4.3 Ideales Gas

Volumenausdehnung durch Erwärmung (K: °Kelvin; ϑ: empirische Grad-Skala, °C beispielsweise. Der Index 0 bezieht sich auf den Schmelzpunkt von Wasser bei Standarddruck):

$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273{,}15\mathrm{K}} \vartheta\right) = V_0 \frac{273{,}15K + \vartheta}{273{,}15K} = V_0 \frac{T}{T_0}$$

Bei konstant gehaltenem Druck gilt

$$\frac{V_0}{T_0} = \frac{V}{T} = \text{const.}$$ 1. Gay-Lussacsches Gesetz

für ein ideales Gas.

Bei konstant gehaltenem Volumen gilt bei Erwärmung die Beziehung

$$\frac{p_0}{T_0} = \frac{p}{T} = \text{const.}$$ 2. Gay-Lussacsche Gesetz

und bei konstant gehaltener Temperatur

$$p \cdot V = p_0 \cdot V_0 = \text{const.}$$ Boyle-Mariottesches-Gesetz

Zusammenfassung dieser drei Beobachtungen zur

„Thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases“:

(23) $$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0}$$

Gesetz von Avogadro

1 mol eines idealen Gases bei den „Normbedingungen“

$$p_0 = 1013{,}25\ \text{hPa}$$
$$T_0 = 273{,}15\ \text{K}$$

nimmt, unabhängig von seiner chemischen Beschaffenheit,
das Normvolumen $V_{m0} = 22{,}414 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3/\text{mol}$ ein,

$$R_m := \frac{p_0 V_{m0}}{T_0} = 8{,}3145\ \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$ allgemeine Gaskonstante

Die allgemeine Gaskonstante in die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases eingesetzt ergibt

(24) $p \cdot V = n \cdot R_m \cdot T$ — n: Zahl der Mole des Gases

$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R_m \cdot T$ — m: Masse des Gases; $m = n \cdot M$

$= m \cdot R \cdot T$ — mit der speziellen Gaskonstante $R := R_m / M$ und der Molmasse M.

Die Molmasse M beträgt so viel Gramm, wie die relative Atom- bzw. Molekülmasse angibt.
Die relative Atommasse (Molekülmasse) gibt an, wievielmal größer die Masse eines Atoms (Moleküls) ist als der 12. Teil der Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C.

Der Erste Hauptsatz für das ideale Gas lautet:

(25) $dU = dQ - p\,dV$

Dehnt sich das Gas aus (Volumenarbeit), wird gegen die äußere Kraft $F = p\,A$ (A ist die Querschnittsfläche des beweglichen Kolbens des Behälters, in dem das Gas eingeschlossen ist) Arbeit (Kraft · Weg) verrichtet:

(26) $dW = F\,ds = p\,A\,ds = -\,p\,dV$

Wird die Ausdehnungsarbeit des Modell-Gases quasistatisch und damit reversibel ausgeführt, bleibt bei einer isothermischen Zustandsänderung ($dT = 0$) die innere Energie U unverändert. (Zu einer expliziten Ableitung siehe [19], S. 152.) Daraus ergibt sich

(27) $dQ = p\,dV = -\,dW$ für isothermische Zustandsänderung

(24) in (27) eingesetzt:

(28) $$W = \int_1^2 dW = -\,m\,R\,T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -\,m\,R\,T\,(\ln V_2 - \ln V_1)$$

4.4 Carnotscher Kreisprozess

Historisches:

Sadi Carnot (1796 – 1832) behandelt in seiner 1824 erschienenen Arbeit „Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwicklung dieser Kraft geeigneten Maschinen“ den Carnot-Prozess, um die physikalischen Grundlagen der damals schon entwickelten Dampfmaschine zu verstehen.
1821-1826 lebte der in Paris geborene Ingenieuroffizier im Exil in Magdeburg.

Definitionen: **Wärmereservoir, Thermometer**

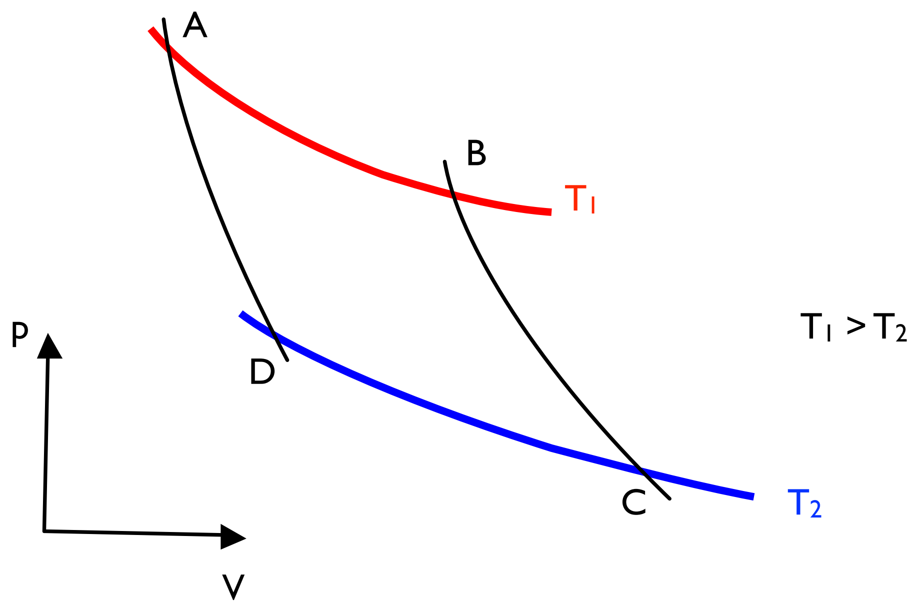
Wir betrachten ein thermodynamisches System A und bringen es in thermischen Kontakt mit einem anderen thermodynamischen System B.

Ist die Wärmekapazität des Systems B sehr klein gegen die Wärmekapazität des Systems A, können wir B als Thermometer benutzen: Bei einer Temperaturmessung am System A wird die Veränderung der Temperatur von A durch den Wärmekontakt mit dem Thermometer B vernachlässigbar klein. Die Störung des zu messenden Temperaturzustands durch die Messung bleibt dann entsprechend vernachlässigbar.

Ist die Wärmekapazität des Systems B sehr groß und befindet sich B im thermischen Gleichgewicht bei einer festen Temperatur, können wir B als Wärmereservoir benutzen: Im thermischen Kontakt mit B wird System A die Temperatur des Wärmereservoirs B annehmen, ohne dass diese sich merklich ändert.

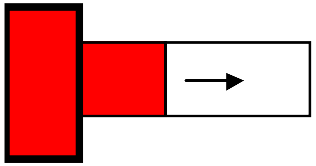
Carnotscher Kreisprozess
(siehe [19], S. 168 ff.)

p-V-Diagramm



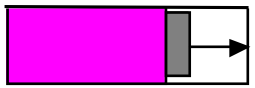
A→B

T_1



Isotherme Expansion: Wärme Q_1 zugeführt,
vom Wärmereservoir auf der Temperatur T_1

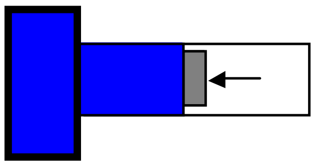
B→C



adiabatische Expansion (kein Wärmeaustausch mit der Umgebung)
$\Rightarrow T_1 \rightarrow T_2$

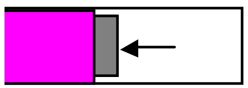
C→D

T_2



isotherme Kompression: Wärme Q_2 abgegeben,
an das Wärmereservoir der Temperatur T_2

D→A



adiabatische Kompression (kein Wärmeaustausch mit der Umgebung)
$\Rightarrow T_2 \rightarrow T_1$

AB:
Wir gehen aus vom Wert des Drucks p und des Volumens V im Punkt A. Die Temperatur in A betrage T_1. Im p-V-Diagramm führen wir in Kontakt mit dem Wärmereservoir der Temperatur T_1 eine **isotherme Expansion** durch, eine isotherme Ausdehnung, und erreichen Punkt B. Dabei wird dem betrachteten Gasvolumen, unserem Modell-System, die Wärmemenge Q_1 zugeführt. Bei der Expansion setzt das Gas die Arbeit W_{AB} frei.

$$Q_1 = |W_{AB}|$$

$$W_{AB} = m \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_A}{V_B} < 0, \quad \text{wegen } V_B > V_A \qquad \text{(dabei (28) benutzt)}$$

CD:
In Kontakt mit dem Wärmereservoir der Temperatur T_2 erfolgt eine isotherme Kompression. Dabei wir die Wärme Q_1 abgegeben und am Gas die Arbeit W_{CD} geleistet.

$$|Q_2| = W_{CD}$$

$$W_{CD} = m \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_C}{V_D} > 0, \quad \text{wegen } V_D < V_C$$

Die Beiträge der beiden adiabatischen Prozessschritte zur Arbeitsenergie heben sich auf.
Die Nutzarbeit nach einem Umlauf ist die Differenz der zugeführten und der abgegebenen Wärmemenge:

$$|W| = |W_{AB} + W_{CD}| = Q_1 - |Q_2| = Q_1 + Q_2, \quad \text{mit } Q_2 < 0$$

Unter Hinzuziehen von Adiabatengleichungen des idealen Gases ([19], S. 169)
ergibt sich $V_A/V_B = V_D/V_C$. Eingesetzt oben in W_{CD} ergibt sich für die Arbeit die Bilanz:

$$|W| = m \cdot R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

Thermischer Wirkungsgrad η = gewonnene mechanische Arbeit / zugeführte Wärme

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

$$\eta_{\mathbf{Carnot}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Anwendungen

Der Carnot-Wirkungsgrad gibt den maximalen Anteil der Wärme an, die in einer Wärme-Kraft-Maschine in mechanische Arbeit, oder zu einer ihr äquivalenten Energie (beispielsweise elektrische Energie) umgewandelt werden kann.

Leistungszahl einer Wärmepumpe: $\frac{T_1}{T_1 - T_2}$

Leistungszahl einer Kältemaschine: $\frac{T_2}{T_1 - T_2}$

4.5 Entropie

Der Carnot-Kreisprozess ist ein **reversibler** Prozess. Voraussetzung dafür ist, dass der Wärmekontakt **quasistatisch** vollzogen wird, so dass sich zu jedem Zeitpunkt ein Wärmegleichgewicht einstellt. Der Kreisprozess ist eine Abfolge von Gleichgewichts-zuständen.

Wirkungsgrad η_{Carnot} umformuliert: $1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Daraus folgt: $\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$

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

Die letzte Gleichung lässt sich als einen Kreisprozess auffassen, der aus den Zustandspunkten 1 und 2 besteht. Verallgemeinerung:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

Der Kreisprozess, der von einem bestimmten Punkt ausgeht und an diesem endet, ist unabhängig vom Weg. Die Größe

$$S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

ist eine Zustandsgröße. Seit Clausius wird sie als „Entropie“ bezeichnet. In differentieller Schreibweise:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Für einen spontan ablaufenden irreversiblen Vorgang $1 \rightarrow 2$ gilt immer:

$$S_2 > S_1$$

Dies ist der Inhalt des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Entropie am Beispiel des idealen Gases

Isotherme Expansion des idealen Gases:

$$(29) \qquad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dQ_{rev}}{T} = m\,R\,\ln\frac{V_2}{V_1} > 0, \qquad \text{wegen } V_2 > V_1$$

Zur Auswertung der rechten Seite der dritten Gleichung werden die Gleichungen (27) und (28) benutzt.

4.6 Kinetische Gastheorie, statistische Entropie

Die kinetische Gastheorie geht von einer großen Zahl von Mikroteilchen, Molekülen und Atomen aus. Deren Verhalten wird auf wenige thermodynamische Parameter wie Temperatur, Druck, Volumen reduziert. Das thermodynamische Verhalten wird statistisch aus dem mikroskopischen Verhalten abgeleitet.

Die kinetische Gastheorie stellt sich die Durchmischung zweier Gase als einen statistischen Zufallsprozess vor. Moleküle halten sich entsprechend mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in einem bestimmten Raumbereich auf. Die kinetische Gastheorie liefert eine statistische Deutung des Phänomens der Irreversibilität: Die Richtung spontan ablaufender Prozesse zeigt vom Zustand geringerer Wahrscheinlichkeit zum Zustand höherer Wahrscheinlichkeit. Mit anderen Worten: Spontane Prozesse haben die Tendenz, einen Zustand mit einer höheren „Unordnung“ anzustreben, die Organisation von Ordnung zu minimieren. Wir suchen eine physikalische Größe, die diese Tendenz beschreibt, die statistische Entropie.

Wir beziehen die Wahrscheinlichkeit eines thermodynamischen Zustands auf die Zahl seiner Realisierungsmöglichkeiten W auf der Ebene der Moleküle. Der thermodynamische Zustand, in dem die größtmögliche Zahl W von Mikrozuständen der molekularen Ebene realisiert ist, ist der thermodynamische Zustand mit der höchsten Wahrscheinlichkeit. Systeme haben die Tendenz, diesen Zustand maximaler Wahrscheinlichkeit spontan zu erreichen und darin zu verbleiben: Gleichgewichtszustand.

Wir betrachten zwei voneinander unabhängige statistische Systeme.
Das System 1 befinde sich in einem Zustand, dessen thermodynamische Wahrscheinlichkeit durch die Zahl W_1 von Mikrozuständen gegeben ist, das System 2 in einem Zustand, der durch die Anzahl W_2 charakterisiert ist. Dann ist die kombinierte Anzahl W der Mikrozustände im gesamten System, die die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Gesamtsystems bestimmen, gegeben durch

$$W = W_1 \cdot W_2$$

Für statistisch unabhängige Systeme soll sich die Entropie des Gesamtsystems additiv aus den Entropiebeiträgen der Teilsysteme zusammensetzen:

$$S(W) = S(W_1) + S(W_2)$$

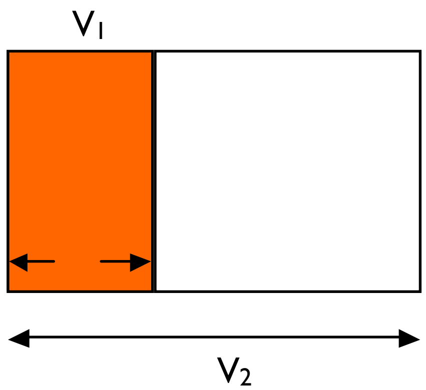
Beide Forderungen werden befriedigt durch den Ansatz

$$S(W) \sim \ln(W)$$

Die Proportionalitätskonstante wird mit k bezeichnet und nach einem Vorschlag von Max Planck Boltzmann-Konstante genannt. Die **statistische Entropie** wurde von Ludwig Boltzmann eingeführt.

$$S(W) = k \ln(W)$$

Zusammenhang zur thermodynamischen Entropie



Ein Gas ist zunächst im Volumen V_1 eingeschlossen und
expandiert dann in das Gesamtvolumen V_2.
Damit hat es im größeren Volumen V_2 mehr Realisierungsmöglichkeiten
für räumliche Bahnen.

Die Realisierungsmöglichkeiten W eines thermodynamischen Zustands wachsen mit dem Volumen.
Für ein einzelnes Molekül gilt:

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

Für N Moleküle gilt:

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$$

Entropiezuwachs bei der freien Expansion der Moleküle:

(30) $$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N = k\, N \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Vergleich mit dem Entropiezuwachs bei der Expansion eines idealen Gases (siehe (29)):

(29‘) $$\Delta S = S_2 - S_1 = n\, R_m \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(29) bzw. (29') ist die thermodynamische Entropie, (30) ist die statistische Entropie.
Beide werden gleichgesetzt:

(31) $\quad k\,N = n\,R_m$

Mit der Avogadro-Konstante N_A, der molaren Teilchenzahl $6{,}022\,140\,76 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$
setzen wir $N = n\,N_A$, wobei n die Zahl der Mole ist.

$$\Rightarrow \quad k = \frac{n}{N} R_m = \frac{R_m}{N_A} = 1{,}380\,649 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\,K}^{-1}$$

4.7 Wissenschaft, Technik, Wirtschaft

Zum langfristigen **Wachstum der Weltwirtschaft** (in %) gibt der französische Ökonom Piketty folgende Abschätzung an [24]:

	Wirtschaftsleistung der Welt	Weltbevölkerung	Wirtschaftsleistung pro Kopf
0 − 1700:	0,1	0,1	0,0
1700 − 1820:	0,5	0,4	0,1
1820 − 1913:	1,5	0,6	0,9
1913 − 2012:	3,0	1,4	1,6

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts kommt die Nutzung der Dampfmaschine in der Industrie und im Verkehr auf (Lokomotiven, Schiffe). In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts kommt die Elektrizität hinzu. Thermodynamik und Elektrotechnik werden zu einem Schlüssel für die wirtschaftlich genutzte Technik

[24] Thomas Piketty: „Capital in the Twenty-First Century“. Harvard University Press, 2014, p 73. Liegt auch in deutscher Übersetzung vor.

Der rechtsläufige Carnotsche Kreisprozess (η_{Carnot}) war in der Vergangenheit zur Beurteilung der Effektivität von Wärmekraftmaschinen (Elektrizitätskraftwerke, Antriebsmotoren, ...) wichtig. Für die Energiewende im 21. Jahrhundert wird er als linksläufiger Prozess, nämlich als Wärmepumpe (und auch als Kältemaschine) eine zentrale Rolle spielen. Die Leistungszahl für die Wärmepumpe (der Kehrwert von η_{Carnot}),

$$\eta_{WP} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

gibt an, wie viel mechanische bzw. elektrische Energie mindestens aufgewandt werden muss, um Wärmeenergie von niedriger Temperatur auf Wärmeenergie höherer Temperatur zu „pumpen“.
Wir betrachten einen Erdkollektor aus einem im Erdreich verlegten Schleifensystem von Rohren als Wärmereservoir, das selbst im Winter eine Temperatur von kaum unter 4°C (T_2 = (273+4) K = 277 K) hat. Im Gebäude wird zur Heizung (Fußbodenheizung oder andere Niedertemperaturheizung) eine Temperatur von bis zu 25°C, also T_2 = 273 K + 25 K = 298 K gebraucht. Daraus ergibt sich eine Leistungszahl der Wärmepumpe von η_{WP} = 298K/(298−277)K, also η_{WP} = 14,2. Das heißt, mittels 1 elektrischen kWh werden 14 thermische kWh bereitgestellt. Am Markt vorhandene moderne Systeme weisen eine Jahresarbeitszahl von über 5 aus. (Diese Zahl inkorporiert typische Wohnnutzungsprofile und den technisch-handwerklichen Stand und weicht vom theoretisch maximalen Wert η_{WP} ab.)

Der Anteil der fossilen Energieträger an der Heizung von privaten Haushalten in Deutschland beläuft sich (2013, siehe [25], S. 660) auf 38 Mio t SKE (Steinkohle-Einheiten) = 300 TWh. Dieser Bedarf kann durch elektrisch betriebene Wärmepumpen mit 60 TWh abgedeckt werden. Die Bereitstellung von Warmwasser für private Haushalte erhöht den Bedarf um ca 30%, also auf 80 TWh. (Zum Vergleich: Der gegenwärtige jährliche Stromverbrauch in Deutschland liegt über 500 TWh und wird zu einem Drittel schon jetzt regenerativ erzeugt)

Wird die Elektrizität für die Wärmepumpen komplett durch regenerative Energie bereitgestellt, werden ca 35 Mio t Heizöl-Äquivalent (Erdgas eingerechnet) substituiert. Schätzungsweise ein vergleichbarer Bedarf an Heiz- und Warmwasser im Bereich Industrie, Gewerbe, Handel und Dienstleistung ließe sich von fossiler Energie auf regenerative Energie umstellen.

Damit lassen sich durch Wärmepumpentechnik in Deutschland ca 70 Mio t Heizöl-Äquivalente regenerativ substituieren. Dem entspricht eine Reduktion von CO_2-Emissionen von ca 200 Mio t, das sind mehr als 20 % der gegenwärtigen CO_2-Emissionen Deutschlands. (Der Rest ist Verkehr, fossile Stromerzeugung und Industrie.)

Die Grundlage der Photovoltaik zur Erzeugung regenerativer Elektrizität ist der photoelektrische Effekt. Seine theoretische Aufklärung 1905 durch Einstein wird uns im folgenden Abschnitt „Beginn der Quantentheorie“ begegnen.

[25] Der Neue Fischer Weltalmanach 2016, Zahlen, Daten, Fakten. Fischer Verlag, Frankfurt a. M., 2015.