

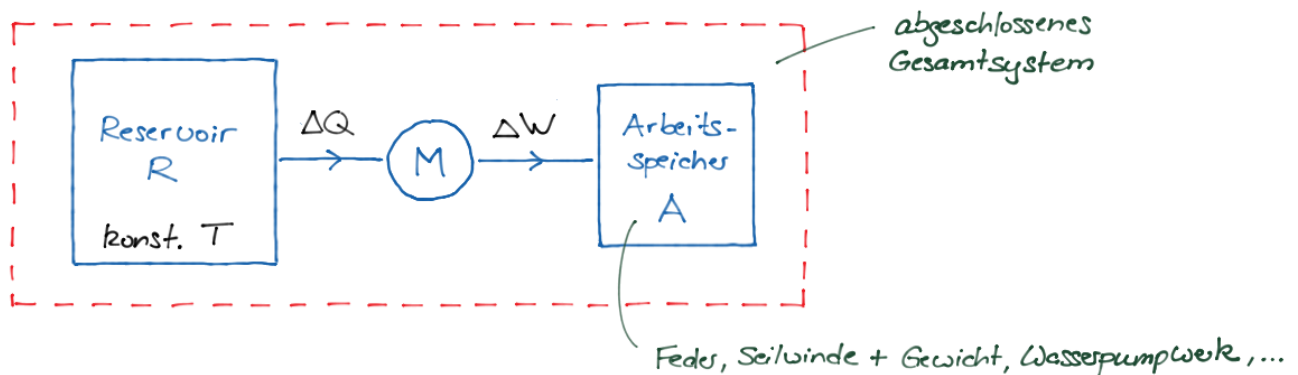
Wärme-kraft-maschinen (thermodynamische Kreisprozesse)

Wärme-kraft-maschinen wandeln Wärme in Arbeit um. Das wohl weitläufig bekannte Beispiel einer solchen Wärme-kraft-maschine ist die Dampfmaschine. Als eben jene Dampfmaschinen die industrielle Revolution auslösten, war die Suche nach den zugrunde liegenden theoretischen Prinzipien dieser Maschinen eine wesentliche Motivation zur Entwicklung der Thermodynamik.

Tatsächlich ermöglichen der 1. + 2. Hauptsatz prinzipielle Aussagen, welche Arten von Maschinen überhaupt gebaut werden können und was deren maximal erreichbarer Wirkungsgrad ist.

Unmöglichkeit eines perpetuum mobile 2. Art

Wünschenswert wäre eine Maschine, die an ein Reservoir gekoppelt diesem Wärme ΔQ entnimmt und in Arbeit ΔW umwandelt (etwa um ein Gewicht zu heben)



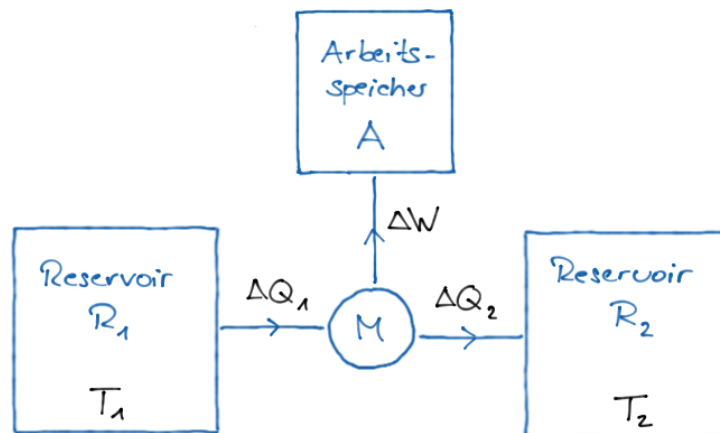
Das Reservoir sei so groß gewählt, daß sich seine Temperatur während dieses Prozesses nicht ändert (T konstant). Wir betrachten einen zyklischen Prozess, der beliebig oft wiederholt werden kann. Für einen Zyklus soll gelten, daß sich die Maschine vom Anfangs- zum Endzustand nicht ändert. Der Arbeitsspeicher habe nur einen Freiheitsgrad.

Die Entropieänderung des (abgeschlossenen) Gesamtsystems ist

$$\Delta S = \Delta S_R + \underbrace{\Delta S_M}_{=0 \text{ (zyklisch)}} + \underbrace{\Delta S_A}_{=0 \text{ (mechanisch)}} = - \frac{\Delta Q}{T} < 0 \quad \text{⚡}$$

Für ein abgeschlossenes Gesamtsystem fordert der 2. Hauptsatz $\Delta S \geq 0$, d.h. eine derartige Maschine ist nicht kompatibel mit der Thermodynamik.

Die Entropieabnahme des Reservoirs muß also kompensiert werden. Dies läßt sich mit einem zweiten Reservoir bewerkstelligen, so daß sich eine funktionierende Wärmekraftmaschine bauen läßt.



Effizienz einer Wärmekraftmaschine

Auch für die obige Wärmekraftmaschine mit zwei Reservoirs können wir die Entropieänderung in einem Zyklus berechnen

$$\Delta S = \Delta S_{R_1} + \underbrace{\Delta S_M}_{=0} + \underbrace{\Delta S_A}_{=0} + \Delta S_{R_2} = \Delta S_{R_1} + \Delta S_{R_2} = -\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2}$$

Damit $\Delta S \geq 0$ muß also gelten

$$\frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}$$

für eine Wärmebad gilt immer

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

auch bei schnellen Prozessen, da keine Arbeit verrichtet werden kann

Mit Hilfe des 1. Hauptsatzes $\Delta E_M = \Delta Q_1 - \Delta Q_2 - \Delta W = 0$ bzw. $\Delta W = \Delta Q_1 - \Delta Q_2$ läßt sich dann der maximal erreichbare Wirkungsgrad abschätzen

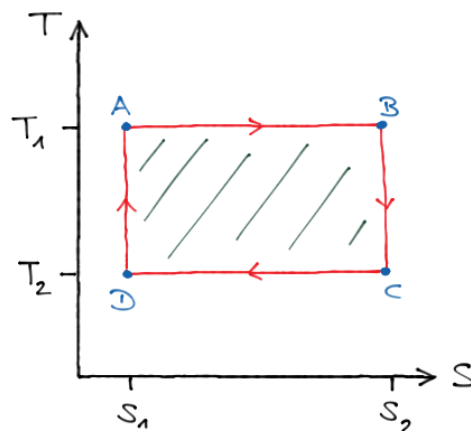
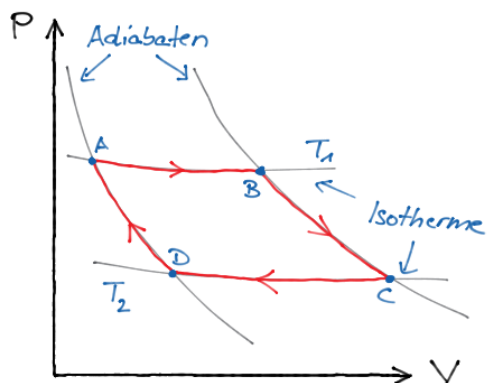
$$\eta = \frac{\text{erzeugte Arbeit}}{\text{aufgebrachte Wärme}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}$$

$$\rightarrow \eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

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

Carnot - Prozess

Das Standardbeispiel für einen Prozess mit idealem Wirkungsgrad ist der Carnot-Prozess. Hierbei dient ein Gasvolumen als "Maschine" M .



Der Carnot - Prozess besteht aus 4 Schritten:

1. Isothermische Expansion bei hoher Temperatur ($A \rightarrow B$)

Das Gas expandiert langsam und verrichtet dabei Arbeit.

Um die Temperatur konstant zu halten, nimmt es dabei Wärme aus dem Reservoir auf.

2. Adiabatische Expansion ($B \rightarrow C$)

Das Gas ist thermisch isoliert, expandiert aber weiter.

Dabei reduziert sich die Temperatur und der Druck.

3. Isotherme Kontraktion bei niedriger Temperatur ($C \rightarrow D$)

Arbeit wird an dem Gas verrichtet.

Um die Temperatur konstant zu halten, gibt das Gas Wärme an das Reservoir ab.

4. Adiabatische Kompression ($D \rightarrow A$)

Weitere Kompression in thermischer Isolation.

Temperatur und Druck steigen an bis wir zum Ausgangspunkt zurückkehren.

Für die bei T_1 aufgenommene Wärmemenge gilt:

$$Q_1 = \int_{S_1}^{S_2} T_1 dS = T_1 (S_2 - S_1) \quad Q_2 = - \int_{S_2}^{S_1} T_2 dS = T_2 (S_2 - S_1)$$

Die vom System verrichtete Arbeit ist damit: $W = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2) \cdot (S_2 - S_1)$

Damit ergibt sich für den Wirkungsgrad

$$\eta_c = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{ideal}} \quad \checkmark$$

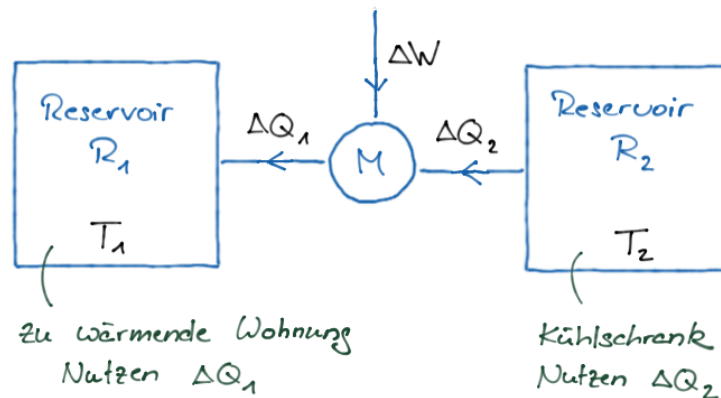
Eine möglichst effiziente Wärmekraftmaschine benötigt also ein Reservoir mit möglichst niedriger Temperatur T_2 und eines mit möglichst hoher Temperatur T_1 . Beide Temperaturen sind jedoch beschränkt. T_2 durch den absoluten Temperaturnullpunkt, den wir später noch kennenlernen werden, und T_1 durch praktische Gründe – etwa der endlichen Brenntemperatur von Kohle, Gas, Öl, ...

Ein Carnot-Prozess mit perfektem Wirkungsgrad $\eta = 1$ ist also unmöglich.

Betrachten wir nun die Entropie-Bilanz des Carnot-Prozess. Es gilt

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

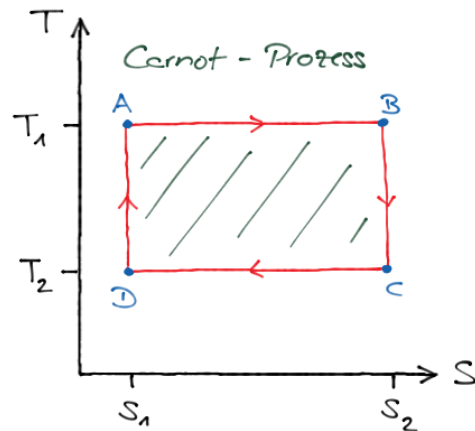
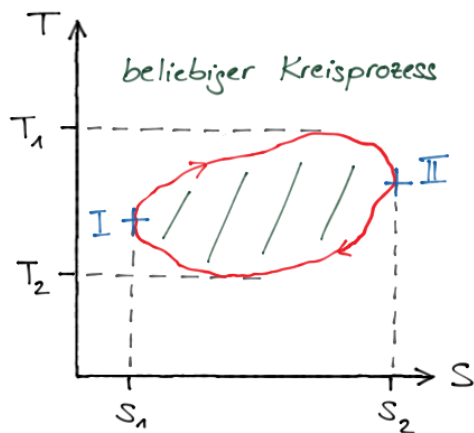
Der Carnot-Prozess ist reversibel. Läuft der Prozess in umgekehrter Richtung $A \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ ab, so kann er für einen Kühlschrank oder eine Wärmepumpe verwendet werden.



Wirkungsgrade

$$\eta \leq \eta_{\text{ideal}} = \begin{cases} \frac{\Delta Q_1}{\Delta W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} & \text{Wärmepumpe} \\ \frac{\Delta Q_2}{\Delta W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} & \text{Kühlschrank} \end{cases}$$

Für jeden anderen Kreisprozess gilt $\eta < \eta_{\text{Carnot}}$, denn wir haben



$$\text{I} \rightarrow \text{II}: dS > 0, dQ = T dS > 0$$

$$\text{II} \rightarrow \text{I}: dS < 0, dQ < 0$$

Verrichtete Arbeit: $W = \oint dQ = \int_{dQ>0} dQ + \int_{dQ<0} dQ =: Q_1 - Q_2$

Aus dem 2. Hauptsatz folgt für die Entropieänderung in einem Zyklus

$$0 = \Delta S \geq \oint \frac{dQ}{T} = \underbrace{\int_{dQ>0} \frac{dQ}{T}}_{T < T_1} + \underbrace{\int_{dQ<0} \frac{dQ}{T}}_{T > T_2} \quad \text{im jeweiligen Intervall}$$

$$\rightarrow \int_{dQ>0} \frac{dQ}{T} \geq \frac{Q_1}{T_1} \quad \int_{dQ<0} \frac{dQ}{T} \geq -\frac{Q_2}{T_2}$$

$$\rightarrow 0 = \Delta S \geq \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_c$$

Geometrisches Argument: Die von einem beliebigen Kreisprozess eingeschlossene Fläche, äquivalent zur verrichteten Arbeit, ist immer kleiner oder bestenfalls gleich jener des idealen Carnot-Prozesses.

Mögliche Ursachen für subideale Wirkungsgrade:

(i) Wärmeaustausch bei Temperaturen $T_2 < T < T_1$

(ii) irreversible Prozesse / endliche Leistung $\leftarrow$ Carnot-Prozess ist quasistatisch und gerät bei Leistung = 0!

Beispiele für Wirkungsgrade:

1) Kohlekraftwerk

Kohle verbrennt und erhitzt Wasserdampf auf $T_1 = 1000^\circ\text{C}$

Der Wasserdampf treibt eine Turbine an und kondensiert im Kühlturm $T_2 = 200^\circ\text{C}$

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{1300\text{ K} - 500\text{ K}}{1300\text{ K}} = \frac{8}{13} \approx 60\%$$

Tatsächlich werden Wirkungsgrade von $\sim 30\%$ erreicht.

2) Wärmepumpe

Eine Wärmepumpe arbeite als Heizung in einem Haus, indem sie Wärme von außen $T_2 = 0^\circ\text{C}$ ins Haus pumpt $T_1 = 20^\circ\text{C}$.

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{320\text{ K}}{320\text{ K} - 300\text{ K}} = 16$$

Im Prinzip könnte man also mit der elektrischen Energie 1 kWh eine Wärmemenge von 16 kWh ins Haus pumpen.

Praktisch benötigt das Heizungswasser aber eine höhere Temperatur $\sim 50^\circ\text{C}$, was den idealen Wirkungsgrad auf ca. $\eta_{\text{ideal}} = 6$ drückt.

Tatsächlich erreicht wird $\eta \approx 3$.

Geothermie: Bohrung in den Boden. Ab einer Tiefe von 10m bleibt Erdtemperatur unverändert. In 10m Tiefe sind es 10°C . Ab dort steigt die Temperatur um 1°C alle 30m. Private Nutzung bis ca. 100m.

$$\rightarrow T_2 = 12^\circ\text{C} \approx 312\text{ K} \quad T_1 = 50^\circ\text{C} \approx 350\text{ K} \quad \eta_{\text{ideal}} = 9.$$

Alternative Formulierung des 2. Hauptsatzes: Kelvin und Clausius

Historisch spielten Wärmekraftmaschinen eine zentrale Rolle in der Formulierung der Thermodynamik und erlauben es, jenseits der statistischen Beschreibung Temperatur und Entropie zu definieren. Primär aus didaktischen Gründen wollen wir diese betrachten.

Kelvins Formulierung des 2. Hauptsatzes:

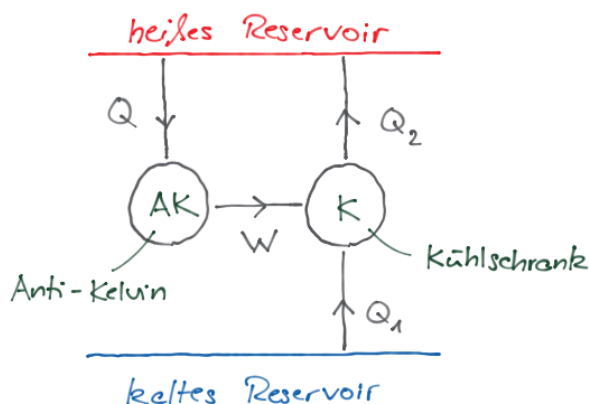
Kein Prozess ist möglich, dessen einziges Ergebnis es ist, Wärme aus einem Reservoir vollständig in Arbeit umzuwandeln.

Clausius' Formulierung des 2. Hauptsatzes:

Kein Prozess ist möglich, dessen einziges Effekt es ist, Wärme von einem kälteren Reservoir zu einem wärmeren zu transportieren.

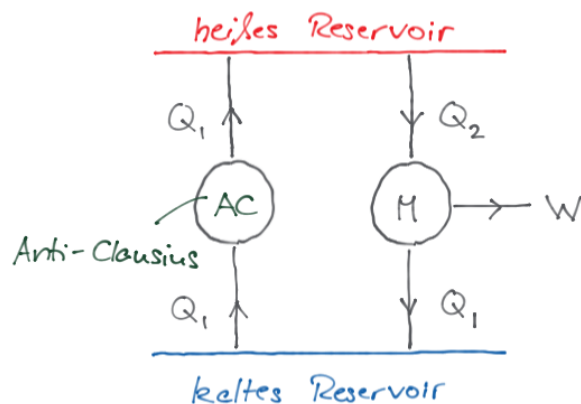
Beide Formulierungen sind äquivalent. Dies läßt sich am einfachsten sehen, indem man eine hypothetische "Anti-Kelvin" oder "Anti-Clausius" Maschine annimmt und zeigt, daß die jeweils andere Formulierung dann ebenfalls verletzt ist.

"Anti-Kelvin" Maschine



→ Gesamtprozess verletzt Clausius

"Anti-Clausius" Maschine



→ Gesamtprozess verletzt Kelvin