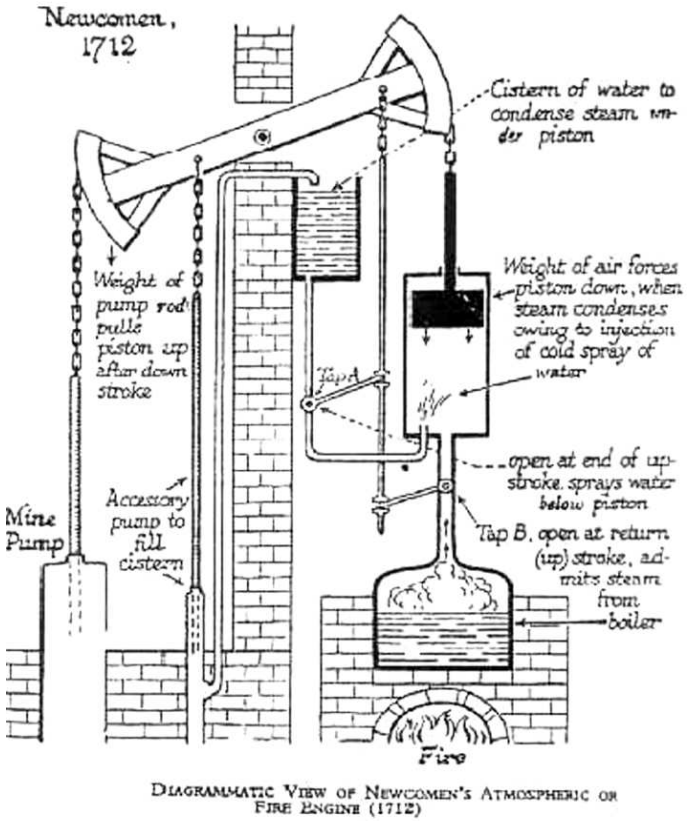
Carnots Dampfmaschine
Wasser, Wärme, Entropie

„Difficile est proprie communia dicere“

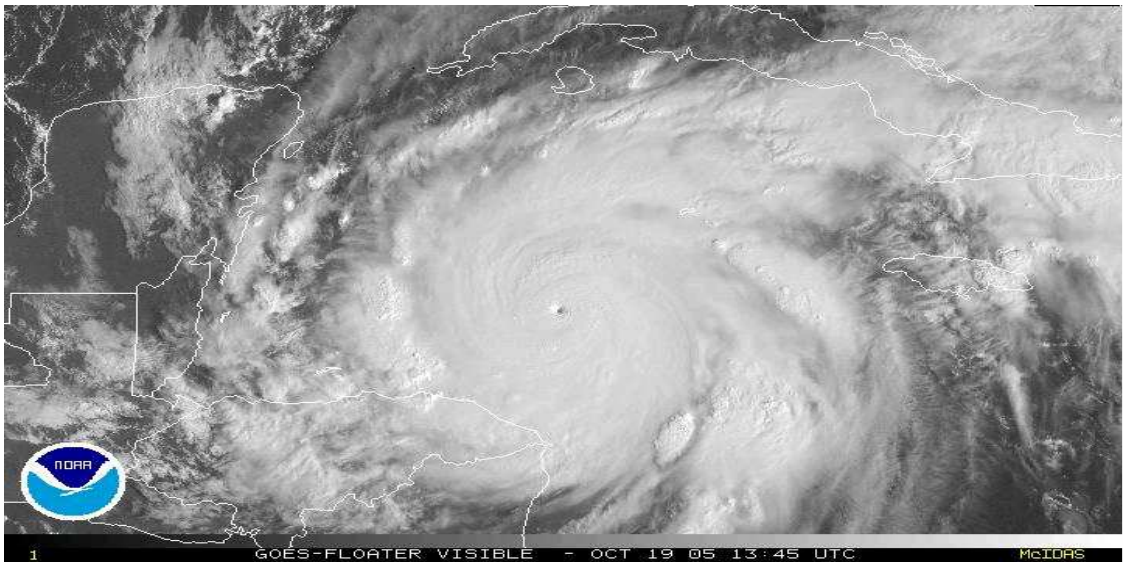


DIAGRAMMATIC VIEW OF NEWCOMEN'S ATMOSPHERIC OR FIRE ENGINE (1712)

Priv. Doz. Dr.Wolfgang Doster, TU-München

Lehrerfortbildung, „Metamorphosen des Wassers“

Oktober, 2008 Bayreuth



Woher die Verständnisschwierigkeiten mit der Entropie kommen und wie sie gelöst werden könnten

Mangelnde Relevanz der Wärmelehre im Physikbuch am Beispiel eines gängigen Exemplars:

Physik 1: Mechanik und Wärme, Dransfeld, Kienle, Kalvius
10. Auflage 2008

Inhalt:	Seiten
Mechanik	**300**
Thermische Physik:	**80**
- Temperatur und ideales Gas	20
- Thermische Eigenschaften	20
Spez Wärme, Ausdehnung, Wärmetransport, Diffusion	
- Ideale Gase, Phasenumwandlungen	15
- Wärme, Energie und Entropie, Hauptsätze	10
- Anwendungen	15

Der Begriff der „Entropie“ kommt erst nach 60 Seiten vor!
Viele Autoren versuchen die Wärmelehre weitgehend über den Energiebegriff zu erklären, die Einführung der Entropie wird oft bis zur Frage der Irreversibilität aufgeschoben.

Die Entropie wird als „schwierigster“ Begriff der Physik angesehen.
In vielen Lehrbüchern wird sogar versucht, den zweiten Hauptsatz ohne Entropie zu einzuführen. Das führt zu vielfältigen, oft missverständlichen Formulierungen.

Zitate zum zweiten Hauptsatz aus Physik 1, Seite 363
(ähnliches findet man in anderen Lehrbüchern)

„Es gibt keine Vorrichtung, die mechanische Arbeit erzeugt, indem sie nur einem Wärmebad die nötige Wärme entzieht.“

Äquivalent dazu soll sein:

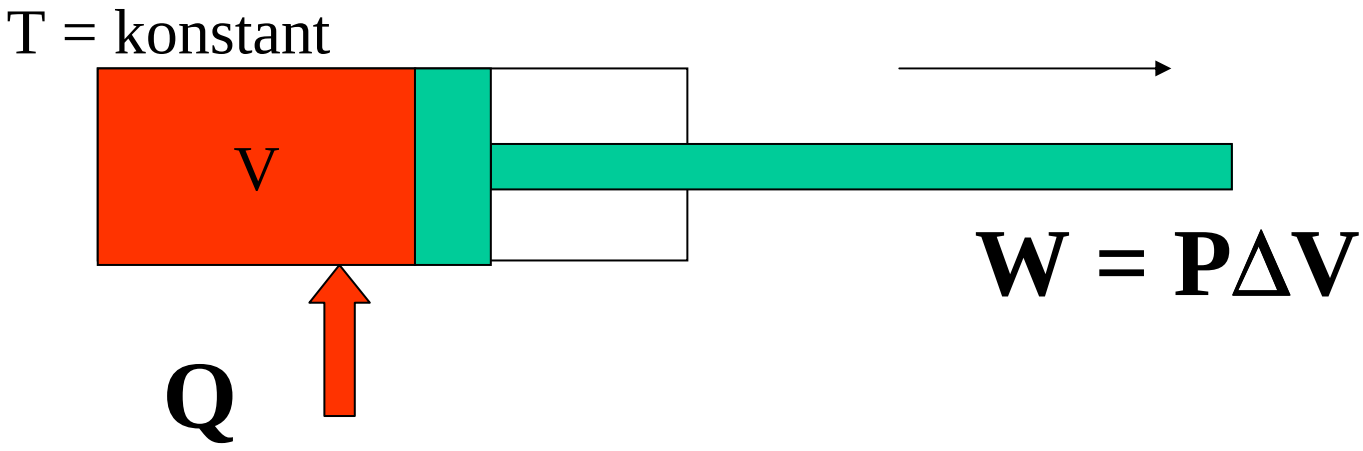
„Es ist unmöglich Wärmeenergie vollständig in Energie zu verwandeln.“

Den Autoren ist offenbar bis zur 10. Auflage nicht aufgefallen, daß ihre Formulierung nur bei zyklischen Prozessen richtig ist.
Daß man Wärme nicht vollständig in Arbeit „umwandeln“ kann, ist ein gängiges Mißverständnis, das Max Planck schon 1897 beklagt:

Max Planck in „Thermodynamik“ (1897)

„So findet man auch heute noch manchmal den zweiten Hauptsatz dahin charakterisiert, daß die Verwandlung von Arbeit in Wärme vollständig, die von Wärme in Arbeit dagegen nur unvollständig stattfinden könne, in der Weise, daß jedes Mal, wenn ein Quantum Wärme in Arbeit verwandelt wird, zugleich Notwendigerweise ein anderes Quantum Wärme eine entsprechende als Kompensation dienende Verwandlung, z.B. Übergang von höherer in tiefere Temperatur, durchmachen müsse. Dieser Ausspruch ist in gewissen ganz speziellen Fällen richtig. Ganz allgemein genommen trifft er aber durchaus nicht das Wesen der Sache….. Läßt man nun ein ideales Gas sich unter Arbeitsleistung ausdehnen, und verhindert man die Abkühlung des Gases durch gleichzeitige Zuleitung von Wärme, so behält das Gas gleichzeitig mit seiner Temperatur auch seine Energie unverändert bei und man kann sagen, dass durch den Prozess die vom Reservoir abgegebene Wärme vollständig in Arbeit verwandelt wurde…“

Die isotherme Expansion des idealen Gases ist eine einfache Vorrichtung, um Wärme zu 100% in Arbeit zu „verwandeln“.



isotherme Ausdehnung eines Gases

T = konstant, E = konstant

$$\mathbf{Q = P\Delta V = W}$$

nur: der Prozeß ist nicht zyklisch!

Wärmekapazität??

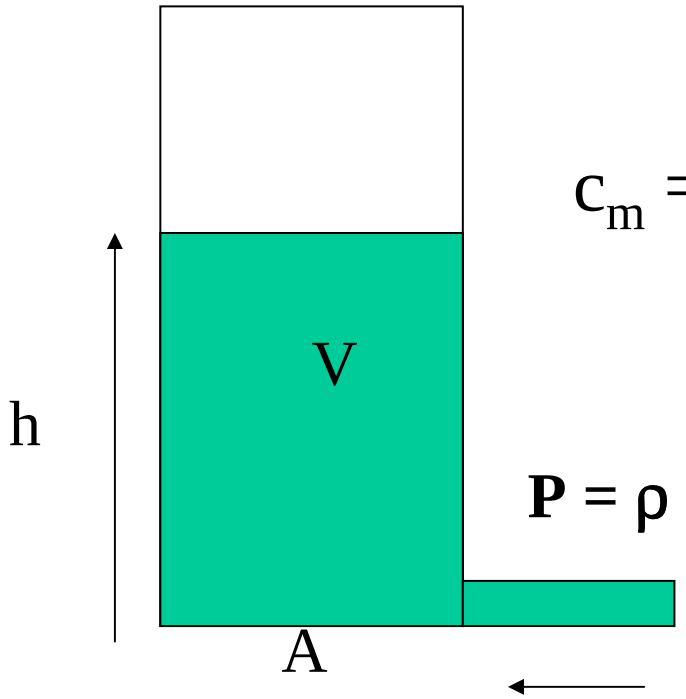
Das Problem mit der physikalischen „Kapazität“

Kapazität kommt von „capacitas“ lateinisch Fassungsvermögen

Kapazität des Weinfasses = maximales Füllvolumen V_{max} = 376 Liter

Unter „physikalischer“ Kapazität des Fasses

versteht man nicht das maximale Fassungsvermägen V_{max} sondern die Angabe wie stark das Volumen bei Druckerhöhung steigt: $c_m = dV/dP$



$$c_m = dV/dP = A\ dh/dP = A/(\rho\ g)$$

$P = \rho\ g\ h$

„Kapazität“ als physikalischer Begriff ist eine „Suszeptibilität“ (Empfindlichkeit) und kein maximales Fassungsvermögen

- mechanische Kapazität $c_m = dV/dP$ [m^3/Pa]
- elektrische Kapazität $c_q = dq/dU$ [C/V]
- Wärmekapazität $c_p = dQ/dT$ [J/K]

weiteres Problem: die physikalische Wärme Q [J] ist eine reine Transportgröße für Energie,

Wärme kann nicht in einem Körper als Menge enthalten sein!

Daher gibt es keine Wärmekapazität im physikalischen Sinn. Q ist nicht „Wärmeinhalt“.

Aus: Concepts in Thermal Physics (2008), S. Blundell

„heat is energy in transit“

„Obwohl man Wärme einem Objekt zuführen kann, dürfen Sie nicht sagen, daß ein Objekt eine bestimmte Menge an Wärme enthält. Das ist ganz anders beim Benzin in Ihrem Wagen. Sie können Ihr Auto mit Benzin voll tanken. Dann sind Sie berechtigt zu sagen, Ihr Wagen enthält so und so viel Benzin, nach Benzinuhr.
Aber mit der Wärme ist es ganz anders...“ (eigene Übersetzung)

Heat capacity:

„Since heat is energy in transit, objects have no capacity for heat.. it is really the wrong name to use..“

Dies passt wiederum nicht zu der Definition von Clausius:

„Wärme ist die irreguläre Bewegung der kleinsten Bestandteile der Materie…. „

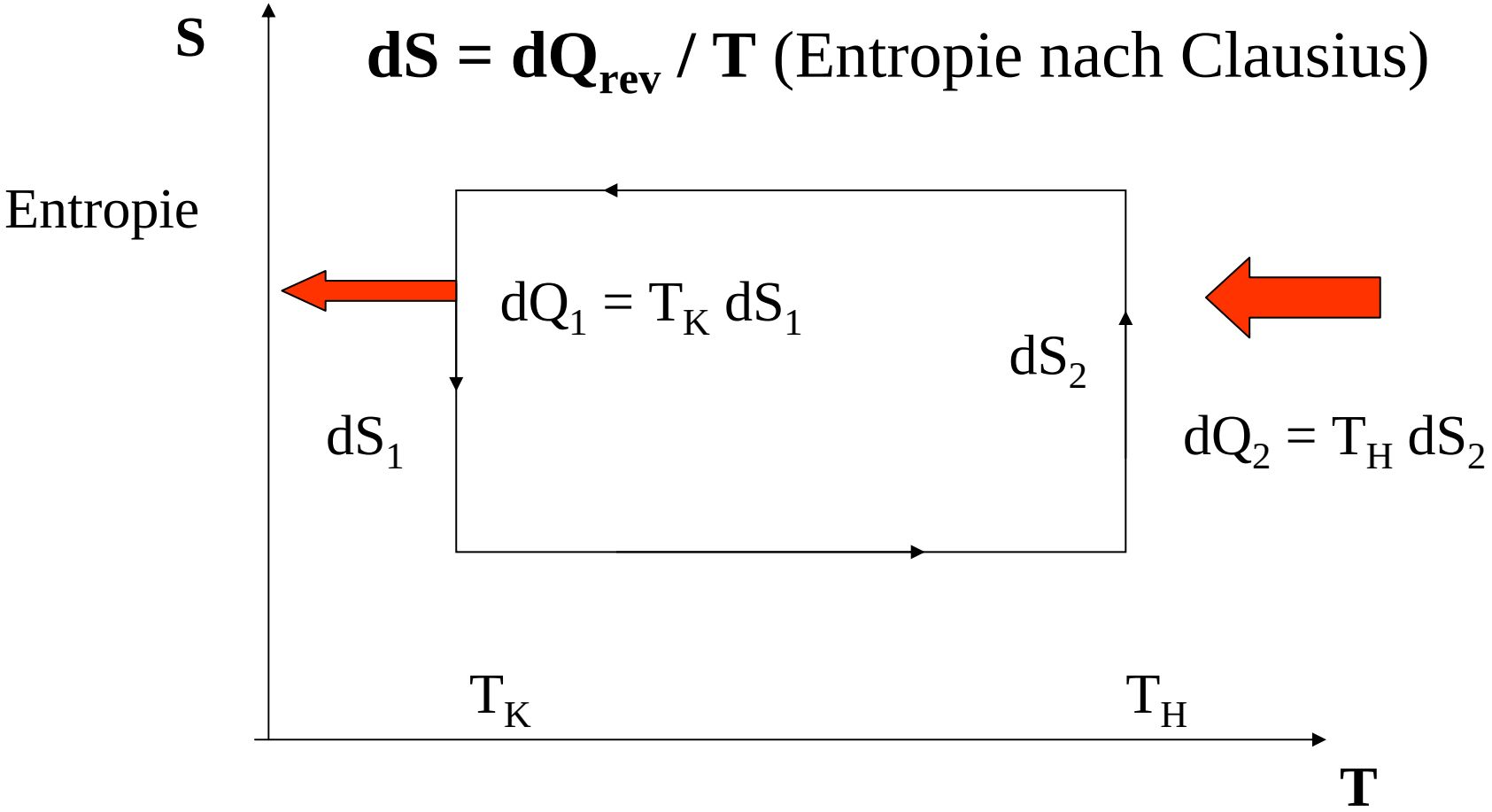
Die Verständnisprobleme fangen schon mit dem ersten Hauptsatz an, denn ein Gegenstand enthält keine Wärme, sondern innere Energie:

$$\Delta U = Q + W$$

Das bedeutet nicht:
die innere Energie eines Körpers besteht aus Wärme und mechanischer Energie, denn
Wärme und Arbeit sind reine Transportgrößen!!
sondern: die innere Energie kann durch Zufuhr von Wärme und mechanischer Arbeit geändert werden. Sobald die Energie im Körper angekommen ist, verliert sie ihre Identität und wird zur inneren Energie.

„Wärme“ Q ist keine Zustandsgröße wie S

dS = dQ$_{rev}$ / T (Entropie nach Clausius)



Entropie ist Erhaltungsgröße bei reversiblen Prozessen:

$dS_1 = - dS_2$ nicht aber Q: $dQ_1 < - dQ_2$

Bei einem Kreisprozess wird Wärme „verbraucht“!

semantisches Problem im Umgang mit dem Begriff „Wärme“

physikalische Bedeutung: Transportform für Energie

Umgangssprache: Mengenmaß für Wärmeinhalt
weitgehend identisch mit dem
physikalischen Begriff der „Entropie“

aus F. Herrmann: Karlsruher Physikkurs

Entropie im Sprachgebrauch: Teil 1

Hält man einen Gegenstand, z.B. ein Stück Eisen, über eine Gasflamme, so wird er wärmer, seine Temperatur steigt. In den Gegenstand strömt Wärme (= Entropie) hinein. Je mehr Wärme man in das Eisenstück hineinfließen läßt, desto höher wird seine Temperatur. Nimmt man den Gegenstand von der Flamme weg und packt ihn in Styropor ein, so bleibt die Wärme (= Entropie) in ihm drin. Teilt man ihn in zwei gleich große Teile, so steckt in jedem Teil die Hälfte der Wärme (= Entropie), die im Gegenstand insgesamt enthalten war. Die Wärme (= Entropie) ist also mengenartig. Es gibt eine Wärmedichte (= Entropiedichte). Bringt man einen warmen Gegenstand in Kontakt mit einem kalten, so fließt Wärme (= Entropie) vom warmen zum kalten, d. h. vom Gegenstand höherer zu dem niedrigerer Temperatur. Die Wärme (= Entropie) fließt umso besser, je größer die Temperaturdifferenz ist. Ob sie gut von einem warmen zu einem kalten Gegenstand fließt, hängt aber auch noch von der Art des

Entropie im Sprachgebrauch: Teil 2

Kontakts, der Verbindung, ab. Sind die Gegenstände durch Holz verbunden, so fließt die Wärme (= Entropie) schlechter als wenn sie durch ein Metall verbunden sind. Es gibt also gute und schlechte Wärmeleiter (= Entropieleiter).

Hält man einmal einen Behälter mit Luft und einmal einen gleichgroßen Behälter mit Wasser über eine Flamme, so stellt man fest, daß sich die Luft schneller erwärmt, d. h. schneller eine bestimmte Temperatur erreicht als das Wasser. Man muß also in das Wasser mehr Wärme (= Entropie) hineinstecken, um diese Temperatur zu erreichen. Wasser hat eine größere Wärmekapazität (= Entropiekapazität) als Luft.

Man kann einem "System" auch Wärme (= Entropie) zuführen, ohne daß es sich erwärmt. Läßt man kochendes Wasser auf der Flamme stehen, so fließt dauernd Wärme (= Entropie) in das Wasser hinein. Seine Temperatur erhöht sich nicht mehr, aber dafür wird ständig Wasser verdampft. Der Dampf muß also die Wärme (= Entropie) forttragen. Ein Gramm Dampf enthält also (viel) mehr Wärme (= Entropie) als ein Gramm flüssiges Wasser.

Läßt man einen Gegenstand, den man vorher erwärmt hat, eine Weile stehen (ohne weiter zu heizen), so fließt die Wärme

Zur Geschichte des Wärmebegriffs (sehr unvollständig)

Joseph Black (1728 - 1799) Einführung eines Mengenmaßes für die Wärme (“heat”), Unterscheidung zwischen extensiver Größe *Wärme* und intensiver Größe *Temperatur*, Entdeckung der latenten Wärme, Einführung einer Wärmekapazität als Fassungsvermögen.

Lavoisier (1787) Caloricum: Wärmestoff

B. Thompson (Graf Rumford) „bewies“ 1798 beim Kanonenbohren, dass Wärme beliebig erzeugbar ist und daher kein chemischer Stoff sein kann. **Davy** zeigt(1799) dass Eis durch Reibung schmilzt..

Gay-Lussac(1807): adiabatische freie Expansion eines Gases

Sadi Carnot (1824) beschreibt den Zusammenhang zwischen Wärme (“chaleur”) und Arbeit (“travail”) für reversible Prozesse aus heutiger Sicht zwischen Entropie und Energie

J. P. Joule (1818 - 1898) und **Robert Mayer** (1814 - 1878) Einführung der Energie, Begriff “Energieform”, Wärme ist eine Energieform, **Helmholtz**: Satz der Erhaltung der Energie…

Rudolf Clausius (1854) dynamische Theorie der Wärme,
Wärme = Energie der irregulären Bewegung kleiner Teilchen
Einführung der Entropie (Verwandlung) als $dS = dQ_{rev} / T$

Ludwig Boltzmann (1866)
statistische Deutung der Entropie

J. Willard Gibbs (1903)
formale Vollendung der Thermodynamik, Potenziale, Statistik

H. L. Callendar (1911) zeigt in einem Vortrag, dass
die Clausius'sche Entropie identisch ist mit der Chaleur (calorique) von Black und Carnot. Die Idee wird nie aufgegriffen bis

G. Falk (1984) unabhängig zum selben Schluss kommt:
„Entgegen weit verbreiteter Lehrmeinung handelt es sich bei der von Clausius eingeführten Entropie keineswegs um eine neue Größe sondern um die Rekonstruktion einer viel älteren Größe, nämlich der 100 Jahre früher von dem schottischen Chemiker Black konzipierten „quantity of heat". Eur. J. Phys. 6 (1985) 108

Sadi Carnot zur Rolle des „Wärmestoffs“ bei der Dampfmaschine

aus: Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers..(1824)
Ostwalds Klassiker Band 37

„Die Erzeugung von Bewegung ist bei den Dampfmaschinen stets an einen Umstand geknüpft, auf welchen wir die Aufmerksamkeit lenken müssen. Dieser Umstand ist die Wiederherstellung des Gleichgewichts des Wärmestoffs, d.h. ein Übergang von einem Körper mit mehr oder weniger erhöhter Temperatur auf einen anderen wo sie niedriger ist. Was geschieht denn tatsächlich in einer in Tätigkeit befindlichen Dampfmaschine? Der in der Feuerung durch die Verbrennung entwickelte Wärmestoff durchdringt die Wände des Kessels und erzeugt den Dampf, indem er sich demselben sozusagen einverleibt. Dieser nimmt ihn mit sich, führt ihn zum Zylinder, wo er irgendeinen Dienst tut, und von dort in den Kondensator, wo er sich in Berührung mit dem dort vorhandenen kalten Wasser verflüssigt. In letzter Linie bemächtigt sich daher das kalte Wasser des Kondensators des durch die Verbrennung entwickelten Wärmestoffs..“

Carnot zusammenfassend:

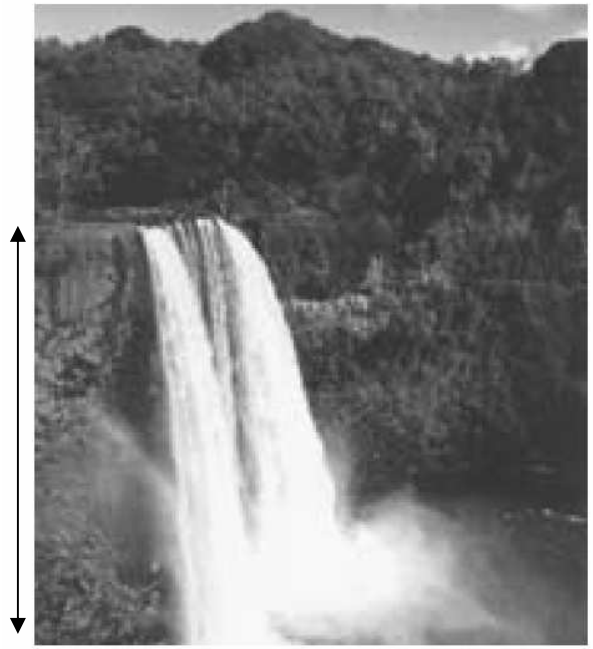
„Die Erzeugung von bewegender Kraft ist daher bei den Dampfmaschinen **nicht sowohl auf einen wirklichen Verbrauch des Wärmestoffs** zurückzuführen, sondern auf seinen Übergang von einem heißen Körper zu einem kalten. d.h. auf die Herstellung eines Gleichgewichts, welches durch eine Ursache, eine chemische Wirkung wie die Verbrennung oder irgend eine andere verursacht worden war. Dieses Prinzip findet auf alle Maschinen Anwendung, welche durch Wärme in Bewegung gesetzt werden. Nach diesem Prinzip genügt es zur Gewinnung bewegender Kraft nicht, Wärme hervor zu bringen, man muss sich auch Kälte verschaffen, ohne sie wäre die Wärme unnütz.“

Unter „Wärmestoff“ verstand Carnot kein chemisches Element sondern eine operative mengenartige (heute extensive) Größe. Der „Wärmestoff“ hat die Eigenschaften der heutigen Entropie.

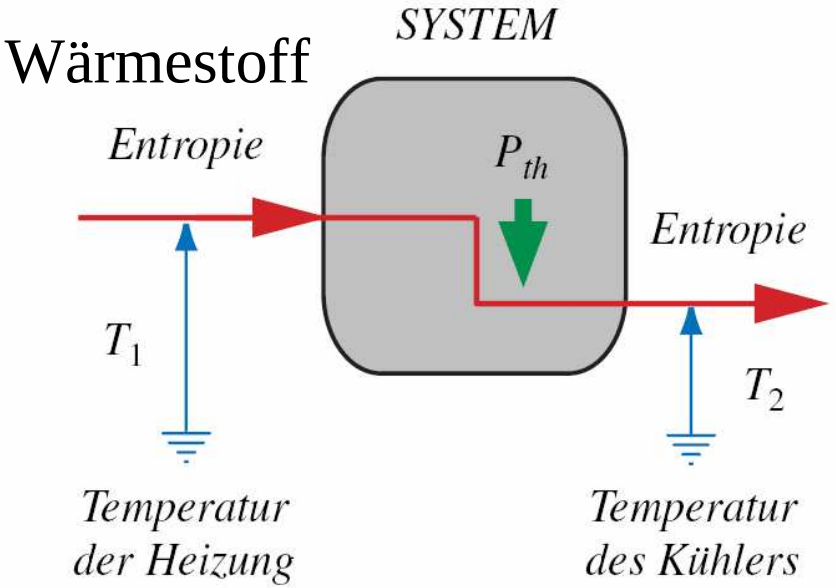
Carnots Analogie zwischen „Wärmemühle“ und Wassermühle

„Nach den bisher festgestellten Begriffen kann man sehr angemessen die bewegende Kraft der Wärme mit der des fallenden Wassers vergleichen. Beide haben ein Maximum, welches man nicht überschreiten kann., welches auch einerseits die Maschine sei, welche die Wirkung des Wassers empfängt und welches andererseits der Stoff sei, welcher die Wirkung der Wärme empfängt.
Die bewegende Kraft des fallenden Wassers hängt von seiner Höhe und der Menge der Flüssigkeit ab. Die bewegende Kraft der Wärme hängt gleichfalls von der Menge des angewendeten Wärmestoffs ab, und dem, was man seine „Fallhöhe“ nennen könnte, und was wir in der Tat so nennen wollen, nämlich dem Temperaturunterschied der Körper, zwischen denen der Austausch des Wärmestoffs stattfindet....“

mechanisch



thermisch



$$\Delta I_E = g(h_1 - h_2)\, I_m$$

I_m Massenstromstärke

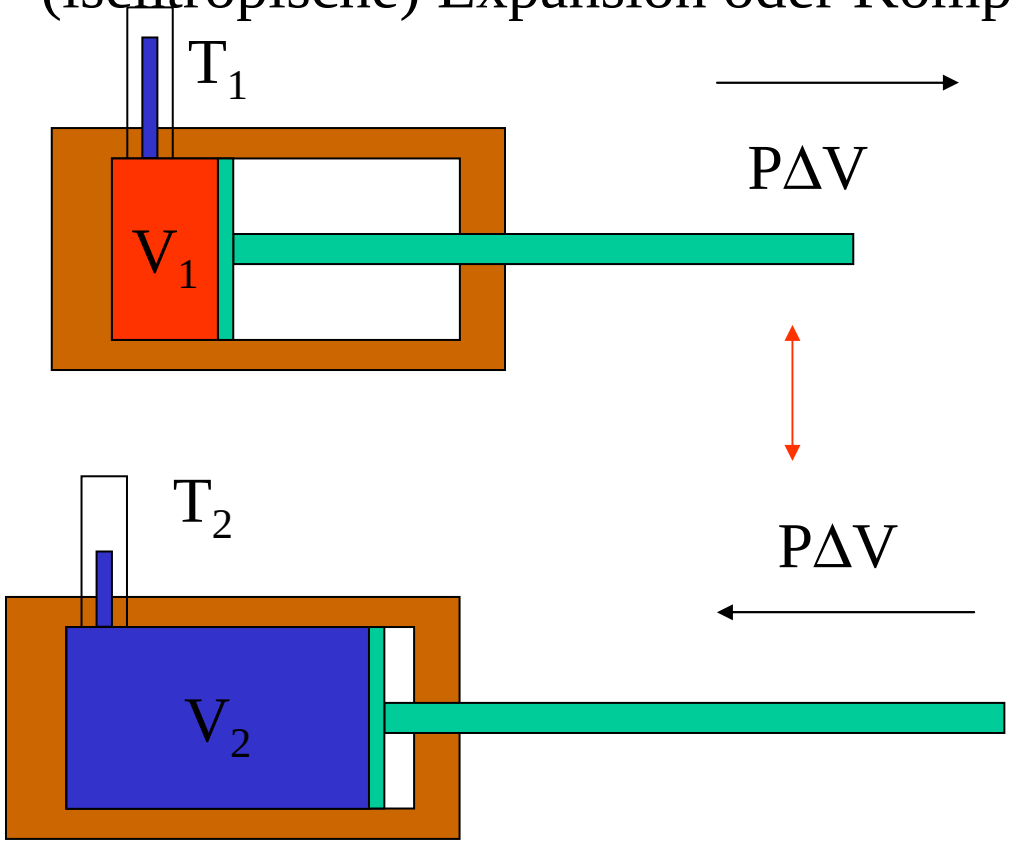
$$\Delta I_E = (T_1 - T_2)\, I_S$$

I_S Wärmestromstärke

freigesetzter Energiestrom

aus H. Fuchs et al. Physik, ein systemdynamischer Zugang für die Sekundarstufe II, h.e.p. Bern 2005

Carnot erkannte, dass für maximale Effizienz einer Maschine die irreversible Wärmeleitung zwischen Körpern unterschiedlicher Temperatur minimiert werden musste. Temperaturunterschiede werden durch reversible, adiabatische (isentropische) Expansion oder Kompression ausgeglichen.



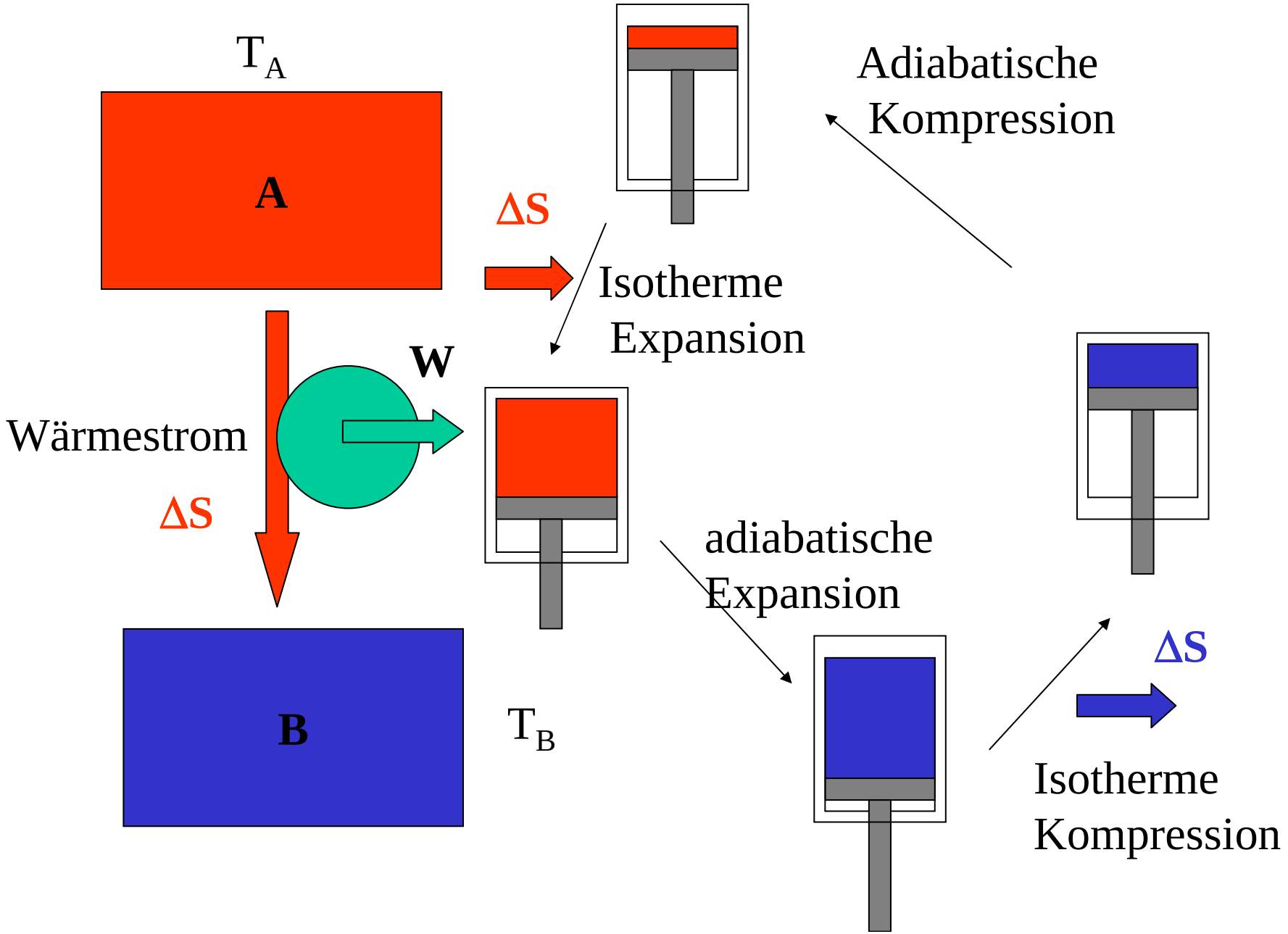
Langsame Expansion:
Temperatur nimmt ab
Energie nimmt ab
Entropie bleibt konstant

Langsame Kompression
Temperatur nimmt zu,
Energie nimmt zu
Entropie bleibt konstant

Reversibler Prozeß!!

Abkühlung und Erhitzen ohne Wärmeaustausch !

Carnot‘s Zyklus: Wärmetransport ohne Leitung



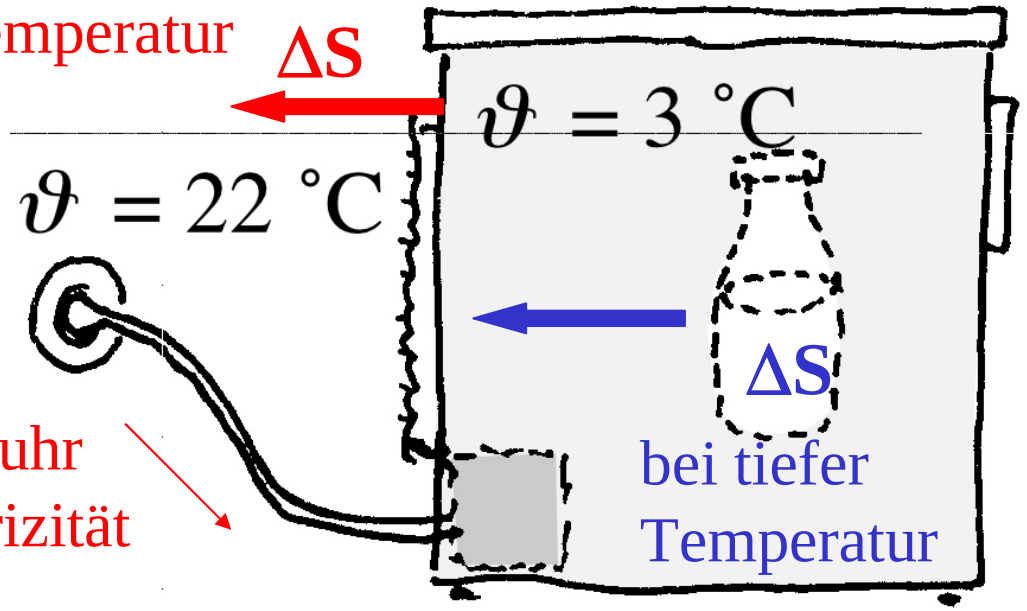
Der Carnotzyklus ist reversibel, er läuft rückwärts: Wärmepumpe

Um die Entropie von niedriger zu hoher Temperatur zu

bringen, braucht man eine Entropiepumpe (Wärmepumpe).
Analog zur Wasserpumpe, bei der Wasser von niederem Druck in einen Bereich mit hohem Druck gepumpt wird, entspricht dem Druck bei der Wärmepumpe die Temperatur.
Die intensiven Parameter spielen die Rolle des Potenzials.

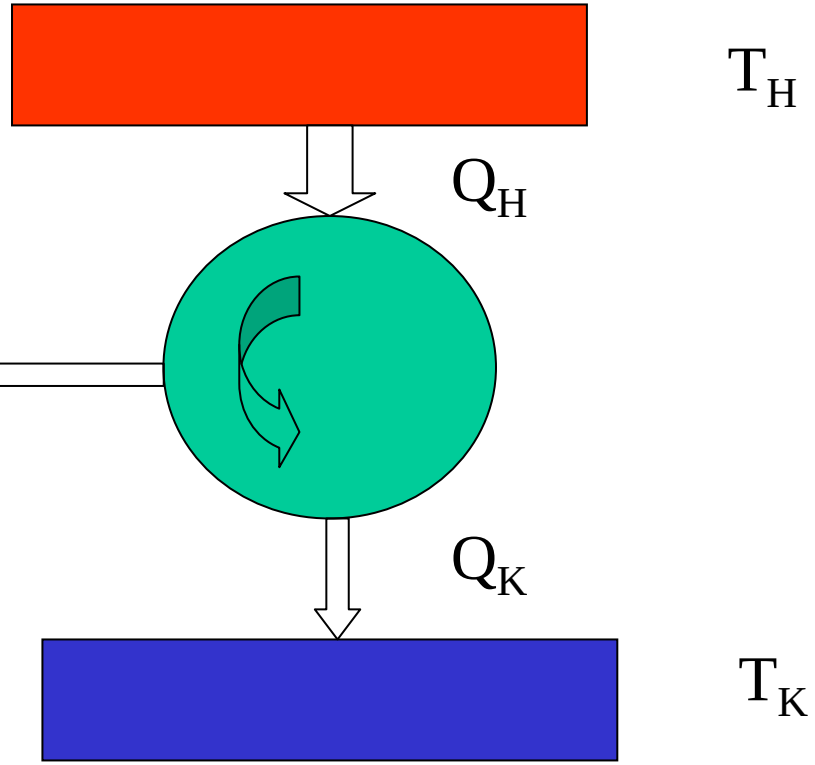
S auf hoher Temperatur

in beiden Fällen ist eine Energiezufuhr nötig, weil die Energieträger Wärme oder Wasser bei hohem Potenzial mehr Energie transportieren als bei niedrigem.



Wirkungsgrad einer thermischen Maschine

konventionelle Erklärung im Energiebild

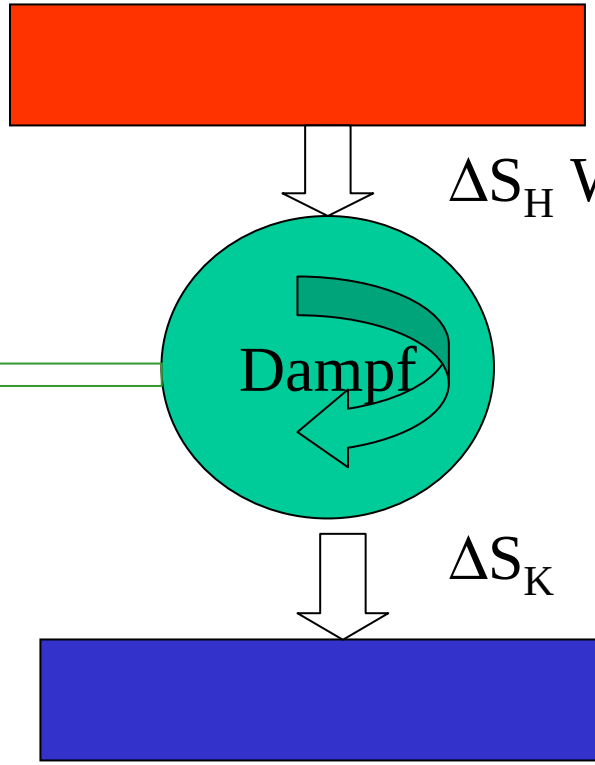


$W = Q_H - Q_K$

$\eta = W / Q_H$???

Wirkungsgrad η ergibt sich erst nach komplizierter Rechnung: Carnot Zyklus eines idealen Gases zum Beispiel.

Carnot‘s Berechnung des Wirkungsgrads im Entropiebild



T_H

ΔS_H Wärme $\Delta E_H = T_H \Delta S_H$

$W = \Delta E_H - \Delta E_K$

Dampf

ΔS_K

$\Delta E_K = T_K \Delta S_K$

T_K

2.Hauptsatz:

$\mathbf{\Delta S_K \geq \Delta S_H}$

$$\eta \leq \eta_C = W / \Delta E_H = (\Delta E_H - \Delta E_K)/\Delta E_H = (T_H - T_K) / T_H$$

„Carnot“ Wirkungsgrad einer Wassermühle:

$$\eta_C = (h_1 - h_2) / h_1$$

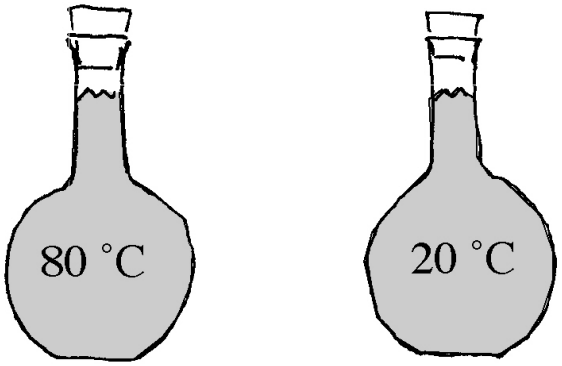
Auch bei einer Wassermühle ist der Carnotwirkungsgrad nicht 100%. Ein Teil der Energie fließt mit dem Wasser weg und kann weiter unten weiter genutzt werden. Der C-Wirkungsgrad hängt dabei von der absoluten Höhe h_1 ab. Bei gleicher Höhendifferenz ist eine Mühle in Holland „effizienter“ als im Fichtelgebirge. Das ist natürlich Unsinn, aber genauso problematisch ist der Begriff in der Wärmelehre: Er sollte besser „maximaler Konversionsfaktor“ zwischen eingesetzter Wärme und ausgehender mechanischer Energie genannnt werden.

Dass man die „Wärmemühle“ analog zur Wassermühle erklären kann, ist von großem didaktischen Vorteil. Das kann auch ein Anfänger gut verstehen. Daß man bei der Wärmemühle nicht die gesamte Energie nutzen kann, liegt also an der Erhaltung der Entropie bei reversiblen Prozessen.

Die Messung der Entropie

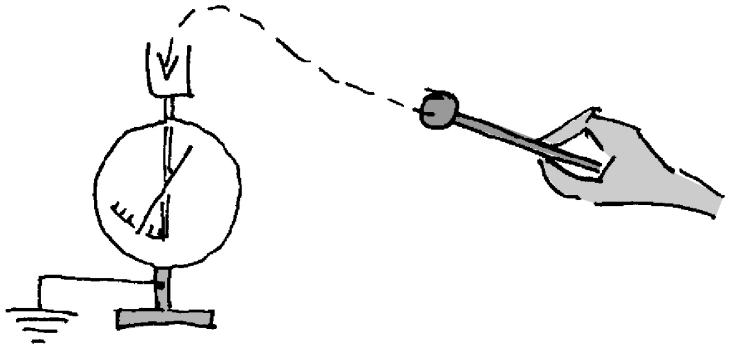
aus:
F. Herrmann
Karlsruher Physikkurs

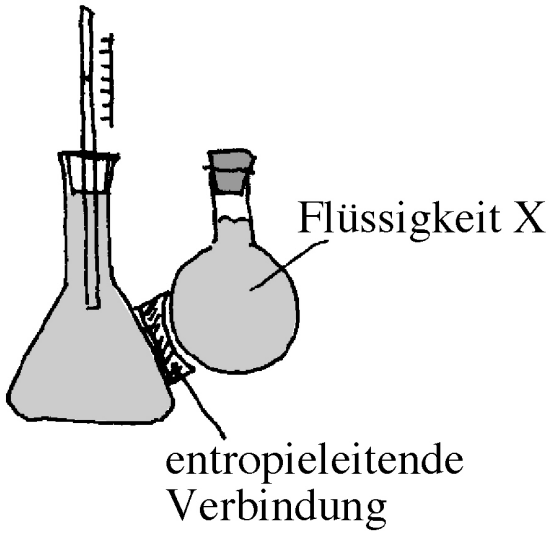
$$\Delta S = \Delta Q_{rev} / T$$



Messaufgabe: Entropie*differenz* der beiden Flüssigkeiten

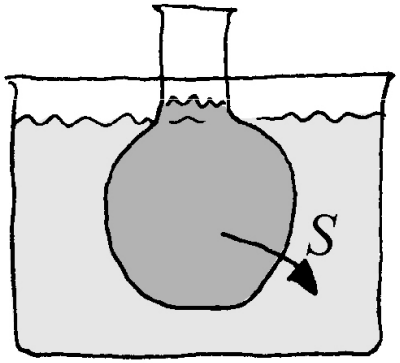
<u>ohne Entropieerzeugung</u>





unpraktisch

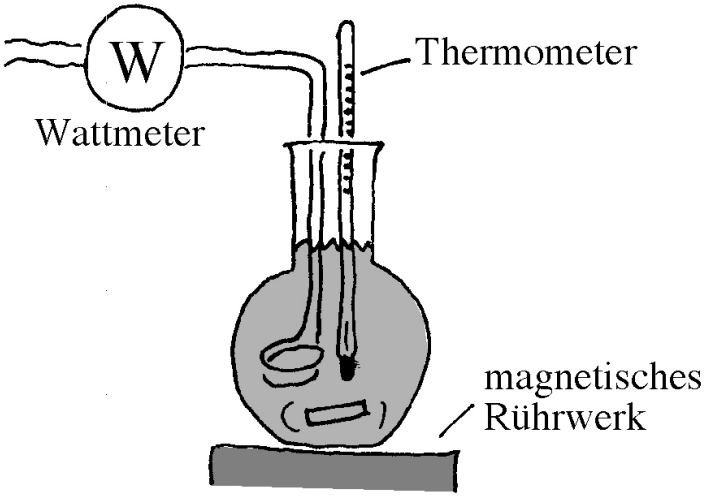
mit Entropieerzeugung



benötigte Geräte findet man zu Hause:

- *Uhr*
- *Tauchsieder*
- *Thermometer*

$$I_E = P = T \cdot I_S$$



$$S = \int_{t_1}^{t_2} I_S(t)\,dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{P(t)}{T(t)}\,dt = P\int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{T(t)}$$

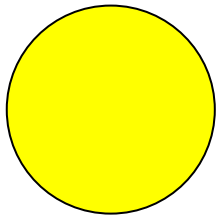
falls sich $T(t)$ im Intervall $\{t_1, t_2\}$ nur wenig ändert:

$$S \approx \frac{P}{T}(t_2 - t_1)$$

Die globale Dampfmaschine

Ströme:

Licht, Wind, Wasser, Wärme



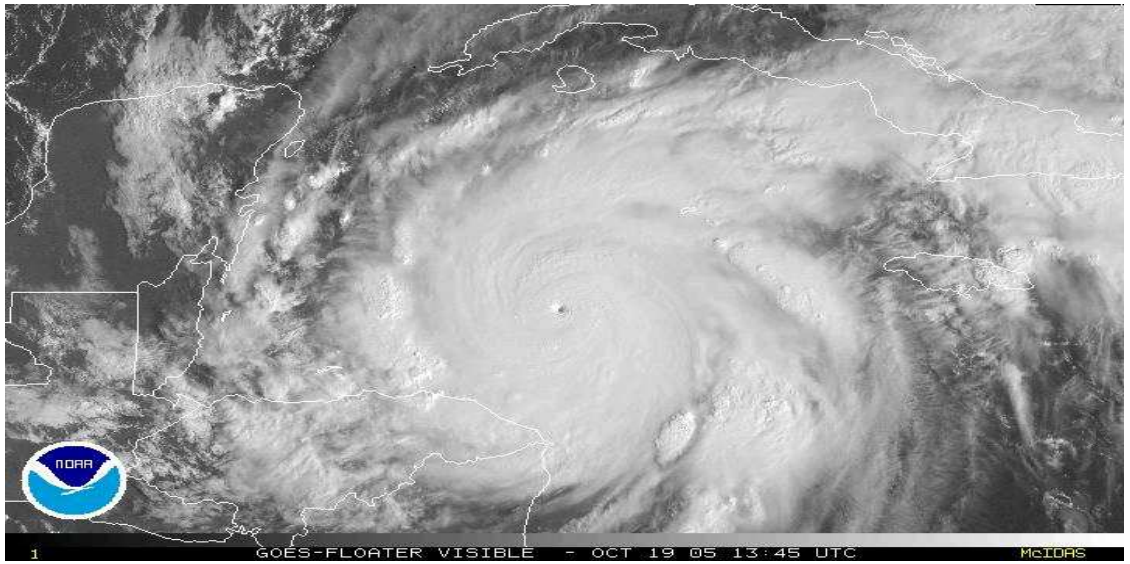
Sonne,
Strahlung,
gelb
6000° C

Weltraum

Infrarot-
Strahlung
- 34° C

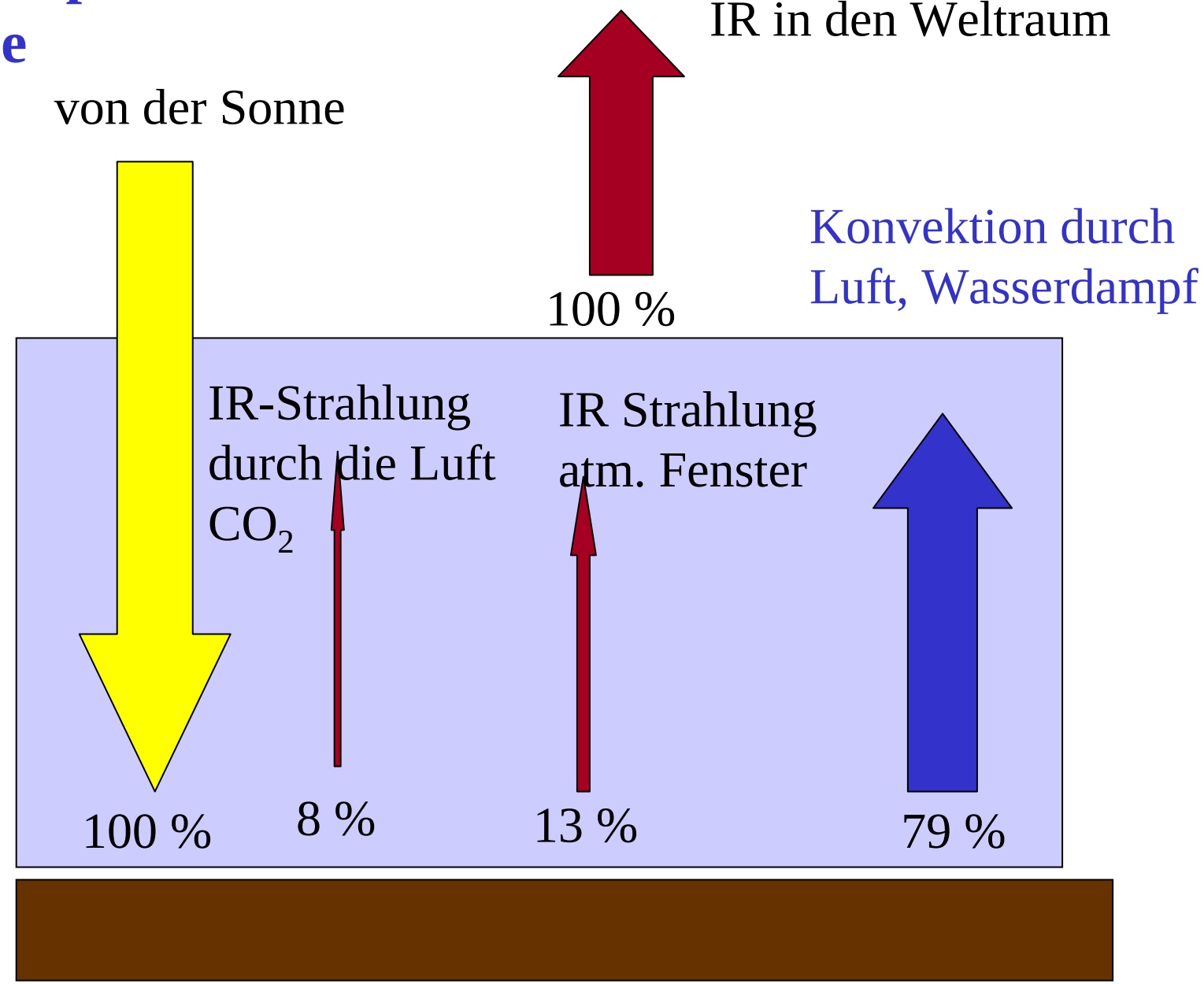
Licht → **Bewegung** → **Licht**

Energietransport durch Atmosphäre über Konvektion 80 %



Energiestransport durch Atmosphäre

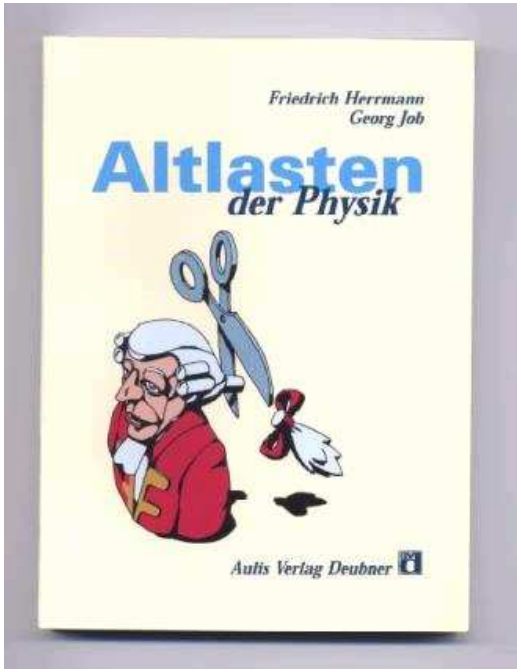
die globale Dampfmaschine



Zusammenfassung:

Der in der Physik übliche Begriff der Wärme als Transportgröße für Energie ist nicht mit der in der Umgangssprache verbreiteten Anschauung kompatibel. Dort wird sie als Mengenmaß für den Wärmeinhalt eines Körpers verstanden. Daraus resultieren häufig Missverständnisse im Physikunterricht.
Insbesondere machte diese Definition die Einführung einer weiteren unanschaulichen Größe, der Entropie, als Wärmemaß erforderlich. Aus diesem Grund gilt die Wärmelehre als schwer verständlich, oft selbst bei Chemikern und Physikern. Die Beschäftigung mit der Entstehungsgeschichte der Thermodynamik lässt die Festlegung als historisch begründet, aber nicht als logisch zwingend erscheinen. Alternativ hätte man, kompatibel mit dem allgemeinen Sprachgebrauch, den Begriff der „Wärme“ als generelles Mengenmaß für thermische Prozesse verwenden können.
Eine Neuinterpretation der Wärmelehre in diesem Sinne wurde vor allem von der Karlsruher Schule angestrebt. Dort wurde gezeigt, daß sich so die Wärmelehre stark vereinfachen und mit anderen Teilbereichen der Physik unter einen Hut bringen lässt (Wassermühle, Wärmemühle). Die meisten Kollegen sind allerdings der Meinung, daß man ein altbewährtes Konzept (mühsam angelernt) nicht allein aus didaktischen Gründen ändern sollte. Warum es den Studenten zu einfach machen? Originalton: Das stiftet nur Verwirrung! Meine eigenen Erfahrungen bei der Ausbildung von Physikern und Lehrern sind andere. Einmal die Entropie S mit Wärme und Q als die mit der Entropie transportierte Energie TdS identifiziert, gab es kaum je wieder Schwierigkeiten, selbst bei Berufsschullehrern..Die Haushaltswissenschaftler konnten den Kühlschrank in Analogie zur Wasserpumpe nicht nur erklären sondern auch berechnen! Obwohl ich kein Mitglied der KPK Gruppe bin, haben die Ideen von F. Herrmann und G. Job mich stark inspiriert.

Weiterführende Literatur:



F. Herrmann, G. Job
Altlasten der Physik
Sehr zu empfehlen!

Hochschule:

G. Job, Neudarstellung der Wärmelehre, Entropie als Wärme
Akademische Verlagsgesellschaft 1972

H.U. Fuchs
The Dynamics of Heat
Springer Verlag 1996 neu: 2010 (exzellent!)

G. Job, R. Rüffler
Physikalische Chemie, Vieweg + Teubner Verlag 2011

Schule:

H. Fuchs et al., Physik, ein systemdynamischer
Zugang für die Sekundarstufe II, h.e.p. Bern 2005

F. Herrmann: Karlsruher Physikkurs
http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/index.html

Schulbücher S1/2 im Aulisverlag:

1) Energie, Strömungen, Mechanik
   Wärmelehre
2) Daten, Licht, Elektrizität
3) Physikalische Chemie, Atome, Kerne