoffes
	„Arrhenius Plot“ der Dampfdruckkurve: In p gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen ergibt eine Gerade

Tabelle 7 Zur Dampfdruckkurve nach Clausius Clapeyron

Versuch 2 Der Siedepunkt des Wassers hängt vom Druck ab. Der Druck wird beim Pumpen durch Variation eines Bypasses eingestellt, ein Thermoelement mißt die Temperatur.

5.3.2 Phasenumwandlungen, Koexistenz von drei Phasen

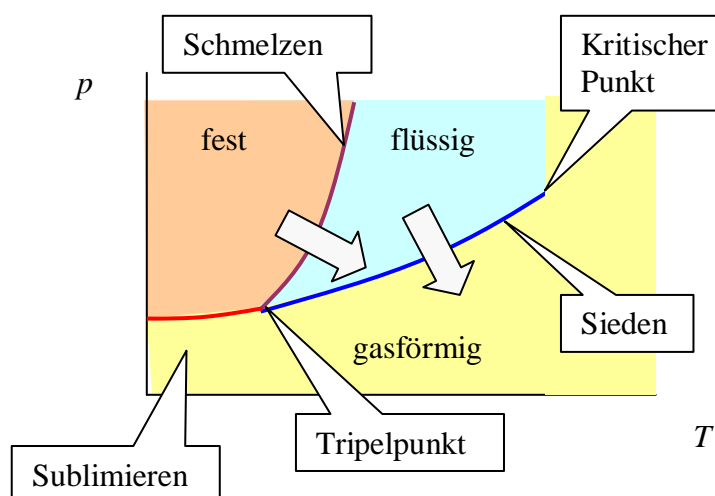


Abbildung 4 Feste, flüssige und gasförmige Phase. Die Pfeile zeigen die Zufuhr von Schmelz- bzw. Verdampfungswärme.

Die Koexistenz von Gas und Flüssigkeit entlang der Dampfdruckkurve hat ihre Entsprechung für die feste und flüssige Phase. Wie die Siedetemperatur ist auch die Schmelztemperatur druckabhängig, nur weniger stark. Alle drei Phasen, gasförmig, flüssig und fest koexistieren am „Tripelpunkt“. Bei den Phasenübergängen muß Schmelz- bzw. Verdampfungswärme zugeführt werden, die nur die innere Energie, aber nicht die Temperatur erhöht.

Außergewöhnlich verhält sich Wasser, bei dem die Schmelzkurve nach links geneigt ist: Bei Druckerhöhung schmilzt das Eis bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt. Schlittschuhe gleiten aus diesem Grund mit einer „Wasserschmierung“.

Stoff	Temperatur [K]	Kritischer Druck [bar]
Wasser	273,16	$6,1 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	217	5,1

Tabelle 8 Tripelpunkte von Wasser und CO₂

Beim Übergang vom flüssigen zum gasförmigen Zustand ist zu beachten, daß es Siedeverzug sowie Unterkühlung geben kann. Der Beginn der Phasenumwandlungen bedarf der Keime, z. B. Siedesteinchen oder ionisierter Teilchen. In der Physik der Elementarteilchen nützt man diesen Effekt in der „Blasenkommer“, um die Wege der Teilchen sichtbar zu machen. In einer Flüssigkeit werden Dampfbläschen entlang der Teilchenbahn ausgelöst. Keime lösen auch die CO₂ Bläschen im Bier- und Sektglas aus. Umgekehrte wirken Kondensationskeime, an diesen bilden sich im Gas Nebel Tröpfchen unterhalb der Siedetemperatur.