

Isoenergetische Prozesse

Das Wort „isoenergetisch“ enthält im Grunde genommen einen Pleonasmus in sich, da die Energie eine Erhaltungsgrösse ist.

Es geht bei unseren Betrachtungen jedoch um Prozesse, bei denen die innere Energie vor und nach dem Prozess gleich gross ist, also demnach die Prozesse isoenergetisch ablaufen.

Es gibt offensichtlich isoenergetische Prozesse bei denen jeglicher Energieaustausch mit der Umgebung verunmöglicht ist, wenn das System einerseits ruhend und volumenstarr (isochor) ist und deswegen ein Austausch von mechanischer Arbeit, bzw. Impuls mit der Umgebung verhindert ist und andererseits das System eine adiabatische Umhüllung aufweist, welche den Austausch von Wärme (getragen von Entropie) mit der Umgebung verunmöglicht.

Daneben betrachten wir isoenergetische Prozesse, bei denen zwar während dem Prozess ein Austausch von Energie mit der Umgebung erfolgt, in der Bilanz jedoch unverändert bleibt, d.h. die Summe der Energieströme von/zur Umgebung ist bei diesen Prozessen ausgeglichen.

Nachstehend noch einige Vorbemerkungen zu Sadi Carnot und zum Karlsruher Physikkurs KPK^[1], da unsere Betrachtungen zum Teil auf deren Überlegungen basieren.

Sadi Carnot hat im Jahr 1824 in seinen « Réflexions sur la puissance motrice du feu » („Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers“) grundsätzliche Überlegungen zur maximal möglichen Nutzbarmachung von Wärme (oder Wärmestoff, wie dies in der deutschen Übersetzung benannt wird) zur Erzeugung von bewegender Kraft, bzw. Prozessleistung wie wir dies heute bezeichnen wollen, gemacht.

Dabei hat er die Wirkung des über ein Temperaturgefälle fliessenden Wärmestoffs mit jener des über eine Gefällsstufe fliessenden Wassers verglichen.

Zitat aus der deutschen Übersetzung:

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 Wärmestoffes ab, und dem, was man seine Fallhöhe nennen könnte, und was wir in der That so nennen wollen, nämlich dem Temperaturunterschied der Körper, zwischen denen der Austausch des Wärmestoffes stattfindet.

Diese Analogie haben die Physikdidaktiker der Universität Karlsruhe wieder aufgegriffen und auf weitere Gebiete der Physik und die physikalische Chemie angewendet und daraus den innovativen Physikkurs KPK^[1] entwickelt und dabei die Entropie als verständliche Grösse im Sinne des Wärmestoffes von Sadi Carnot neu vermittelt.

Ebenso wurde auf dieser Basis an der Zürcher Hochschule der Angewandten Wissenschaften (ZHAW) die SystemPhysik^[2] aufgebaut.

Das Wesentliche beim KPK aus unserer Sicht ist, dass die Energie, als Erhaltungsgrösse, die also per Definition weder erzeugt noch vernichtet werden kann, immer zusammen mit einer anderen mengenartigen Grösse bewegt, ja von dieser getragen wird und in Prozessen von einer mengenartigen, extensiven Grösse zu einer anderen mengenartigen Grösse umgelagert, bzw. übertragen werden kann. Zu jeder mengenartigen Grösse gehört das Potential bzw. die Tragfähigkeit für Energie (intensive Grösse), wie folgt:

	mengenartige Grösse extensive Grösse	Potential intensive Grösse	Stromstärke der mengenartigen Grösse	Energiestrom [in Watt]
Mechanik	Impuls p	Geschwindigkeit v	Impulsstrom I_p , (Kraft)	$P = v \cdot I_p$
Elektrizität	Ladung Q	el. Spannung U	el. Strom I	$P = U \cdot I$
Wärme	Entropie S	Temperatur T	Entropiestrom I_s	$P = T \cdot I_s$
Chemie	Stoffmenge n	chem. Potential μ	Stoffstrom I_n	$P = \mu \cdot I_n$

Fällt nun eine mengenartige Grösse über eine zugehörige Potentialdifferenz, so wird dabei die Differenz des zugehörigen Energiestromes als Prozessleistung frei verfügbar. Also z.B. bei der Elektrizität ergibt sich eine Prozessleistung von $P = \Delta U \cdot I$ (Spannungsdifferenz multipliziert mit dem elektrischen Strom) oder in der Thermodynamik eine Prozessleistung von $P = \Delta T \cdot I_s$ (Temperaturdifferenz multipliziert mit dem Entropiestrom).

Wir wollen uns nachfolgend mit einigen Prozessen befassen, welche bei gleichbleibender innerer Energie, also eben isoenergetisch, ablaufen. Dabei versuchen wir die Prozessabläufe mit dem Energieträgerkonzept des KPK zu erläutern.

Die Thermodynamik befasst sich klassischerweise mit statischen Gleichgewichtszuständen (Thermo-„Statik“); alles ist in Ruhe und homogen, so dass dann eindeutige, für das gesamte Innere des System gültige Zustandsgrössen angegeben werden können. Idealprozesse stellt man sich demnach so vor, dass diese in unendlich kleinen und unendlich langsamen Schritten durchlaufen werden um Gleichgewicht und Homogenität zu erhalten.

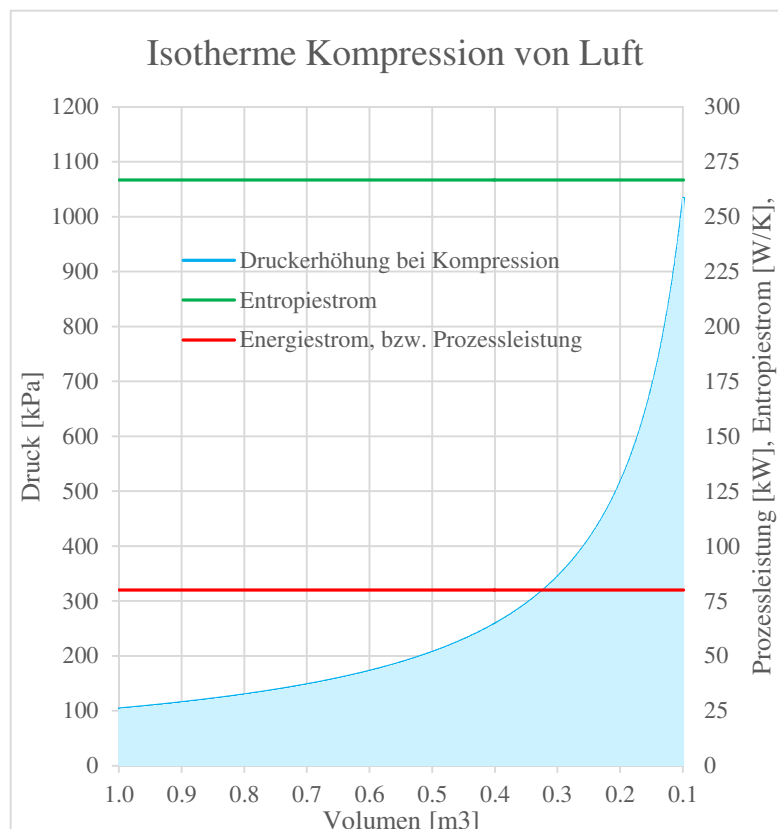
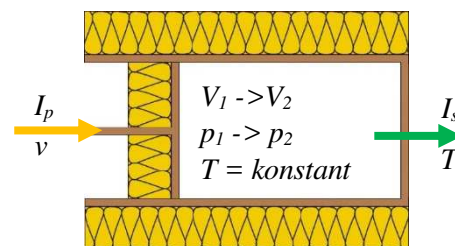
Wir erlauben uns jedoch das Betrachten dynamischer Abläufe mit realen Zeitskalen, obwohl wir wissen, dass dabei in der Realität Ungleichgewichte, Inhomogenität, Turbulenzen usw. auftreten. Es geht uns um die Verständnisförderung mit der rein theoretischen Betrachtung von idealisierten Abläufen.

Isotherme Kompression eines idealen Gases

Wir stellen uns das ideale Gas mit den Kennwerten von trockener Luft vor. Das Gas befindet sich in einem Zylinder mit einem Volumen von $V_1 = 1 \text{ m}^3$ und einem Druck $p_1 = 103 \text{ kPa}$, sowie einer Masse $m = 1.2 \text{ kg}$. Nun wird über einen Impulsstrom I_p der Kolben mit der Geschwindigkeit v in den Zylinder hinein bewegt und somit das Gas auf das Volumen $V_2 = 0.1 \text{ m}^3$ und auf den Druck $p_2 = 1033 \text{ kPa}$ verdichtet. Dies bei gleich bleibender Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ (27°C).

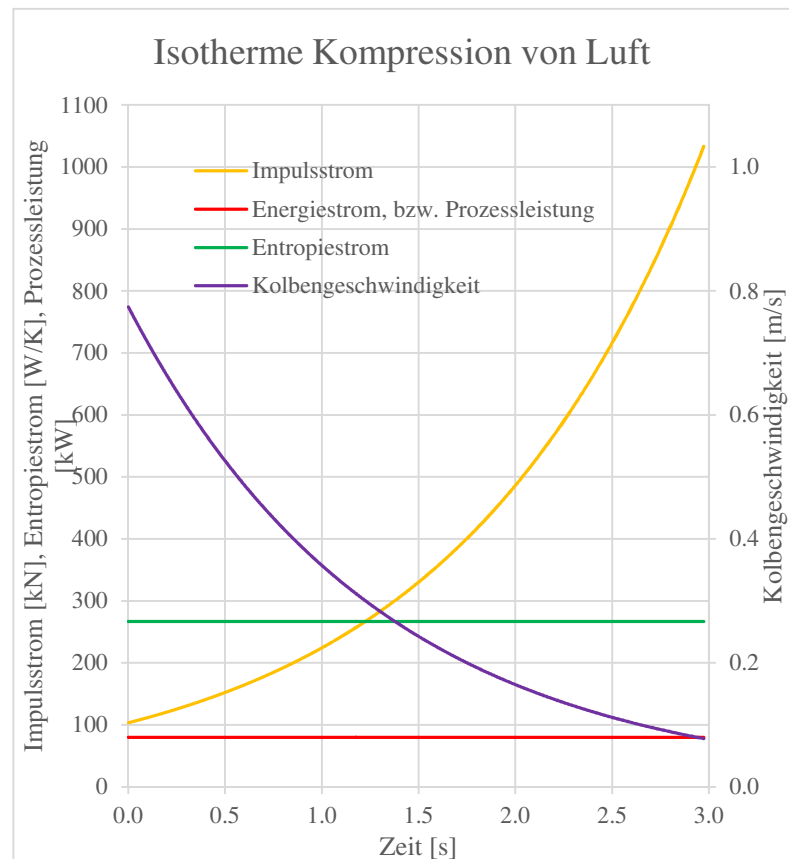
Die gleichbleibende Temperatur ist nur möglich, wenn wir eine ideal wärme-, bzw. entropie-leitende rechte Zylinderwand annehmen, über die der Entropiestrom I_s auf dem Temperaturniveau T abgeführt wird.

Wir stellen uns den Prozess mit einer konstanten Prozessleistung von $P = 80 \text{ kW}$ vor (siehe rote Linie in nebenstehendem Diagramm). Während der Prozessdauer wird dem System ein Energiestrom von $I_w = I_p \cdot v$, getragen vom Impulsstrom (Kraft) I_p , über die Kolbenfläche $A = 1 \text{ m}^2$ und auf dem Potential v , zugeführt. Gleichzeitig wird ein genau gleich grosser Energiestrom von $I_w = I_s \cdot T$, getragen vom abfliessenden Entropiestrom I_s , auf dem Potential der konstanten Temperatur T , an die Umgebung abgeführt.



Die innere Energie bleibt unverändert.

Gemäss den vorstehenden Bedingungen und Annahmen, ergibt sich der nebenstehende zeitliche Verlauf, mit einer Prozesszeit von knapp 3.0 Sek. Die Kompressions-„Arbeit“, die im vorstehenden p-V-Diagramm durch die blaue Fläche repräsentiert wird, entspricht hier nebenstehend der Fläche unter der roten Prozessleistungs-Kurve im Zeit-Diagramm. Der Energiestrom, bzw. die Prozessleistung wird, wie vorstehend beschrieben, mit dem Impulsstrom getragen und auf dem Potential der Kolbengeschwindigkeit dem System zugeführt. Im nebenstehenden Diagramm sieht man den umgekehrt proportionalen Verlauf von Impulsstrom I_p und Kolbengeschwindigkeit v , welche als Produkt $I_w = I_p \cdot v = 80 \text{ kW}$, zu jedem Zeitpunkt den dem System zufließenden Energiestrom ergeben.



Auf der anderen Seite wird zu jedem Zeitpunkt der betragsmässig gleich grosse Energiestrom, mit dem abfließenden Entropiestrom ($I_s = I_w/T$) als Träger, auf dem Potential $T = 300 \text{ K}$ aus dem System abgeführt; dieser Entropiestrom beträgt $I_s = 267 \text{ W/K}$ ($80 \text{ kW}/300 \text{ K}$).

Während der Prozessdauer wird somit Energie im Betrag von $W = 238 \text{ kJ}$ ($= 0.066 \text{ kWh}$) durch das System geschleust ohne die innere Energie zu verändern.

Es gibt die bekannten Proportionalitätsgesetze für ideale Gase.

Zunächst das **Gesetz von Boyle-Mariotte** mit der Aussage, dass sich Druck und Temperatur eines idealen Gases umgekehrt proportional verändern, wenn die Temperatur konstant gehalten wird, also $p \sim 1/V$ [$T = \text{konst.}$], so wie bei unserer isothermen Kompression.

Dann gibt es das **Gasgesetz von Gay-Lussac** (bzw. historisch korrekterweise von Amontons) welches besagt, dass sich das Gasvolumen proportional zur Temperatur verändert, wenn der Druck konstant bleibt, also $V \sim T$ [$p = \text{konst.}$].

Danach hat **Avogadro** noch die universelle Gas-Gesetzmässigkeit entdeckt, wonach das Gasvolumen, unabhängig von der Art des Gases zur Stoffmenge n proportional ist, bzw. dass jede ideale Gasart bei gleichem Volumen, gleichem Druck und gleicher Temperatur dieselbe Anzahl Moleküle enthält, also $V \sim n$ [$p = \text{konst.}$ und $T = \text{konst.}$]. Der Proportionalitätsfaktor heisst **universelle Gaskonstante** mit dem Wert $R = 8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. Daraus kombiniert ergibt sich dann die **universelle Gasgleichung**, welche wir hier wie folgt notieren: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

So geschrieben ist es eigentlich auch eine Energiegleichung (Einheit J, bzw. Nm, bzw. Ws) und man erkennt, dass die rechte Seite der Gleichung in unserem isothermen Fall und bei unveränderlicher Stoffmenge konstant gehalten wird. Was eben bedeutet, dass sich beim isotherm Prozess von Gas-Kompression und Gas-Expansion die Zustandsgrößen p und V genau umgekehrt proportional verändern müssen und die dabei zugeführte oder abgeführte Energie (Arbeit), getragen vom Impulsstrom, auf der anderen Seite, zur Konstanthaltung der Temperatur und damit der inneren

Energie, wiederum in gleicher Menge mit Energie (als „Wärme“), getragen vom Entropiestrom, durch Energie-Abfuhr oder Energie-Zufuhr kompensiert werden muss.

Wir schreiben nun die universelle **Gasgleichung** noch in eine spezifische um:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$



$$\begin{aligned} R &= R_s \cdot N \quad [J/(kg \cdot K) \cdot kg/mol] \\ n &= m/N \quad [kg / kg/mol] \end{aligned}$$

$$p \cdot V = m \cdot R_s \cdot T$$

Somit haben wir nun die spezifische Gaskonstante R_s eingeführt, welche nur für ein bestimmtes Gas gilt und in unserem Fall von trockener Luft den Wert von $R_s = 287 J/(kg \cdot K)$ annimmt.

Diese spezifische Gaskonstante repräsentiert im Grunde genommen auch die Energiekapazität, welche ja wie folgt definiert ist:

$$\Delta W = m \cdot c_v \cdot \Delta T$$

Die spezifische Energiekapazität c_v , welche die Energie-Aufnahme-Kapazität des Stoffes bei konstantem Volumen und steigender Temperatur angibt, unterscheidet sich von der spezifischen Gaskonstanten R_s nur durch einen Faktor, welcher in unserem Fall $5/2$ beträgt und generell vom Aufbau des Gasmoleküls hergeleitet werden kann (Freiheitsgrade); also für trockene Luft ist $c_v = 5 \cdot R_s / 2 = 717 J/(kg \cdot K)$.

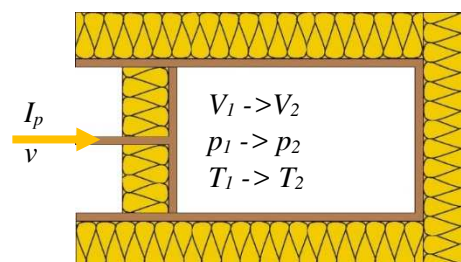
Die andere, vor allem bei Gasen wichtige Kapazitätsgrösse, ist die spezifische Enthalpie-Kapazität c_p , welche die Enthalpie-Aufnahme-Kapazität eines Stoffes, bei konstantem Druck und steigender Temperatur, angibt.

Wenn wir uns wiederum unsern Zylinder vornehmen und uns vorstellen, dass ein Entropiestrom bei steigender Temperatur Energie in das System hineinträgt, jedoch nun der Druck p innerhalb und ausserhalb des Systems gleich bleibt, so erkennen wir anhand der Gasgleichung sofort, dass sowohl die rechte Seite, mit der steigenden Temperatur, wie auch die linke Seite – dort mit einer Volumenvergrösserung – zunehmen muss. Die linke Seite der Gleichung (Energieabgabe über den Impulsstrom nach aussen) ergibt sich aus der Gasgleichung mit $\Delta W_A = p \cdot \Delta V = m \cdot R_s \cdot \Delta T$ und die innere Energiezunahme wie vorstehend mit $\Delta W_I = m \cdot c_v \cdot \Delta T$. Beides zusammen wird nun eben als **Enthalpie** (H)-Zunahme bezeichnet, also $\Delta H = \Delta W_A + \Delta W_I = m \cdot (R_s + c_v) \cdot \Delta T$, bzw. $\Delta H = m \cdot c_p \cdot \Delta T$ und somit gilt $c_p = R_s + c_v$.

Mit den vorstehenden Betrachtungen zur Gasgleichung sind wir etwas von unserem isoenergetischen Prozess, der isothermen Kompression (bzw. Expansion), abgewichen und wir weichen noch weiter ab, indem wir uns nun eine isentrope Kompression (bzw. Expansion) vornehmen.

Wir betrachten wieder unseren Zylinder, allerdings gibt es nun keine Austauschmöglichkeit für Entropie („Wärme“) mit der Umgebung, denn der Prozess verläuft jetzt adiabatisch.

Dem System, hier nach wie vor enthaltend das ideale Gas mit denselben Werten wie bei der isothermen Kompression, wird ein Energiestrom, getragen vom Impulsstrom I_p auf dem Potential der Kolbengeschwindigkeit v zugeführt und somit das Gas bei steigender Temperatur verdichtet. Der ganze Prozess soll zudem isentrop, also reversibel ablaufen.



Im Vergleich zur isothermen Kompression nimmt hier bei der isentrop-adiabatischen Kompression der Druck wesentlich stärker zu. Die gesamte Kompressionsarbeit (hellblaue Fläche im p-V-Diagramm) führt in diesem Fall zu einer der entsprechenden Erhöhung der inneren Energie. Aus der Gasgleichung

kann man mathematisch herleiten, wie sich die Zustandsgrößen durch diese Zunahme der inneren Energie verändern und zur Beschreibung dieses Verhaltens den sogenannten Isentropen-Exponent (κ , Kappa) einführen. Dieser ist wie folgt definiert: $\kappa = c_p/c_v$. Für unser ideales Gas, der trockenen Luft, gilt $\kappa = 1.4$ und wir idealisieren weiter so, dass dieser Wert über den gesamten Prozessverlauf konstant bleibe.

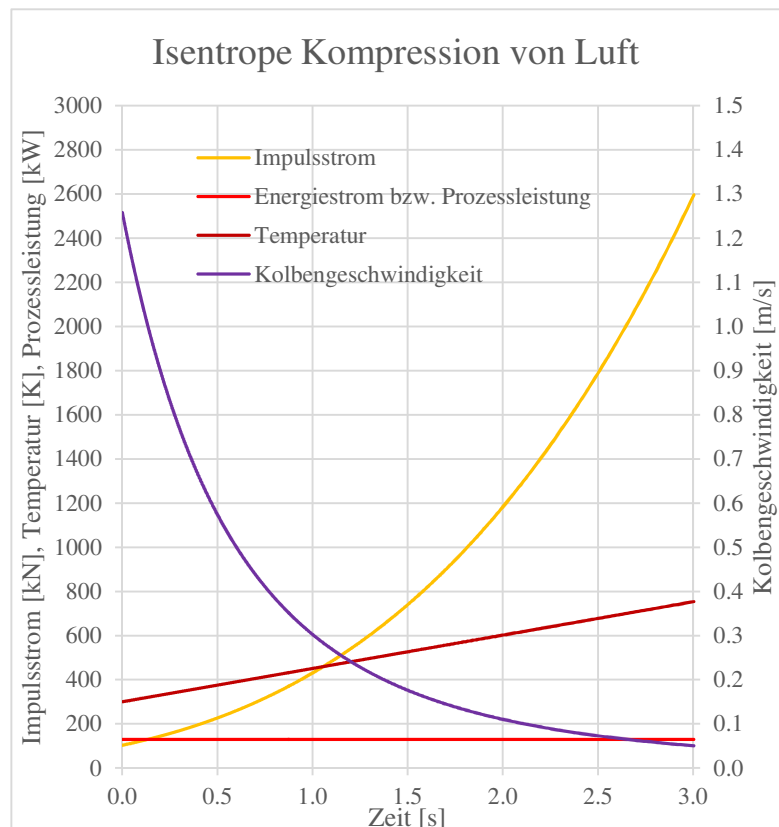
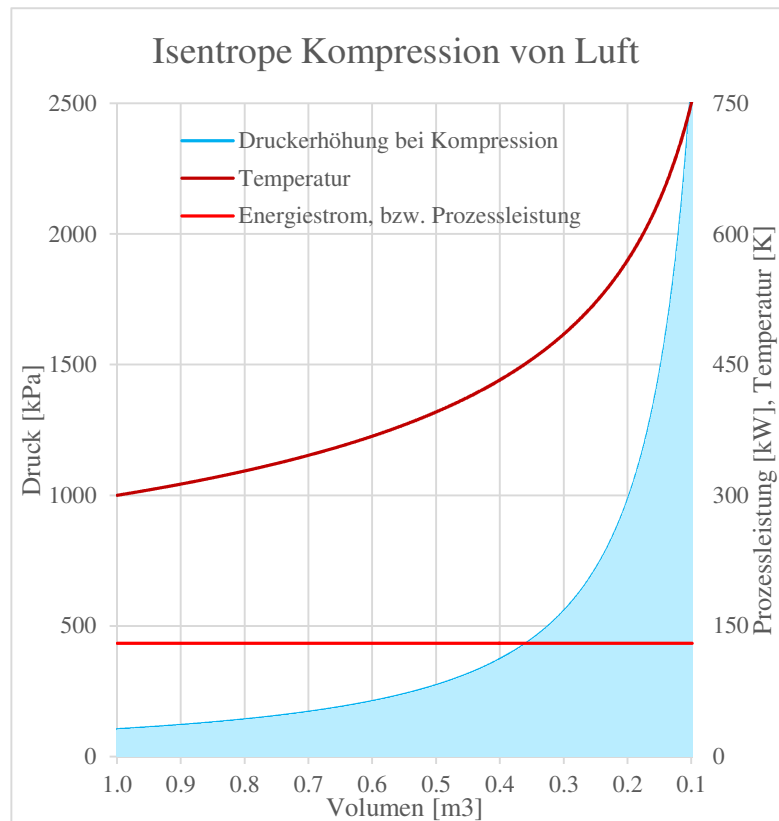
Mit diesem Isentropen-Exponent kann man die Druckerhöhung in Abhängigkeit der Volumenverringerung folgendermassen Beschreiben: $p_2 = p_1 \cdot (V_1/V_2)^\kappa$. Dies führt bei einem Ausgangsdruck von $p_1 = 103 \text{ kPa}$ zu einem End-Druck vom knapp $p_2 = 2600 \text{ kPa}$ (im Vergleich zu $p_2 = 1033 \text{ kPa}$ bei der isothermen Kompression). Die Isentrope verläuft also im p-V-Diagramm wesentlich steiler als die Isotherme

(Isotherme: $p \cdot V = \text{konst.}$, Isentrope: $p \cdot V^\kappa = \text{konst.}$). Dem entsprechend verhält sich, gemäss der Gasgleichung ($p \cdot V \sim T$), der Temperaturverlauf: $T_2 = T_1 \cdot (V_1/V_2)^{\kappa-1}$, woraus sich der Temperaturendwert von $T_2 = 754 \text{ K}$ ergibt.

Die gesamte Kompressions-„Arbeit“ (hellblaue Fläche) steckt am Ende des Vorgangs als zusätzliche innere Energie im System und manifestiert sich durch die geänderten Zustandsgrößen (p , V , T). Dem System wird weder Entropie zugeführt noch Entropie entnommen und auch keine Entropie erzeugt, denn es soll ja ein idealer, reversibler Prozessablauf sein.

Um eine etwa gleich lange Prozesszeit wie beim isothermen Vorgang zu erhalten, haben wir hier nun eine Prozessleistung von $P = 130 \text{ kW}$ vorgegeben, so dass sich der nebenstehende zeitliche Ablauf ergibt.

Während der Prozessdauer von 3.0 Sek. fliesst Energie im Betrag von knapp $W = 390 \text{ kJ}$ (= 0.11 kWh) in das System. Der zufließende Energiestrom wird getragen vom Impulsstrom I_p auf dem Potential der Kolbengeschwindigkeit v . Die innere Energie steigt dem entsprechend an und bleibt wegen der adiabatischen Umhüllung



gespeichert, so dass anschliessend der isentrope, umgekehrte Vorgang der Entspannung von $V_2 = 0.1 \text{ m}^3$ auf $V_1 = 1 \text{ m}^3$ möglich bleibt und so Prozessenergie im selben Umfang wieder verfügbar gemacht werden kann.

Die Zunahme und die Abnahme der inneren Energie, welche sich bei unserem isentropen Kompressions-, bzw. Expansionsprozess ergibt, manifestiert sich an der Temperaturänderung des idealen Gases (Kompression: $T_1 \rightarrow T_2 \Rightarrow +\Delta T$, Expansion $T_2 \rightarrow T_1 \Rightarrow -\Delta T$). Diese kann auch mit dem weiter vorstehend angegebenen Kapazitivgesetz beschrieben werden ($\Delta W = m \cdot c_v \cdot \Delta T$) und ergibt in unserem Zahlenbeispiel ebenso den Wert der ausgetauschten Energie von $\Delta W = 390 \text{ kJ}$. Dem entsprechend *scheint* sich auch die Entropie im System zu verändern ($\Delta S = m \cdot c_v \cdot \ln(T_2/T_1)$), was ja eben gerade nicht der Fall ist, da wir den idealen, isentropen Vorgang betrachten. Man kann sich jedoch angelehnt an das Energieträgerkonzept des KPK vorstellen, dass bei der Kompression intern im System Entropie im Betrag von (ΔS) vom Potential $T = 0 \text{ K}$ auf das mittlere Prozess-Potential $T_{med} = \Delta T / \ln(T_2/T_1)$ gehoben wird und dann beim reversiblen Vorgang der Entspannung wieder auf das Potential 0 zurückfällt und so die Prozessleistung nach aussen hin wieder verfügbar gemacht wird ($\Delta W = \Delta S \cdot T_{med}$).

Mit unseren Betrachtungen zur **isoenergetisch-isothermen Kompression** und den davon abweichenden, weiteren Betrachtungen zur **isentropen Kompression** wollen wir auch die Möglichkeiten und Grenzen der sogenannten **Druckluftspeicherkraftwerke** aufzeigen. Wir haben bei unseren Betrachtungen erkannt, dass bei der isothermen Kompression keine Energie im System bleibt, sondern, dass die Verdichtungs-„Arbeit“ (Impulsstrom mal Kolbengeschwindigkeit, $I_w = I_p \cdot v$) vollumfänglich über den abfliessenden Entropiestrom, auf dem konstanten Temperaturniveau, an die Umgebung fortgetragen wird ($I_w = I_s \cdot T$).

Wollte man die Verdichtungs-„Arbeit“ (Impulsstrom mal positive Kolbengeschwindigkeit) zur späteren Wiederverwendung als Entspannungs-„Arbeit“ (Impulsstrom mal negative Kolbengeschwindigkeit) im System speichern, so müsste man dies mit der isentropen Kompression realisieren und also das System dauerhaft adiabatisch abschliessen. So könnte man nach unserem Beispiel mit der Verdichtung von 1 m^3 Luft auf ein Volumen von 0.1 m^3 (100 Liter) bei einem End-Druck von 2600 kPa (26 bar) und bei einer End-Temperatur von 754 K (481 °C) Prozessenergie im Betrag von 390 kJ (0.11 kWh) reversibel speichern.

Stellt man sich jedoch eine nicht adiabatische (nicht isolierte) Gasflasche vor, in die die Luft verdichtet wird, so fliesst schlussendlich die zugeführte Verdichtungs-„Arbeit“ (Impulsstrom mal positive Kolbengeschwindigkeit) vollständig mit dem abfliessenden und dabei noch zunehmenden Entropiestrom als „Wärme“ weg und die Gasflasche mit Inhalt nimmt nach einiger Zeit Umgebungstemperatur an. Bei der späteren Entspannung muss dann aus der Umgebung ein Entropiestrom, der einen Energiestrom mit der Intensität der gewünschten Prozessleistung trägt, zufließen. Da dies in einer realen Umgebung bei den gewünschten Energiestromstärken in der Regel nicht möglich ist, wird die innere Energie verringert, was mit einer Temperaturabsenkung verbunden ist. Dies wiederum führt bei realen Verhältnissen, wo auch immer Wasserdampf mitbeteiligt ist, zu Kondensations- und Vereisungsproblemen.

Technisch realisierte sogenannte **Druckluftspeicherkraftwerke**, welche z.B. stillgelegte Bergwerkskavernen als Speichervolumina nutzen, sind daher als **Druckluft-Gas-Kombikraftwerke** gebaut worden. Dabei wird beim „Speicher-Ladevorgang“, also bei der Verdichtung, Entropie über Entropie-/„Wärme“-Tauscher ungenutzt an die Umgebung abgeführt und beim „Speicher-Entladevorgang“ mittels einer Gasturbine, bzw. in der Brennkammer der Gasturbine Entropie erzeugt und dem Prozess zugeführt. Ausserdem können technisch realisierbare Entspannungs-Turbinen nur einen Teil des sehr grossen Druckbereichs ausnutzen.

Freie Expansion eines idealen Gases (Gay-Lussac-Versuch)

Im Jahr 1807 wurde von Joseph Louis Gay-Lussac mit trockener Luft der sogenannte *Gay-Lussac Überströmversuch* durchgeführt. Bei diesem Experiment strömt ein Gas nach dem Öffnen eines Ventils aus dem einen Behälter (in der Abbildung links) in einen zweiten Behälter über, der zuvor evakuiert wurde.

Zur Zeit von Gay-Lussacs Überströmversuch dachte man noch die „Wärme“ sei etwas Feinstoffliches und so schrieb ja auch Sadi Carnot im Jahr 1824 in seinen „Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers“ von Wärmestoff. Die Energieerhaltung war noch nicht erkannt, denn der sogenannte erste Hauptsatz wurde erst um die Mitte des neunzehnten Jahrhunderts formuliert (Robert Mayer, 1841). Noch später wurde dann auch der Begriff der Entropie eingeführt (Rudolf Clausius, 1865). Die Entropie, als mengenartige, extensive Grösse nach KPK, ist für uns heute *der* Energieträger (Wärmeträger) der Thermodynamik, verbunden mit der absoluten Temperatur als intensive Grösse. Aufgrund des damaligen Kenntnisstandes von Gay-Lussac erwartete dieser beim Überströmversuch, wegen der Verdünnung des Wärmestoffes, eine Temperaturabsenkung. Das Ergebnis war jedoch, dass die Temperatur insgesamt, nach Wiederherstellung der Homogenität, gleich blieb.

(Anmerkung: Bei exakter Versuchsdurchführung und Messung wäre mit realer Luft, als nicht idealem Gas, tatsächlich eine leichte Abkühlung feststellbar, da es in der Realität eine Volumenabhängigkeit der inneren Energie gibt).

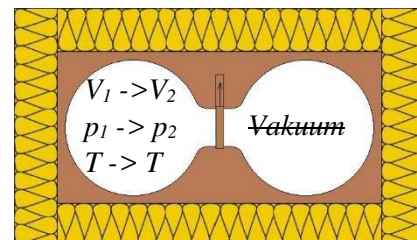
Bei unseren nachfolgenden Betrachtungen zum *Gay-Lussac Überströmversuch* setzen wir jedoch ideales Gas voraus und versuchen die Abläufe mit Hilfe des Energieträgerkonzeptes des KPK zu erläutern.

Das System mit den beiden Behältern sei vollständig von der Umgebung isoliert (adiabatische Umhüllung) und insgesamt volumenstarr. Demnach ist im Inneren offensichtlich nur ein isoenergetischer Prozess möglich.

Wir stellen uns das ideale Gas mit den Kennwerten von trockener Luft vor. Das Gas befindet sich im Behälter links mit einem Volumen von $V_1 = 1 \text{ m}^3$ und einem Druck $p_1 = 103 \text{ kPa}$, sowie einer Masse $m = 1.2 \text{ kg}$. Die Temperatur betrage $T = 300 \text{ K}$.

Nun wird das Ventil geöffnet und das Gas expandiert in den rechten Behälter, der zuvor vollständig leer war (Vakuum). Das Gesamtvolumen sei doppelt so gross, $V_2 = 2 \text{ m}^3$.

Durch den ausgeschlossenen Energieaustausch nach aussen hin (adiabatisch und volumenstarr) bleibt also die innere Energie während dem Prozess erhalten. Das ideale Gas expandiert, die Masse bleibt dieselbe und nach der Gasgleichung ($p \cdot V = m \cdot R_s \cdot T$), sowie unserem Wissen, dass die rechte Seite dieser Gleichung auch die Energiekapazität des idealen Gases umschreibt, muss die Temperatur gleich bleiben. Die linke Seite der so geschriebenen Gasgleichung gibt demnach das genau umgekehrt-proportionale Verhalten von Druck und Volumen an.



Wir können also insgesamt, wenn wir nur Prozessanfang und Prozessende betrachten, von einer isothermen Expansion sprechen, nur gibt es hier im Gegensatz zur isoenergetisch-isothermen Expansion des vorigen Kapitels keine Verbindung vom Prozess nach aussen; keinen Energiestrom getragen vom Impulsstrom ($I_w = I_p \cdot v$) und keinen Energiestrom getragen vom Entropiestrom ($I_w = I_s \cdot T$). Das Potential der Volumenarbeit ($\Delta W = p \cdot \Delta V$) geht quasi verloren, denn es gibt im rechten Behälter vor Prozessbeginn keinen Stoff, keinen Druck.

Wir erahnen auch, dass der Prozess nicht reversibel ist und demnach die Entropie nach dem Prozessende grösser sein muss.

Wenn wir die Zustandsgrössen vor und nach dem Prozess betrachten, so erhalten wir bei den obigen Anfangswerten ($V_1 = 1 \text{ m}^3$, $p_1 = 103 \text{ kPa}$, $T = 300 \text{ K}$) den Endwert $p_2 = 51.5 \text{ kPa}$ bei $V_2 = 2 \text{ m}^3$ und können uns den bekannten, isothermen p-V-Verlauf vorstellen (siehe nachfolgendes Diagramm). Im linken Behälter geht der Druck vom Anfangswert umgekehrt proportional zum Volumen, also entlang einer Hyperbel, der Isothermen, zum Endwert herunter und im rechten Behälter wird durch den Gas-

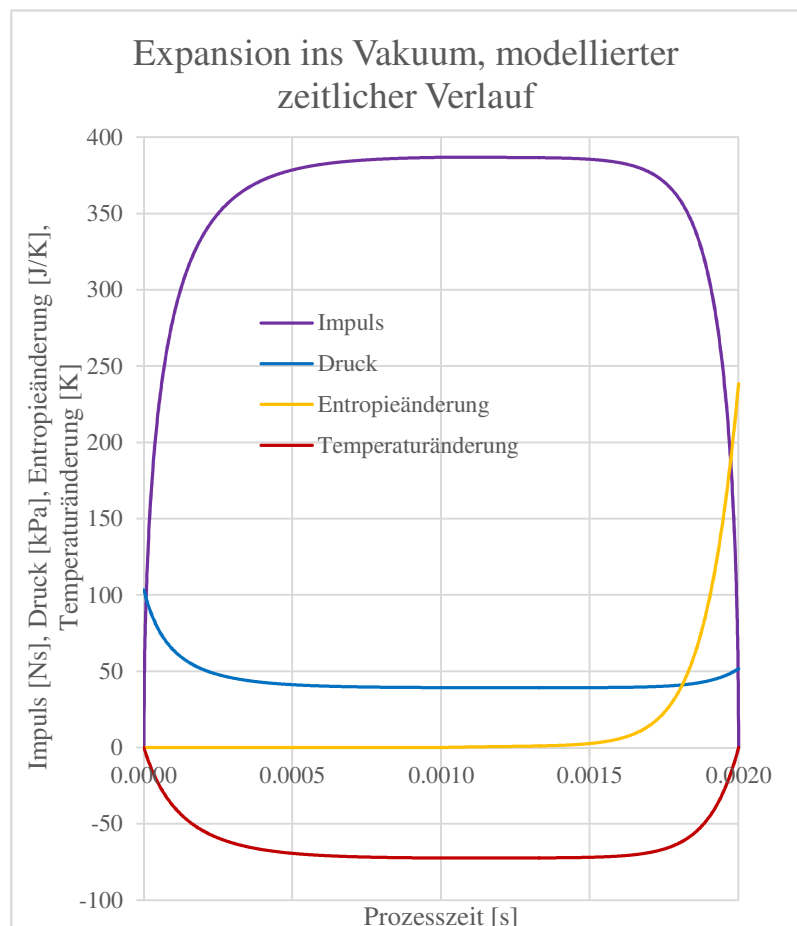
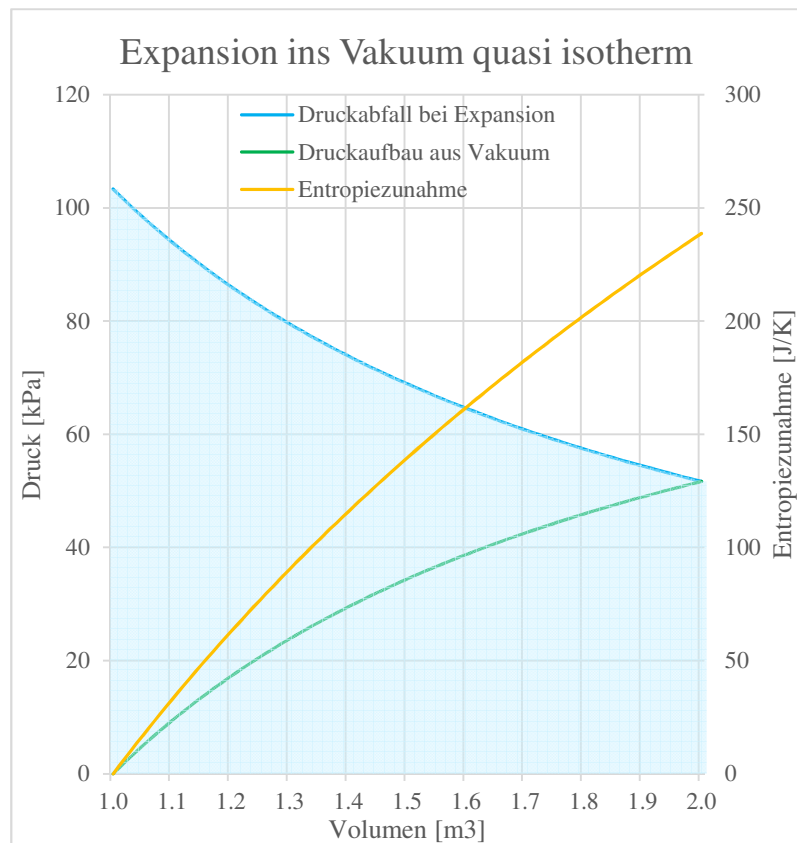
Zustrom der Druck bis zum Endwert aufgebaut. Die hellblaue Fläche unter der Isothermen im dargestellten p-V-Diagramm hat bei unseren Vorgaben einen Wert von total $\Delta W = 71.6 \text{ kJ}$ und mit dieser ungenutzten Prozessenergie wird bei der Prozesstemperatur $T = 300 \text{ K}$ Entropie im Gesamtumfang von $\Delta S = \Delta W/T = 239 \text{ J/K}$ produziert.

Mit dieser Betrachtung kann man sich zufrieden geben und den irreversiblen Vorgang mit der zugehörigen Entropieproduktion erklären.

Weitergehende Untersuchungen, die den Ablauf detaillierter beschreiben möchten, werden sehr komplex, denn wir können uns vorstellen, dass der Prozess hochturbulent-inhomogen abläuft. Wenn wir nun nachfolgend trotzdem noch weiterführende Betrachtungen zum Prozessablauf machen, so sollen die angegebenen Verläufe der Zustandsgrößen mehr qualitativ verstanden werden und die angegebenen Werte etwa als quantitative Durchschnittswerte.

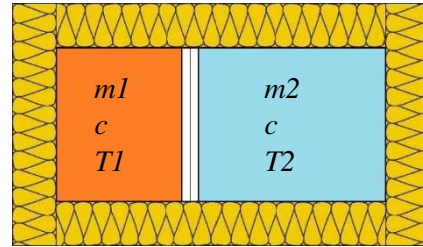
Das Ganze soll nur dem weitergehenden Verständnis dienen. Wenn wir vorerst nur den linken Behälter betrachten, stellen wir uns dort eine ideale, isentrope Expansion vor, so wie im vorstehenden Kapitel beschrieben.

Druck und Temperatur sinken in dieser ersten Prozesshälfte und die aus der inneren Energie verfügbar gemachte Prozessleistung wird für den Aufbau des Impulses, also für die Beschleunigung der Gasmasse verwendet. In der nachfolgenden, zweiten Prozesshälfte prallt dann das Gas im rechten Behälter an die Wand und mit dem Impuls-Abbau ($I_w = I_p \cdot v$) wird nun Entropie erzeugt und dabei die Temperatur wieder auf den Anfangswert $T = 300 \text{ K}$ angehoben, sowie der Druck zum Endwert von $p_2 = 51.5 \text{ kPa}$ geführt. Während dem Prozess gibt es also im linken Behälter eine beträchtliche Temperaturabsenkung.



Temperaturausgleich zwischen zwei Körpern

Wir betrachten zwei unterschiedlich grosse, in sich homogene Körper mit unterschiedlicher Masse und unterschiedlicher Temperatur, jedoch hier in unserem Fall mit identischen, konstanten Kennwerten, $c = 4'200 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$, nämlich jenen von Wasser. Wir idealisieren weiter so, dass die Körper während des Prozesses volumenstarr seien. Die Körper seien gegenüber der Umgebung vollständig adiabatisch umschlossen und untereinander vorerst ebenfalls isoliert. Die Trennwand kann jedoch von adiabatisch auf ideal entropie-/wärmedurchlässig gestellt werden.



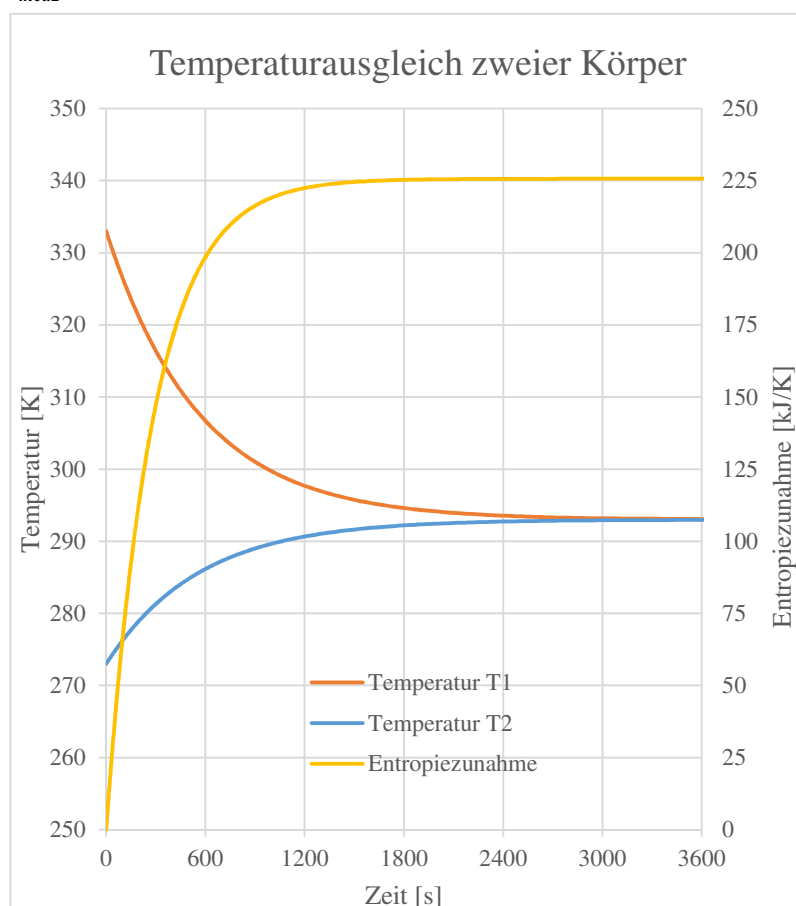
Wir geben den Ausgangszustand wie folgt vor: $m1 = 4'000$

kg , $T1 = 333 \text{ K}$ (60°C), $m2 = 8'000 \text{ kg}$, $T2 = 273 \text{ K}$ (0°C) und stellen nun die Trennwand auf entropie-supraleitend, so dass nun der Temperatur-Potentialausgleich beginnen kann. Nach einiger Zeit wird sich eine neue Homogenität mit der resultierenden Temperatur T einstellen.

Wegen der adiabatischen Umhüllung ist die Energieerhaltung im Systeminnern sichergestellt und wir können über die Energiebilanz die resultierende, homogene Endtemperatur errechnen: $T \cdot (m1 \cdot c + m2 \cdot c) = m1 \cdot c \cdot T1 + m2 \cdot c \cdot T2$, aufgelöst und ausgerechnet ergibt dies $T = 293 \text{ K}$ (20°C). Während dem Prozess fliesst demnach Entropie von der linken Seite (rot) zur rechten Seite (blau) hinüber und trägt dabei Energie im Umfang von $\Delta W = m1 \cdot c \cdot (T - T1) = -672 \text{ MJ}$ mit. Weil der „Entropiefall“ über die Potentialdifferenz $T1 - T2$ nicht zur Verfügbarmachung von Prozessleistung genutzt wird, wird im System zusätzliche Entropie erzeugt. Zur Ermittlung der resultierenden Entropieproduktion betrachten wir die Vorgänge auf der linken Seite (Entropieabfluss) und auf der rechten Seite (Entropiezunahme) separat und bilden dann die Differenz. Wir definieren die mittlere Prozesstemperatur, also das Potential auf dem die Energie von der Entropie getragen wird. Auf der linken Seite $T_{med1} = (T1 - T) / \ln(T1/T) = 312.6 \text{ K}$. Auf der rechten Seite $T_{med2} = (T - T2) / \ln(T/T2) = 282.9 \text{ K}$. Es gilt links $\Delta W = \Delta S1 \cdot T_{med1}$ und dann auf der rechten Seite $-\Delta W = \Delta S2 \cdot T_{med2}$. Für die resultierende Entropiezunahme ergibt sich also $\Delta S = \Delta W/T_{med1} - \Delta W/T_{med2} = 226 \text{ kJ/K}$.

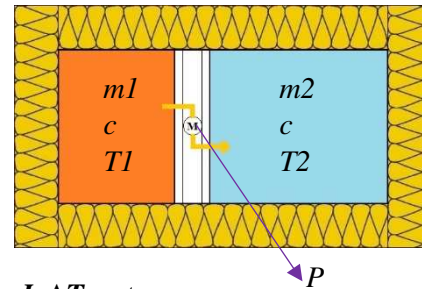
Wir können uns den zeitlichen Ablauf wie im nebenstehenden Diagramm vorstellen.

Zu Beginn des Ausgleichsvorgangs fliesst entsprechend der relativ hohen Potentialdifferenz $\Delta T = T1 - T2$ ein grosser Entropiestrom von der linken zur rechten Seite und dieser starke „Entropiefall“ mit der ungenutzten Prozessleistung ($P = I_s \cdot \Delta T$) führt zu einer dementsprechend starken Entropieproduktion ($I_{sprod} = P/T_{med}$), so dass die resultierende Entropie anfänglich stark ansteigt. Gegen Ende des Prozesses, wenn die Temperaturen bereits weitgehend angeglichen sind, fliesst dann nur noch ein geringer Entropiestrom, fast ohne Prozessleistungsvermögen, so dass dementsprechend die Entropiezunahme stagniert.



Wir weichen nun wieder von unseren isoenergetischen Betrachtungen ab und stellen uns den zuvor beschriebenen Ausgleichsvorgang als idealen, reversiblen, also isentropen Prozess vor, denn wir haben gesehen, dass es theoretisch nutzbares Prozessleistungsvermögen gibt.

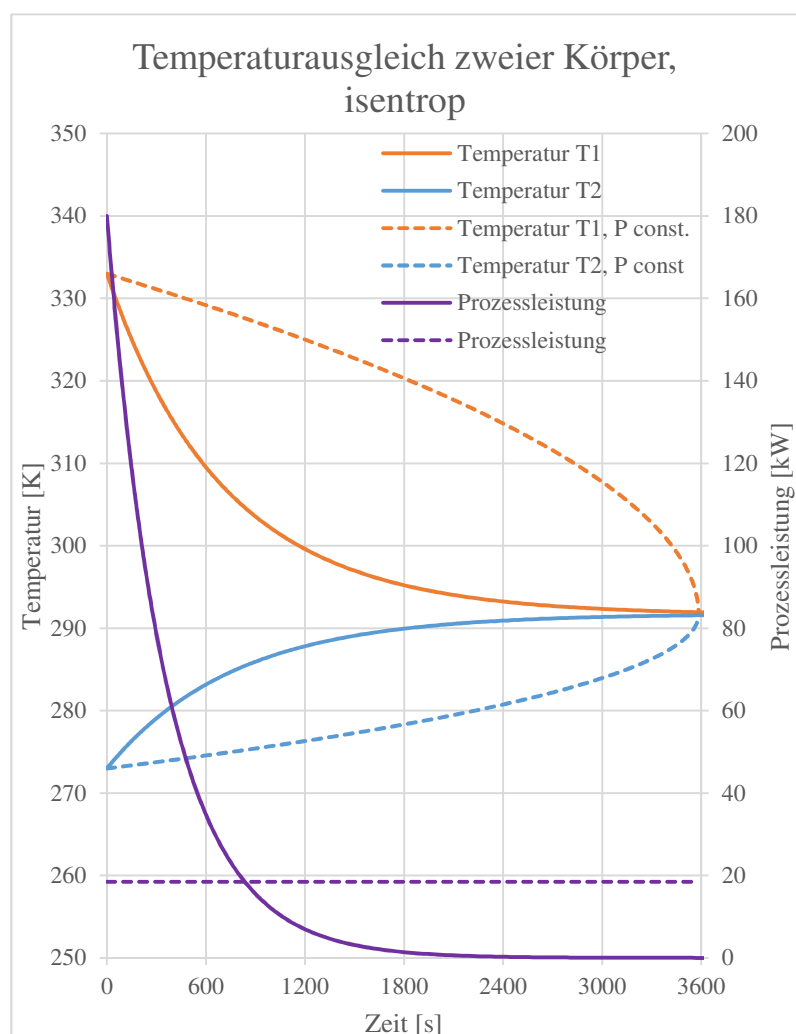
An Stelle der einfachen Trennwand zwischen dem linken Körper (rot) und dem rechten Körper (blau) sei nun eine isolierende Trennwand mit integriertem, idealem Entropie-Motor („Wärme“-Kraft-Maschine) zwischen den beiden Körpern eingebaut. Dieser Entropie-Motor kann den „Entropiefall“ über dem Temperaturgefälle, $\Delta T = T_1 - T_2$, also den zwischen dem höheren Potential, T_1 , und dem tieferen Potential, T_2 , fließenden Entropiestrom



idealerweise zur Verfügbarmachung von Prozessleistung, $P = I_s \cdot \Delta T$, nutzen.

Wir gehen wieder von demselben Ausgangszustand aus: $m_1 = 4'000 \text{ kg}$, $T_1 = 333 \text{ K}$ (60°C), $m_2 = 8'000 \text{ kg}$, $T_2 = 273 \text{ K}$ (0°C). Beim nun idealen Prozess wird keine Entropie erzeugt und es gibt also keine Entropiezunahme wie beim vorstehend betrachteten isoenergetischen

Temperaturausgleich, was schlussendlich auch zu einer tieferen End-Temperatur führt. Im Systeminnern steckt zum Prozessende dementsprechend weniger Energie als am Anfang, denn es wird ja nach aussen hin Prozessenergie verfügbar gemacht. Wenn wir den Prozess ungeregelt ablaufen lassen, fliesst zu Beginn ein relativ hoher Entropiestrom über das Temperaturgefälle $T_1 - T_2$ und daraus resultiert ein Prozessleistungsverlauf wie im Diagramm mit ausgezogener Linie (—) dargestellt. Dabei gleichen sich die unterschiedlichen Temperaturen über die Zeit an und erreichen einen homogenen Endwert von $T = 291.7 \text{ K}$ (18.5°C). Die nach aussen hin insgesamt verfügbar gemachte Prozessenergie beträgt $W_p = 66 \text{ MJ}$, wobei die Prozessleistung anfänglich $P = 180 \text{ kW}$ beträgt, aber eben rasch abnimmt.



Bei optimaler Regelung des Prozesses, können wir jedoch eine konstante Prozessleistung beziehen, wie es im Diagramm mit gestrichelter Linie (---) dargestellt ist. Derart ist eine konstante Prozessleistung von $P = 18.5 \text{ kW}$ über die Prozessdauer von knapp einer Stunde nutzbar.

Wird nach aussen hin Energie abgegeben, so wirkt sich das, wie bemerkt, in einer entsprechenden Verminderung der inneren Energie aus, welche durch die tiefere Temperatur spürbar wird. Der isoenergetische und der isentrope Prozess unterscheiden sich bei der Endtemperatur um $\Delta T_i = 293 - 291.7 = 1.3 \text{ K}$. Der Unterschied der inneren Energie zwischen dem isoenergetischen und dem isentropen Prozessverlauf beträgt demnach $\Delta W_i = (m_1 + m_2) \cdot c \cdot \Delta T_i = 66 \text{ MJ}$, entsprechend der abgegebenen Prozessenergie von ebenso $W_p = 66 \text{ MJ}$.

Mischen zweier idealer Gase

Wir stellen uns einen Behälter vor, der einerseits von der Umgebung vollständig isoliert ist und andererseits intern durch eine Trennwand in zwei Teile unterteilt ist.

Beide Teile des Behälters enthalten ein homogenes, ideales Gas. Im rechten Behälterteil sei ein Gas mit den

Kennwerten von Stickstoff enthalten, $R_{s1} = 297 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$

und den Zustandsdaten von $V1 = 0.79 \text{ m}^3$, $p1 = 101 \text{ kPa}$, $T1 = 273 \text{ K}$. Im linken Behälterteil sei ein Gas mit den

Kennwerten von Sauerstoff enthalten, $R_{s2} = 260 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$

und den Zustandsdaten von $V2 = 0.21 \text{ m}^3$, $p2 = 101 \text{ kPa}$, $T2 = 273 \text{ K}$. Der gesamte Behälter enthält also Gase mit

einheitlicher Temperatur und demselben Druck und weist ein Gesamtvolumen von $V = 1 \text{ m}^3$ auf. Nun kann die behälterinterne Trennwand entfernt werden und die Gase können sich mischen. Es gibt beim Entfernen der Trennwand kein Temperaturgefälle und kein offensichtliches Druckgefälle, welches eine Ausgleichsströmung nun antreiben würde. Es kommt also keine turbulente Dynamik wie beim *Überströmversuch von Gay-Lussac* in Gang. Der Prozess der abläuft ist auch hier offensichtlich isoenergetisch.

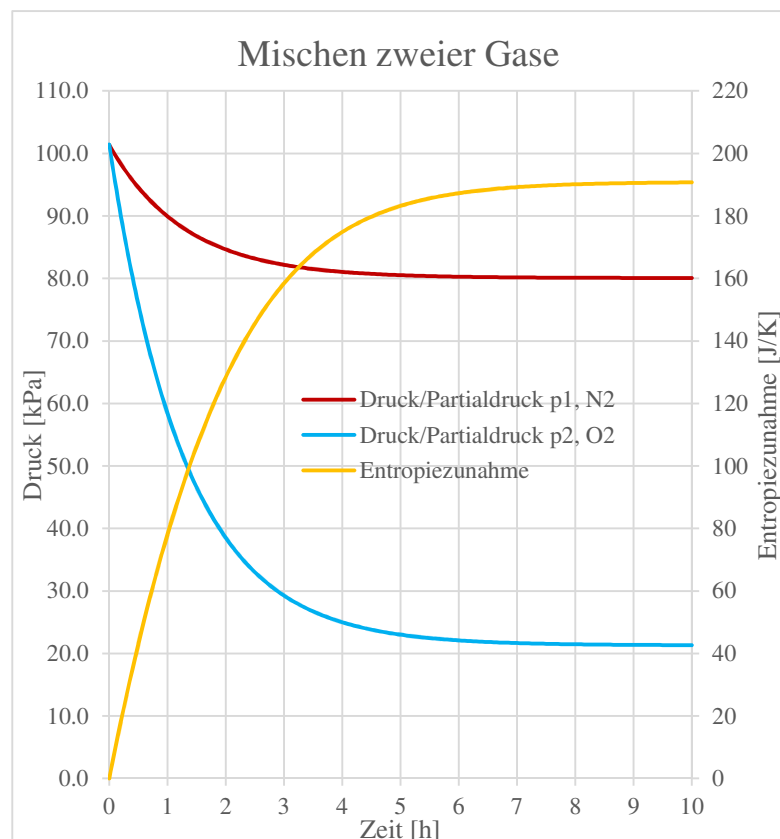
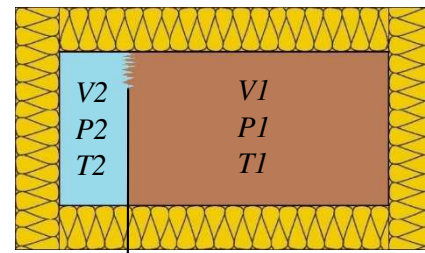
Wir können die Sache trotz der Unterschiede auf der Basis des *Überströmversuchs von Gay-Lussac* nachvollziehen und verstehen, wenn wir jedes Gas für sich, mit seinem Partialdruck betrachten. Die beiden Gase expandieren nach dem Entfernen der Trennwand vom jeweiligen Teilvolumen auf das Gesamtvolumen. Die Summe der Partialdrücke der einzelnen Gase ergibt den Gesamtdruck des

Gasgemisches. Dieses Gesetz hat John Dalton 1805 formuliert. Gleich nach dem Entfernen der Trennwand herrscht in jedem Behälterteil noch der Partialdruck entsprechend dem Gesamt-Ausgangsdruck von $p1 = p2 = 101 \text{ kPa}$. Im jeweils anderen Behälterteil ist der Partialdruck jedoch noch 0 kPa und dieses Druckgefälle treibt nach der Trennwandentfernung den Mischvorgang an.

In unserem Beispiel haben wir die Volumenanteile so angegeben, dass nach dem Mischvorgang ein Gasgemisch entsprechend unserer Luft mit den Hauptbestandteilen resultiert. Der zeitliche Ablauf des Mischvorgangs kann gemäss nebenstehendem Diagramm ablaufen, wobei der Gesamtdruck, die Gesamttemperatur und das Gesamtvolumen immer gleich bleiben. Die Partialdrücke erreichen

bei vollständiger Durchmischung dann die Werte von $p1 = 80 \text{ kPa}$ für den Stickstoff und von $p2 = 21 \text{ kPa}$ für den Sauerstoff.

Während dem Vorgang nimmt die Entropie im Systeminnern um $\Delta S = 191 \text{ J/K}$ zu. Dieser Vorgang ist auch ein schönes Beispiel für eine andere Verwendung des Begriffs der Entropie im Sinne eines Masses für Unordnung, denn die anfänglich schöne Ordnung mit zwei getrennten, reinen Gasen führt am Ende zur vollständig durchmischten Unordnung, die selbstredend auch irreversibel ist und nur in diese Richtung selbständig abläuft und somit mit einer Entropiezunahme (Unordnungszunahme)



verbunden ist. Die Verwendung des Begriffs Entropie im Sinne von Unordnung ist allerdings umstritten und dient uns nicht zum besseren Verständnis der Entropie als mengenartiger Grösse und Energieträger gemäss KPK-Energieträgerkonzept.

Quellenangaben:

^[1] KPK: Karlsruher Physikkurs (kurz: KPK) ist ein von Physikdidaktikern (insbesondere Gottfried Falk, Wolfgang Ruppel, Friedrich Herrmann) am Institut für Didaktik der Physik der Universität Karlsruhe ausgearbeiteter Vorschlag zur Neustrukturierung des Physikunterrichts in Schule und Hochschule. Darüber hinaus hat auch der Physiko-Chemiker Georg Job wichtige Beiträge zu diesem Kurs geliefert.

^[2] SystemPhysik, insbesondere von Prof. Werner Maurer ZHAW: Die Physik der dynamischen Systeme (Kurzbezeichnung SystemPhysik) baut auf dem Karlsruher Physikkurs auf, benutzt die systemdynamische Modellierungstechnik und orientiert sich an der mathematischen Sprache der Kontinuumsphysik. Bilanz, Rolle der Energie und konstitutive Beziehungen bilden das Fundament dieses mehr methodisch denn historisch orientierten Ansatzes. Dazu gibt es viele Videoaufzeichnungen mit anschaulichen, animierten Grafiken.