Chemische Thermodynamik

Kapitel 4b: Thermodynamische Prozesse 2

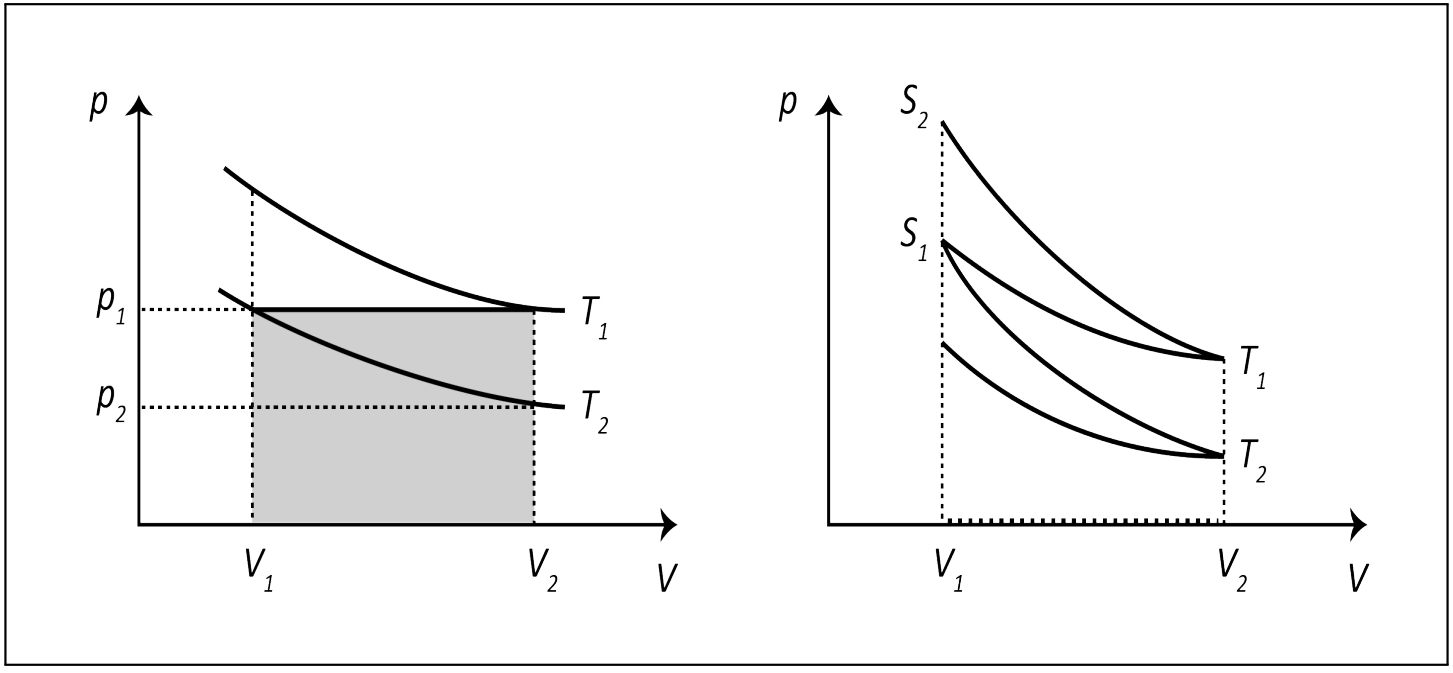
25. Oktober 2019

Gliederung

1. Prozesse
   - Isotherme Zustandsänderungen
   - Adiabatische Zustandsänderungen
2. Thermodynamische Kreisprozesse
   - Der Carnot-Prozess
   - Carnot rückwärts: Wärmepumpe und maximaler Wirkungsgrad
3. Reversible und irreversible Prozesse
   - Irreversible Expansion
   - Irreversible Erwärmung

Marcus Elstner
Institut für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie
Wintersemester 2018/2019

Vorlesung Physikalische Chemie I(A)



Für einen quasistatischen Prozess sind Druck und Temperatur entlang der Zustandsänderung definiert, die Zustandsänderung ist dadurch reversibel und wir können die Arbeit über $-p\mathrm{d}V$ berechnen. Über die diatherme Wand kann Wärme ΔQ mit der Umgebung ausgetauscht werden.

Für das ideale Gas ist $U = U(T)$, d. h., es gilt $\mathrm{d}U = 0$ für die Isotherme und wir erhalten

$$-\delta Q = \delta W = -p(V)\mathrm{d}V. \tag{1}$$

Da T konstant ist, kann man es vor das Integral ziehen, und man erhält für die Arbeit

$$-\Delta Q = \Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p(V)\mathrm{d}V = -n\mathrm{R}T \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = -n\mathrm{R}T \ln \frac{V_2}{V_1}, \tag{2}$$

wenn man für

$$p(V) = \frac{n\mathrm{R}T}{V}$$

die ideale Gasgleichung verwendet.

Die Arbeit, die entlang des Integrationsweges geleistet wird, wird als Wärme von der Umgebung aufgenommen. Leistet das System Arbeit, fließt die Energie in Form von Wärme ins System, wird am System Arbeit geleistet, ist es umgekehrt. Voraussetzung ist also eine **diatherme Wand**. Dadurch bleibt die Temperatur entlang des Prozesses gleich.

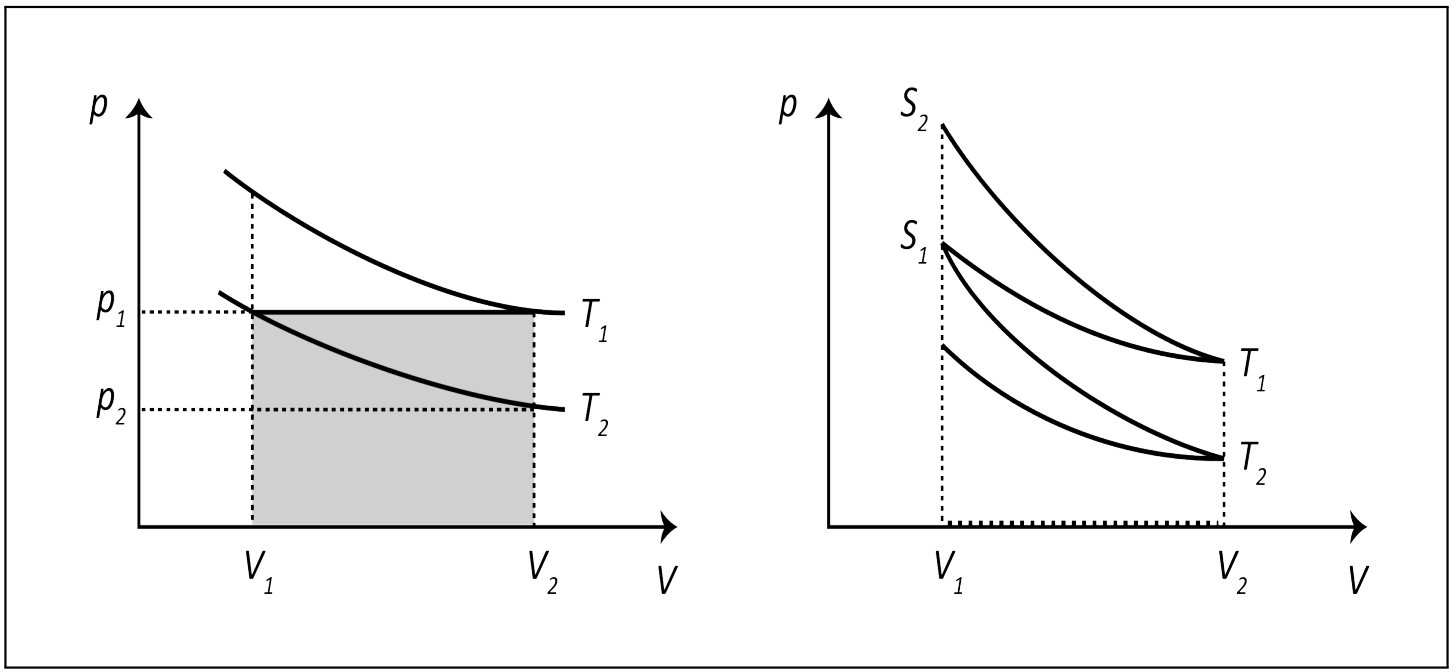
Diese sind definiert durch

$$\delta Q = 0 \rightarrow \mathrm{d}U = \delta W, \tag{3}$$

Für einen quasistatischen Prozess kann man die Arbeit über

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p(V)\mathrm{d}V$$

berechnen. Dazu benötigt man eine Funktion $p(V)$ analog zum isothermen Fall:



Die Adiabate schneidet die Isotherme in Abb. ?? mit T_1 bei V_1 und die Isotherme T_2 bei V_2. Bei der Expansion wird innere Energie in Arbeit umgesetzt, dabei wird das Gas kühler.

Für das ideale Gas ist $U(T) = c_V T$ jedoch nicht von V abhängig,

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = -p\mathrm{d}V = \delta W,$$

d. h., die Ableitung nach V entfällt und man findet für das ideale Gas:

$$c_V \mathrm{d}T = -p\mathrm{d}V,$$

mit $pV = n\mathrm{R}T$ kann man umformen:

$$c_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = -n\mathrm{R}\frac{\mathrm{d}V}{V}.$$

Beide Seiten integrieren:

$$c_V \ln T + \mathrm{a} = -n\mathrm{R} \ln V + \mathrm{b}.$$

a und b sind die Integrationskonstanten, und mit $S = \mathrm{b} - \mathrm{a}$ erhält man:

$$S = c_V \ln T + n\mathrm{R} \ln V. \tag{4}$$

Man kann mit $nR = c_p - c_V$ und der Definition $\kappa = c_p/c_V$ Gl. 4 umschreiben ($a \ln x = \ln x^a$):

$$S(T, V) = c_V \ln (TV^{\kappa-1}). \tag{5}$$

S ist eine Konstante für $\delta Q = 0$, d. h., für alle Werte von T und V auf der Adiabaten hat S den gleichen Wert.

Wichtig

Entlang adiabatischer Zustandsänderungen, $\delta Q = 0$, gilt also nach Gl. 4:

$$\mathrm{d}S = c_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + n\mathrm{R}\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0. \tag{6}$$

Offensichtlich ist S eine Funktion von T und V, und entlang der Adiabaten gilt $\mathrm{d}S = 0$ d.h., S ist eine Konstante. Damit ist

$$s = TV^{\kappa-1} \tag{7}$$

mit $s = e^{S/c_V}$ entlang der Adiabate ebenfalls eine Konstante. Adiabaten sind also Kurven, für die $TV^{\kappa-1}$ einen konstanten Wert hat.
Dies ist die sogenannte **Adiabatengleichung**, mit $pV = n\mathrm{R}T$ erhält man ähnliche Gleichungen auch für die anderen Variablenkombinationen:

$$TV^{\kappa-1} = s \qquad pV^{\kappa} = a \qquad T^{\kappa}p^{1-\kappa} = b. \tag{8}$$

a, und b sind ebenfalls Konstanten entlang der Adiabaten, z. B. $a = s \cdot n\mathrm{R}$.

- S kann damit auch als $S(p, T)$ und $S(p, V)$ geschrieben werden.
- wir erhalten die Zustandsgleichung

$$p(V) = \frac{a}{V^{\kappa}}.$$

κ ist eine Materialkonstante und a erhält man durch s bzw. S, das wir unten in Kap. ?? genauer bestimmen werden

Der Carnot'sche Kreisprozess verwendet isotherme und adiabatische Zustandsänderungen, um Wärme in Arbeit umzuwandeln.

Wenn man sie quasistatisch führt, wird genau so viel Arbeit geleistet und in dem reversiblen Arbeitsspeicher zwischengespeichert, dass der Prozess umgekehrt werden kann. Es sind beides **reversible Prozesse**.

Daher kann man den Kreisprozess auch umgekehrt laufen lassen, wobei Arbeit aufgewendet wird, um ein Reservoir zu erwärmen.

Betrachten Sie den Kreisprozess in Abb. 1, der aus zwei Adiabaten und 2 Isothermen besteht. Wir wollen nun die transferierte Wärme und geleistete Arbeit für das **ideale Gas** in jedem Teilschritt berechnen. Die entsprechende Maschine ist einfach ein Gaskolben, der im Schritt b $\rightarrow$ c mit dem Reservoir der Temperatur T_1 in Kontakt ist und die aufgenommene Wärme als Arbeit abgibt. Im Schritt c$\rightarrow$ d wird das Reservoir abgekoppelt und die Expansion geht adiabatisch weiter. Diese muss genügend 'Schwung' erzeugt haben, damit im Schritt d $\rightarrow$ a durch Kopplung an das Reservoir mit $T_2 < T_1$ isotherm komprimiert werden kann, wobei die zugeführte Arbeit als Wärme abgegeben wird, und dann im Schritt a $\rightarrow$ b die Kompression adiabatisch zum Ausgangszustand fortgesetzt wird.

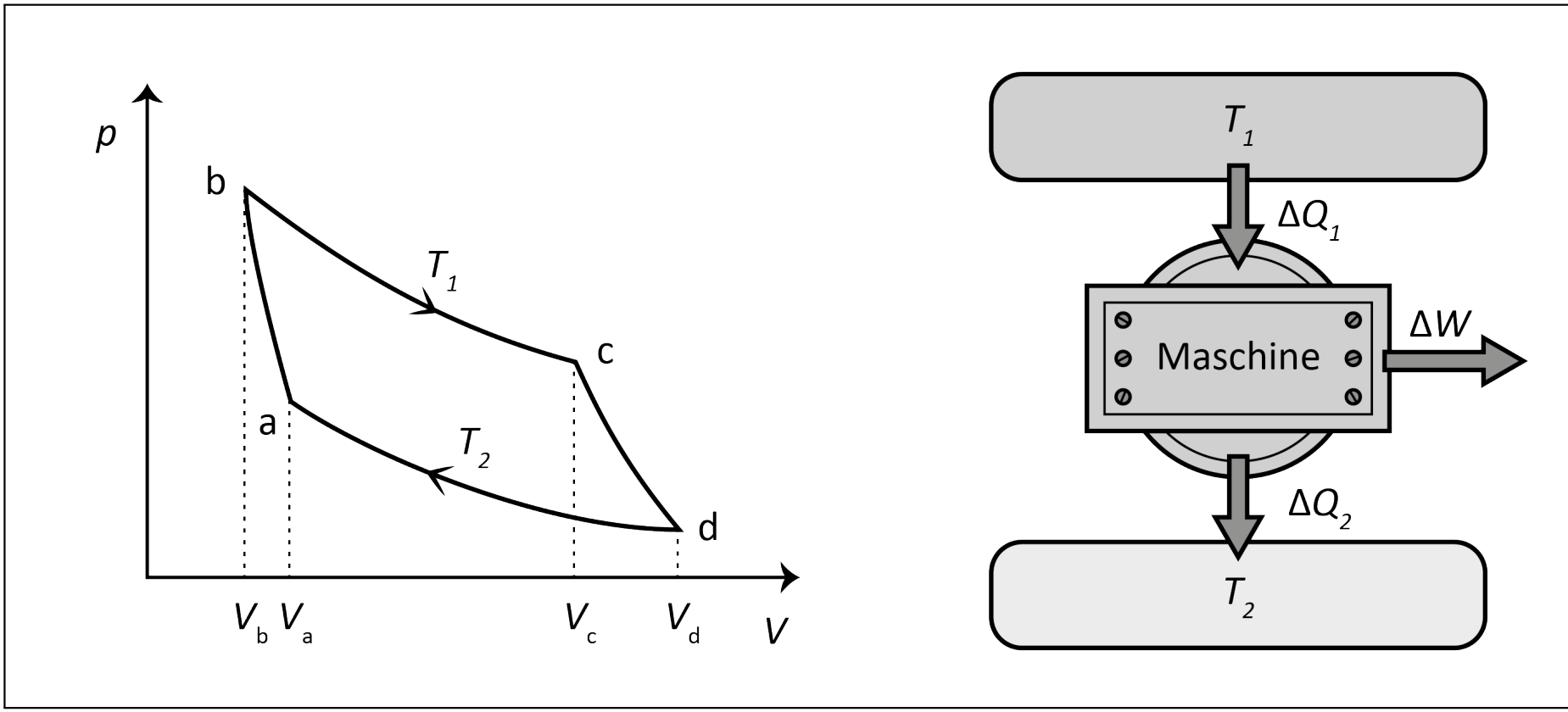


Abbildung: Carnot-Prozess und symbolische Darstellung der Maschine

- **a $\rightarrow$ b, adiabatische Kompression:**

$$\Delta Q_{\mathrm{ab}} = 0 \qquad \Leftrightarrow \qquad \Delta U = \Delta W_{\mathrm{ab}} > 0$$

Die Arbeit ist aufgrund der Adiabaten schwierig zu berechnen, wir wissen jedoch, dass die innere Energie nur von T abhängt, d. h., sie ist konstant auf den Isothermen. Damit müssen wir nur die Energie berechnen, die z. B. isochor zur Erwärmung von T_2 nach T_1 nötig ist:

$$\Delta W_{\mathrm{ab}} = c_V (T_1 - T_2)$$

- **b $\rightarrow$ c, isotherme Expansion:**

$$\Delta U = 0 \qquad \Leftrightarrow \qquad -\Delta Q_1 = \Delta W_{\mathrm{bc}} < 0$$

$$\Delta W_{\mathrm{bc}} = -n\mathrm{R}\,T_1 \ln \frac{V_{\mathrm{c}}}{V_{\mathrm{b}}} < 0$$

- **c $\rightarrow$ d, adiabatische Expansion:**

$$\Delta Q = 0 \qquad \Leftrightarrow \qquad \Delta U = \Delta W_{\mathrm{cd}} < 0$$

$$\Delta W_{\mathrm{cd}} = c_V (T_2 - T_1) = -\Delta W_{\mathrm{ab}}$$

- **d $\rightarrow$ a, isotherme Kompression:**

$$\Delta U = 0 \qquad \Leftrightarrow \qquad -\Delta Q_2 = \Delta W_{\mathrm{da}} > 0$$

$$\Delta W_{\mathrm{da}} = -n\mathrm{R}\, T_2 \ln \frac{V_a}{V_d}$$

Auf den Adiabaten gilt $TV^{\kappa-1} = s$, damit erhalten wir wegen

$$T_2 V_{\mathrm{a}}^{\kappa-1} = T_1 V_{\mathrm{b}}^{\kappa-1}, \qquad T_2 V_{\mathrm{d}}^{\kappa-1} = T_1 V_{\mathrm{c}}^{\kappa-1},$$

$$\frac{V_{\mathrm{a}}}{V_{\mathrm{d}}} = \frac{V_{\mathrm{b}}}{V_{\mathrm{c}}}.$$

Da sich die Arbeit auf den Adiabaten genau aufhebt, ist die gesamte geleistete Arbeit (vom Kreisprozess umschlossene Fläche):

$$\Delta W = \Delta W_{\mathrm{bc}} - \Delta W_{\mathrm{da}} = -n\mathrm{R}(T_1 - T_2) \ln \frac{V_d}{V_a} < 0. \qquad (9)$$

Der **Wirkungsgrad** η ist definiert durch den Quotienten aus geleisteter Arbeit und aufgenommener Wärme, wir erhalten damit für die Carnot-Maschine

$$\eta_C = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \tag{10}$$

oder

$$\eta_C = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}$$

Nach dem 1. Hauptsatz ist die vollständige Umwandlung von Wärme in Arbeit im Prinzip möglich. Die letzten Gleichungen zeigen jedoch, warum das nicht geschieht: Für das kältere Reservoir müsste $T_2 = 0\text{K}$ gelten. Faktisch kann man daher niemals ausschliesslich Wärme in Arbeit umwandeln. Im Carnot-Prozess tritt immer eine Kompression des Volumens auf, wobei die Wärme ΔQ_2 abgegeben werden muss. Der Wirkungsgrad wird sehr groß wenn T_1 groß und T_2 klein ist. Das ist auch sehr anschaulich, denn dann ist die umschlossene Fläche sehr groß.
Aber vielleicht gilt dieser Wirkungsgrad ja nicht allgemein und man kann Maschinen konstruieren, die einem anderen Gesetz folgen?

Für den Carnot-Prozess kann man zeigen:

- Der Carnot-Prozess ist reversibel.
- Der Carnot-Prozess hat den höchsten Wirkungsgrad aller zwischen zwei Temperaturreservoirs arbeitenden Maschinen.
- η_C wird von allen reversibel arbeitenden Maschinen erreicht.

Reversible Prozesse kann man umkehren, alle Größen wechseln dann nur ihre Vorzeichen. Der Carnot-Prozess besteht aus zwei Isothermen und zwei Adiabaten, allesamt reversible Prozesse. Bei einem Umlauf wird von Reservoir 1 (mit Temperatur T_1) die Wärme ΔQ_1 entnommen. Analoges gilt für das Reservoir mit der Temperatur T_2.

Daher kann man den Carnot-Prozess auch gegen den Uhrzeigersinn laufen lassen wie in Abb. 2 dargestellt. Wir können alle berechneten Größen (Arbeit, Wärme) wieder verwenden, indem wir ihr Vorzeichen umdrehen.

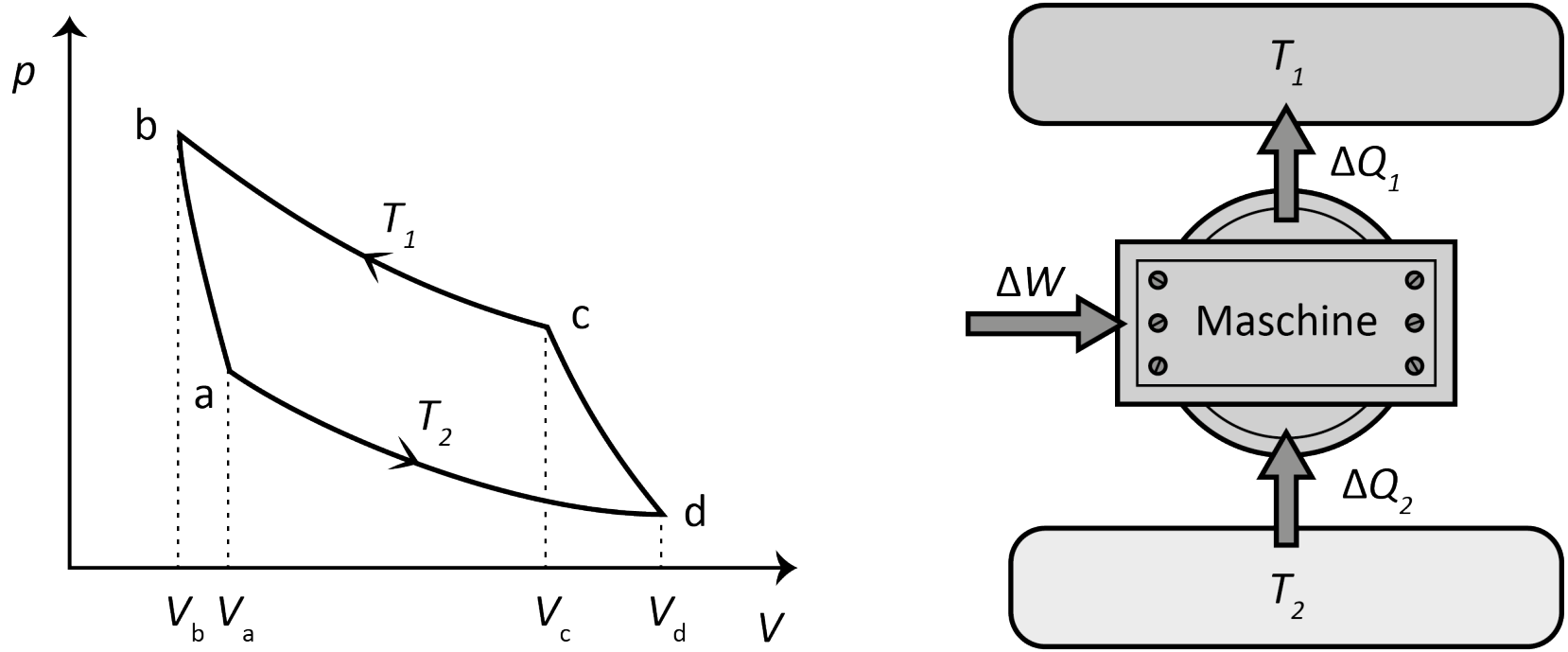
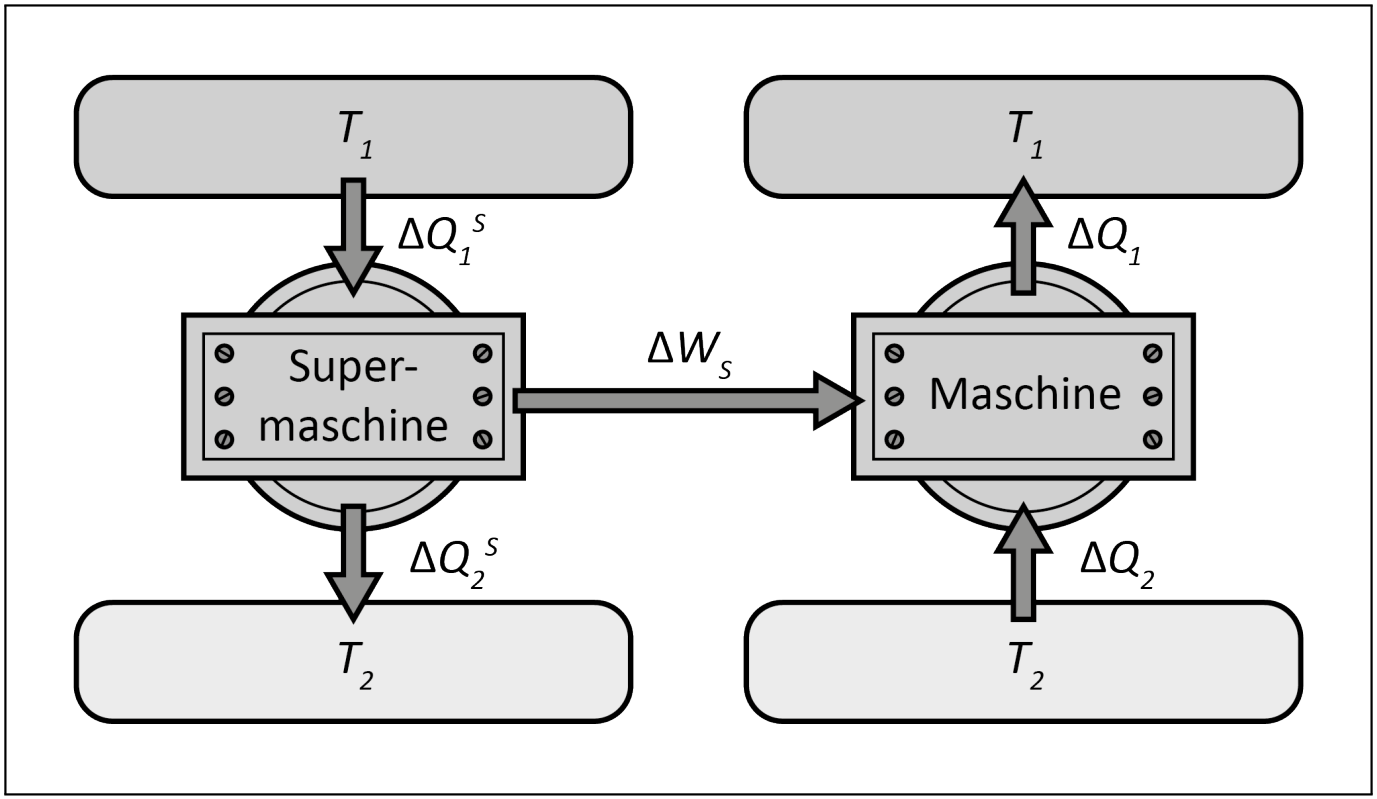


Abbildung: Carnotprozess und Wärmepumpe

Hier wird nun die Arbeit ΔW aufgewendet, um das Gas von d) nach c) zu komprimieren, die Wärme ΔQ_1 wird an das wärmere Reservoir mit Temperatur T_1 abgegeben und die Wärme ΔQ_2 dem kälteren Reservoir mit Temperatur T_2 entzogen. Man nennt solch eine Maschine **WärmepumpeWärmepumpe**, das Prinzip ist z. B. in Kühlschränken realisiert.

Nun betrachten wir eine ‚Super'-Maschine, die einen Wirkungsgrad $\eta_S > \eta_C$ hat und die eine Carnot-Wärmepumpe antreibt (Abb. 3). Diese Wärmepumpe hat den gleichen Wirkungsgrad wie die Carnot-Maschine,

$$\eta_C = \frac{\Delta W_{\mathrm{ab}}}{\Delta Q_1}.$$



Die von der ‚Supermaschine' geleistete Arbeit soll die Wärmepumpe antreiben, d. h., $\Delta W_S = \Delta W_{\mathrm{ab}}$ und mit

$$\eta_S > \eta_C \quad \rightarrow \quad \frac{\Delta W_S}{\Delta Q_1^S} > \frac{\Delta W_{\mathrm{ab}}}{\Delta Q_1}$$

folgt sofort, dass $\Delta Q_1^S < \Delta Q_1$. Diese Maschine würde nichts weiter machen, als Wärme vom kalten ins warme Reservoir zu pumpen. Mit der so erzeugten Wärme könnte man Arbeit generieren. Das wäre ein Perpetuum mobile, das nach dem ersten Hauptsatz nicht verboten wäre, die Energie bleibt erhalten, sie würde nur in einer extrem nützlichen Weise umgewandelt.

So wie es nicht gelungen ist ein Perpetuum mobile erster Art zu konstruieren, ist es auch nicht gelungen eine Maschine mit $\eta > \eta_C$ zu bauen. Also muss man folgern, dass η_C der maximale Wirkungsgrad für Wärmekraftmaschinen ist, der von allen reversibel arbeitenden Maschinen erreicht wird. Diese empirische Einsicht wird als 2. Hauptsatz der Thermodynamik formuliert, den wir in Kap. 6 einführen werden.

Wir haben bisher vier Prozesse diskutiert, die dadurch charakterisiert sind, dass jeweils eine Größe p, V, T oder S konstant gehalten wird. Die Isothermen und Adiabaten sind reversible Zustandsänderungen. Im Zusammenhang mit der Einführung der inneren Energie haben wir jedoch zwei Zustandsänderungen kennengelernt, die irreversibel sind, die irreversible isochore Erwärmung und die irreversible isotherme Expansion.

Überströmversuch

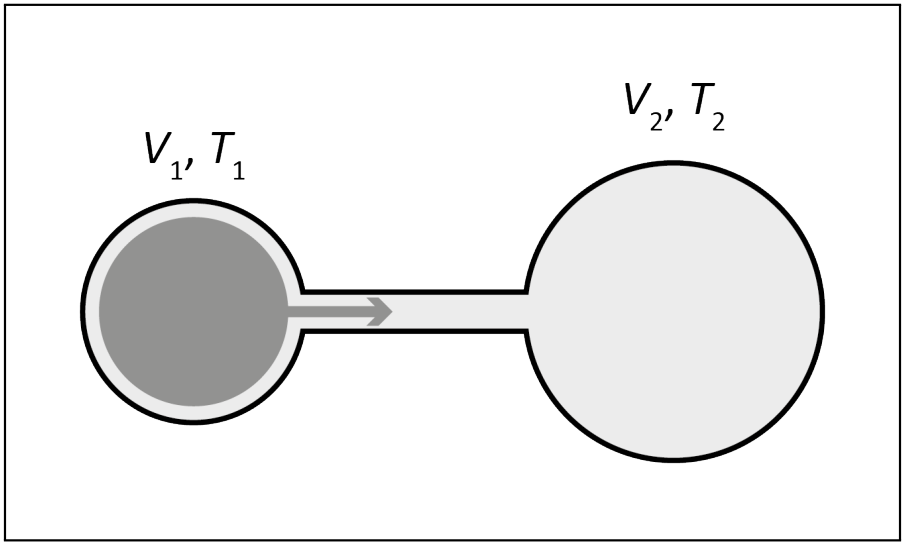
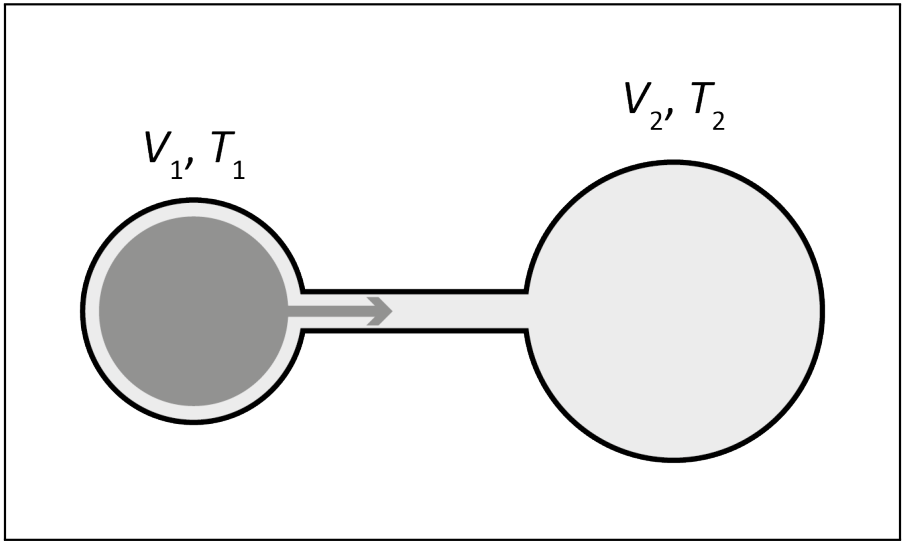


Abbildung: Überströmversuch von Guy-Lussac

Der wichtige Aspekt dieses Prozesses ist, dass dabei keine Arbeit verrichtet wird. Dadurch kühlt das ideale Gas nicht ab. Wenn Arbeit verrichtet würde hätte man den Fall der adiabatischen Expansion. Hier sinkt die Temperatur entlang der Adiabaten, da innere Energie wird in Arbeit umgewandelt wird.



Es wird ein Ventil geöffnet, wodurch sich das Gas gleichförmig im größeren Volumen verteilt. Bis sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat, sind die thermodynamischen Parameter p und T nicht definiert. Man nennt dies einen **Nichtgleichgewichtsprozess**, bei dem nur der Anfangs- und Endpunkt Gleichgewichtszustände sind.

Bei Zustandsänderungen sind wir an der Änderung der Zustandsvariablen wie etwa U interessiert.

- Um dies zu berechnen, benötigen wir einen Prozess, für den die p und T in allen Punkten definiert sind.
- Allerdings ist der Prozessweg unwichtig, da U eine **Zustandsfunktion** ist, für jeden Prozessweg zwischen zwei Zuständen erhält man das gleiche Ergebnis.
- Um einen kontinuierlichen Prozess zu definieren, kann man diese Expansion auch als stufenweisen Prozess darstellen.

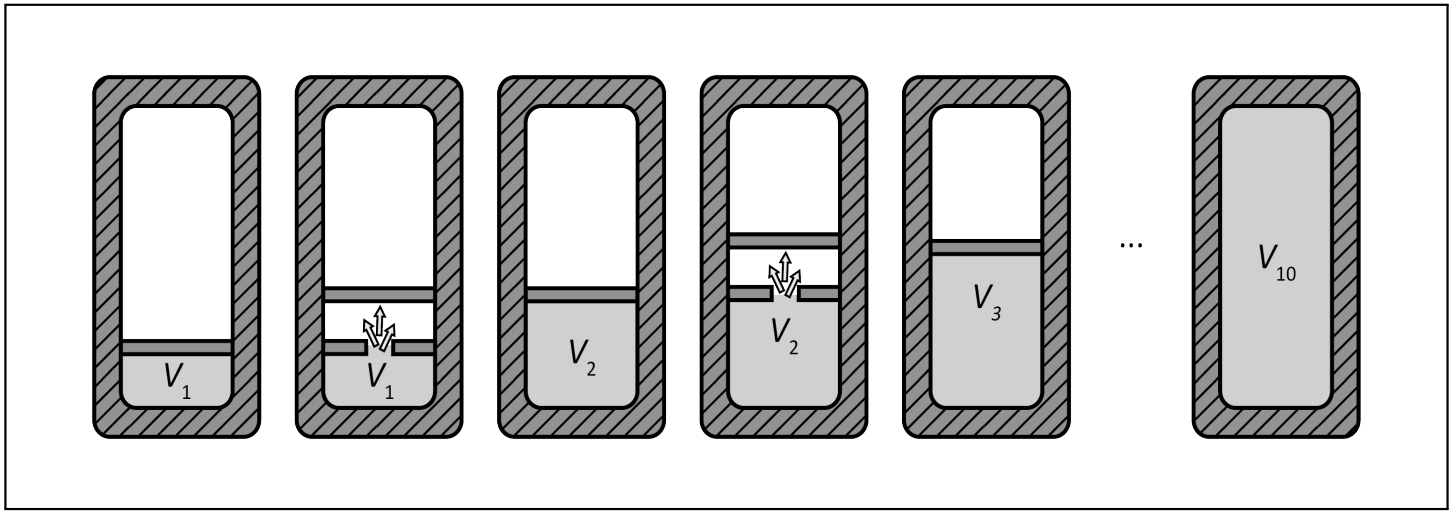


Abbildung: Überströmversuch von Guy-Lussac in mehreren Stufen.

- Wenn man die Expansionsschritte immer kleiner macht und die Anzahl der Schritte immer größer, erhält man einen quasistatischen Prozess.
- Nun ist in jedem Schritt p und T definiert, und man kann den Überströmprozess als Isotherme in einem p-V Diagramm einzeichnen.
- Dies nennt man einen **quasistatischen Ersatzprozess**.

Wie kann man verstehen, dass dieser Prozess des Überströmens nicht reversibel ist? Der Prozess kann auch wie in Abb. unten beschrieben werden:

- Man entfernt die Kopplung an das Gewicht, d. h., eine Expansion von V_1 auf V_2 geschieht, ohne dass Arbeit geleistet wird (Gewicht wird nicht gehoben!), wenn wir annehmen das das Verschieben des (idealisiert masselosen) Stempels reibungsfrei ist.
- Dabei wird das Überströmen, d. h. die Expansion des Volumens von V_1 auf V_2 durch sukzessive kleine Schritte dargestellt, für die das System immer im Gleichgewicht ist, d. h. p, V und T definiert sind.

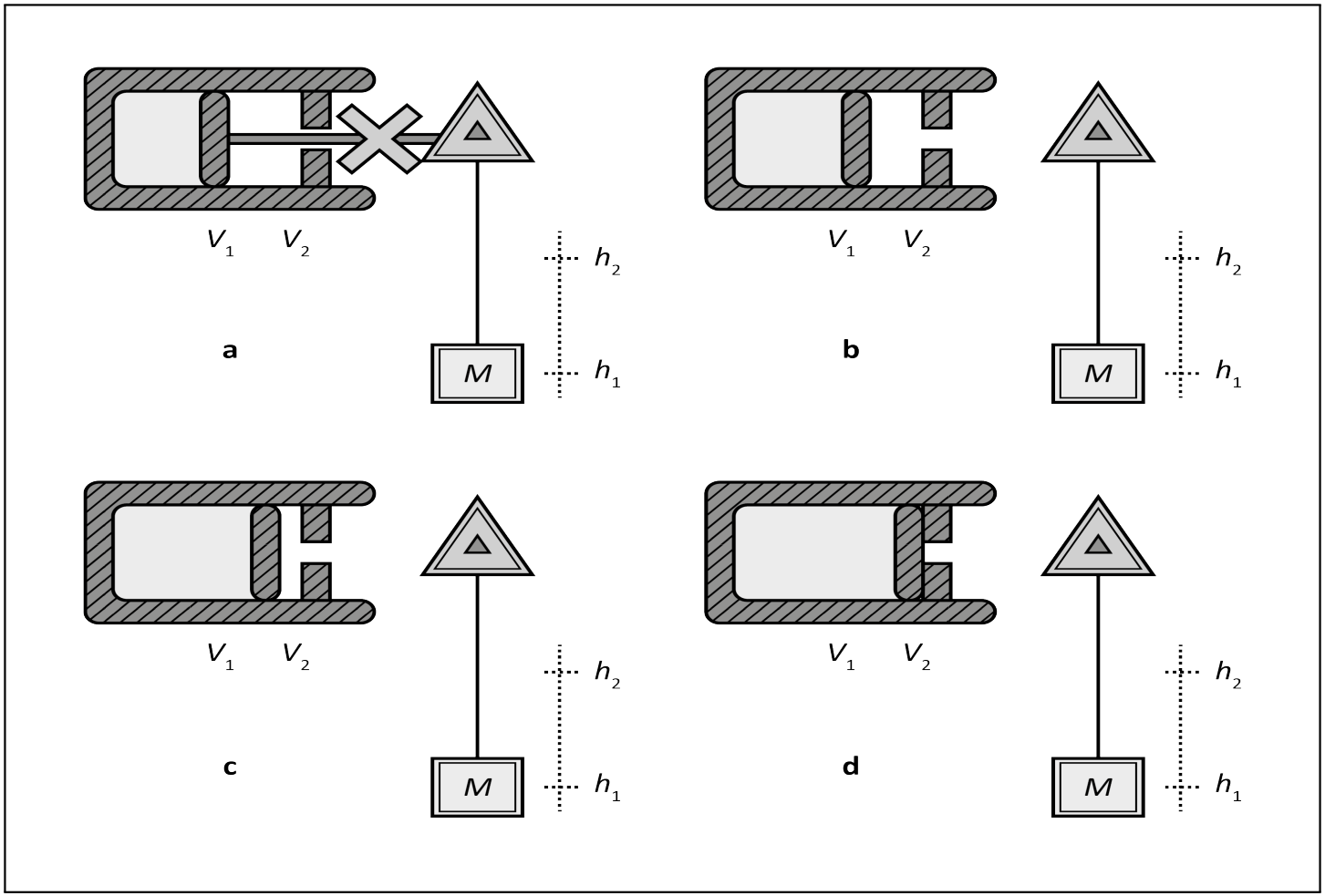


Abbildung: Entfernen der Kopplung an Gewicht und schrittweise Expansion zum Volumen V_2, ohne dass Arbeit geleistet wird, da das Gewicht auf der Höhe h_1 verbleibt. Im Grenzfall unendlich vieler infinitesimaler Schritte ist dieser Prozess quasistatisch.

Ob man nun quasistatisch führt, oder spontan expandieren lässt, führt auf das selbe Ergebnis. Man müsste von Außen eingreifen und Energie zuführen, um den Anfangszustand wieder herzustellen. Das System selbst ist nicht in der Lage, den Prozess umzukehren.

Warum ist nun die isochore Erwärmung,irreversibel?

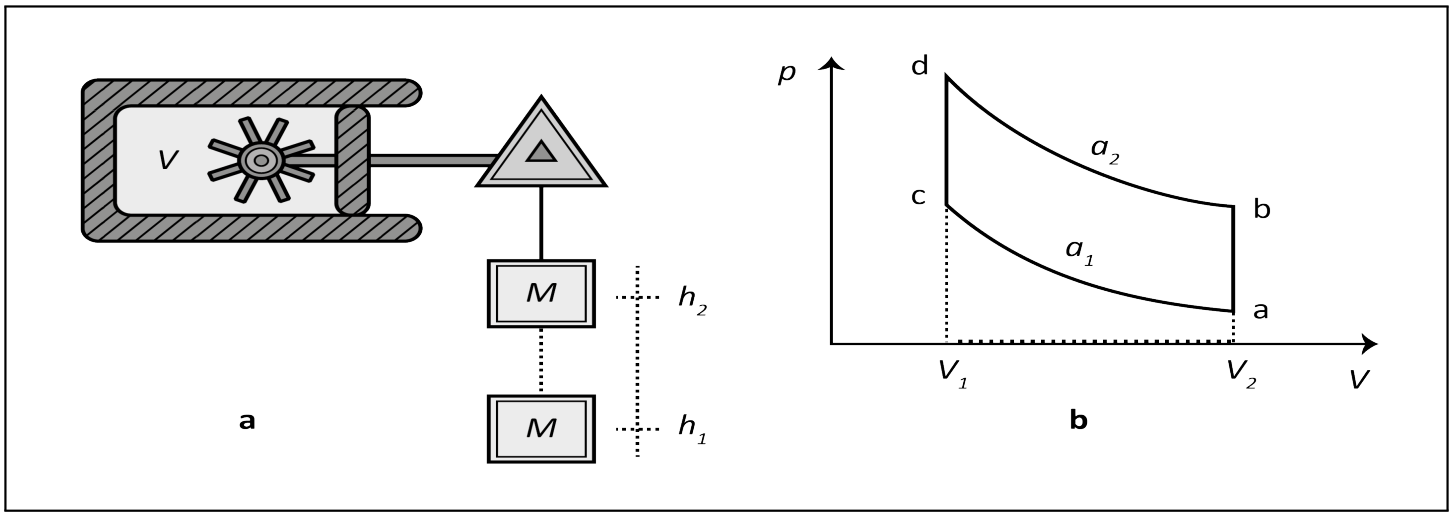


Abbildung: (a) Vorrichtung zur Umwandlung von Arbeit in Wärme, (b) Darstellung des Prozesses im p-V-Diagramm

In der Thermodynamik ist dies eine Erfahrungstatsache und wird in Kap. 6 als zweiter Hauptsatz eingeführt.

Nach der Diskussion des Carnot-Prozesses kann man verstehen, warum das so ist.

- Offensichtlich kann man die Joules'che Erwärmung nicht umkehren, da es bei der Umwandlung von Wärme in Arbeit immer einen Prozess geben muss, bei dem ein 'Verlust' von Wärme in Form von ΔQ_2 auftritt.
- Diese Energie geht nicht wirklich verloren, sie ist nun in Reservoir 2 und der 1. Hauptsatz behält seine Geltung, aber sie kann eben nicht in Arbeit umgewandelt werden.
- Das ist der Hintergrund des Postulats von Joule und Mayer: Auch wenn man die Energie bei der Erwärmung nicht direkt wieder als Arbeit herausbekommt, kann man sie in der Energiebilanz als Wärme aufführen.

Wir erwärmen also mit dem Joule'schen Rührer ein System, indem wir die Wärme $\Delta Q_1 = \Delta W$ über Arbeit zuführen, können diese Wärme nicht wieder komplett in Arbeit umsetzen, da wir die Abwärme ΔQ_2 abziehen müssen.

Man kann zeigen, dass aus der Irreversibilität der Erwärmung die Irreversibilität der isothermen Expansion (ohne Arbeit) folgt.[1] Dazu verwendet man den Kreisprozess in Abb. 8. Man kann das aber auch umgekehrt betrachten:

[1] Max Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, §110, Planck stellt die Irreversibilität der isochoren Erwärmung als Naturtatsache dar (§109), die Irreversibilität des Überströmversuchs ist dann daraus ableitbar (§110).

- Bei der adiabatischen Kompression wird das Gewicht von h_2 nach h_1 abgesenkt, dabei wird das Volumen von V_2 auf V_1 komprimiert und die Temperatur von T_2 auf T_1 erhöht. Dabei wird die Kurve B-A in Abb. 8 durchlaufen. Die Arbeit ist

$$\Delta W = U_A - U_B.$$

- Bei der isochoren Erwärmung in Abb. 7 wird dieselbe Arbeit aufgewendet, das Volumen bleibt bei V_2 und die Temperatur wird ebenfalls von T_2 auf T_1 erhöht. Es wird die Gerade B-C in Abb. 8 durchlaufen. Die zugeführte Wärme ist

$$U_C - U_B = \Delta Q = c_V(T_1 - T_2)$$

Da für das ideale Gas $U_A = U_C$ entlang der Isotherme gilt, ist also $\Delta W = \Delta Q$.

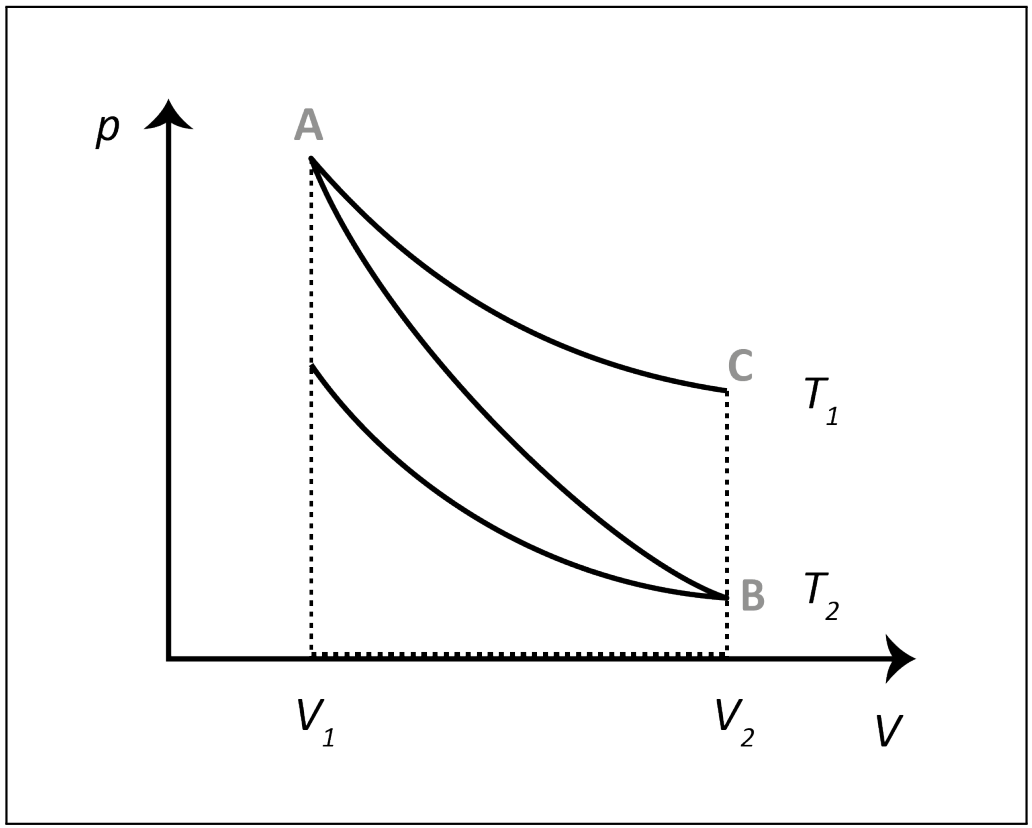


Abbildung: Isotherme und adiabatische Volumenänderung, isochore Erwärmung.

In beiden resultierenden Zuständen A und C ist das Gewicht unten. Von Zustand A aus kann man allerdings wieder expandieren, d.h. den Prozess umkehren, was von Zustand C aus nicht geht. Man kann die isochore Erwärmung also als Folge von zwei Prozessen verstehen: (a) der adiabatischen Kompression B-A und (b) der isothermen Expansion ohne Arbeit A-C in der Abbildung Da Letztere irreversibel ist, muss es die isochore Erwärmung B-C auch sein.

Auf diese Weise kann man verstehen, was Irreversibilität bedeutet. Nach dem ersten Hauptsatz geht Energie nicht verloren. Aber sie kann offensichtlich so im System verteilt sein, dass sie nicht mehr zur Umkehrung zur Verfügung steht. Die Zustände A und C, haben beim idealen Gas die gleiche Energie. Im Punkt A ist die Energie jedoch so konzentriert, der Druck p ist höher, dass sie zur Expansion wieder zur Verfügung steht. Im Punkt C ist dieselbe Energie jedoch als Wärme über ein gröseres Volumen verteilt, sodass man vom Punkt C nicht mehr nach A oder B zurückkommt.

Wichtig

Wenn ein Prozess nicht umkehrbar ist, dann ist die Energie im System so verteilt, dass sie entlang der Arbeitskoordinate zur Umkehrung nicht zur Verfügung steht.