



Der Karlsruher Physikkurs

für die Sekundarstufe II

Neuaufgabe 2019

Thermodynamik

Der Karlsruher Physikkurs

Ein Lehrbuch für den Unterricht in der Sekundarstufe II

- Elektrodynamik
- **Thermodynamik**
- Schwingungen, Wellen, Daten
- Mechanik
- Atomphysik, Kernphysik, Teilchenphysik

Herrmann

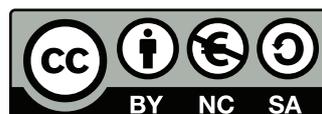
Der Karlsruher Physikkurs

Auflage 2019

Bearbeitet von Prof. Dr. *Friedrich Herrmann* und Dr. *Holger Hauptmann*

Abbildungen: *F. Herrmann*

Layout: Heiner Schwarze



Lizenziert unter Creative Commons

INHALT

1 Wärmelehre

1.1 Entropie und Temperatur	5	1.10 Der Zusammenhang zwischen Energie- und Entropiestrom	18
1.2 Der Temperaturunterschied als Antrieb für einen Entropiestrom	7	1.11 Entropieerzeugung durch Entropieströme	20
1.3 Die Wärmepumpe	8	1.12 Wärmemotoren	21
1.4 Die absolute Temperatur	9	1.13 Entropiequellen für Wärmemotoren	23
1.5 Entropieerzeugung	10	1.14 Energieverlust und Wirkungsgrad	24
1.6 Die Entropiestromstärke	13	1.15 Der Wirkungsgrad von Feuerungen	26
1.7 Die Entropieleitfähigkeit	13	1.16 Die Messung der Entropie	27
1.8 Entropietransport durch Konvektion	16	1.17 Die Erwärmbarkeit	29
1.9 Entropie als Energieträger	17	1.18 Der Zusammenhang zwischen Energiezufuhr und Temperaturänderung	32

2 Gase

2.1 Gase und kondensierte Stoffe	34	2.5 Warum die Luft über der Erdoberfläche nach oben hin kälter wird	42
2.2 Qualitative Zusammenhänge zwischen S , T , V und p	36	2.6 Thermische Konvektion	43
2.3 Quantitative Zusammenhänge zwischen S , T , V und p	37	2.7 Irreversible Prozesse mit Gasen	44
2.4 Die Funktionsweise von Wärmemotoren	40		

3 Mengenartige Größen

3.1 Mengenartige Größen	46	3.3 Energieströme	49
3.2 Der Antrieb von Strömen	48	3.4 Masse und Schwerepotenzial	49

4 Stoffmenge und chemisches Potenzial

4.1 Die Stoffmenge	51	4.4 Die Stoffmenge als Energieträger	56
4.2 Das chemische Potenzial	51	4.5 Der Zusammenhang zwischen chemischem Potenzial und Druck	56
4.3 Wovon das chemische Potenzial abhängt	52	4.6 Der Stoffwiderstand	60

5 Phasenübergänge

5.1 Was ist eine Phase	61	5.6 Sieden und Verdunsten	68
5.2 Der Antrieb für Phasenübergänge	62	5.7 Der Stoffwiderstand bei Phasenübergängen	70
5.3 Die Wärmebilanz bei Phasenübergängen	64	5.8 Alles verdunstet, alles löst sich	71
5.4 Phasenübergang im Gedankenexperiment	66	5.9 Phasenübergänge in Natur und Technik	72
5.5 Partialdruck und Luftfeuchtigkeit	67		

6 Gekoppelte Ströme

6.1 Ein Stoff – mehrere Energieträger	75	6.4 Thermoelektrische Energieumwandler	82
6.2 Mehrere Antriebe	78	6.5 Elektrochemische Energieumwandler	84
6.3 Gleichgewichte	79		

7 Thermische Strahlung

7.1 Licht hat Entropie	87	7.3 Emission und Absorption, schwarze Körper	90
7.2 Das Lichtgas – thermische Strahlung	88	7.4 Reversible und irreversible Prozesse mit Licht	93

8 Entropieströme in den Gashüllen von Planeten und Sternen

8.1 Die Troposphäre	97	8.5 Der Entropietransport durch das atmosphärische Fenster	103
8.2 Schichtungen von Flüssigkeiten	98	8.6 Der Einfluss von Treibhausgasen auf den Entropietransport durch die Troposphäre	103
8.3 Schichtungen in Gasen	100	8.7 Der Wärmetransport in der Sonne und in anderen Sternen	104
8.4 Der konvektive Entropietransport durch die Troposphäre	102		

1 WÄRMELEHRE

In der Wärmelehre geht es um die Beschreibung von Erscheinungen, die damit zusammenhängen, ob ein Gegenstand wärmer oder kälter ist. Ähnlich, wie wir in der Mechanik immer wieder Impulsbilanzen gemacht haben, werden wir es in der Wärmelehre ständig mit Wärmebilanzen zu tun haben.

Die Wärmelehre ist wichtig um Naturerscheinungen und technische Geräte und Maschinen zu verstehen.

Das Leben auf der Erde ist nur möglich dank eines riesigen Wärmestroms, der von der Sonne kommt. Klima und Wetter auf der Erde sind im Wesentlichen durch thermische Vorgänge bestimmt. (Unter „thermisch“ versteht man „die Wärmelehre betreffend“.)

Sehr viele Maschinen funktionieren unter Ausnutzung der Gesetze der Wärmelehre: der Automotor, die Dampfturbine in Kraftwerken, die Wärmepumpe des Kühlschranks.

Der Wärmeverlust jedes Hauses und die Wärmebeschaffung durch die Heizung können mit den Mitteln der Wärmelehre quantitativ beschrieben werden.

Nicht zu vergessen ist auch die wichtige Rolle, die die Wärme beim Ablauf chemischer Reaktionen spielt.

1.1 Entropie und Temperatur

Wie jedes Mal, wenn wir mit einem neuen Gebiet der Physik beginnen, müssen wir zunächst unsere wichtigsten Werkzeuge kennenlernen: die physikalischen Größen, mit denen wir arbeiten werden. In der Mechanik hatten wir mit zwei Größen begonnen, um den Bewegungszustand eines Körpers zu beschreiben: mit der Geschwindigkeit und dem Impuls. Entsprechend beginnen wir die Wärmelehre mit zwei Größen, die den Wärmezustand eines Körpers beschreiben.

Die eine dieser Größen, die Temperatur, kennst du schon. Man kürzt sie ab durch den griechischen Buchstaben ϑ (sprich: Theta) und misst sie in der Einheit $^{\circ}\text{C}$ (sprich: Grad Celsius). Den Satz „Die Temperatur beträgt 18 Grad Celsius“ kann man also abgekürzt schreiben:

$$\vartheta = 18^{\circ}\text{C}.$$

Auch die zweite Größe, die wir brauchen, müsstest du kennen, allerdings unter einem anderen Namen als dem in der Physik gebräuchlichen. Es handelt sich bei ihr um das, was man umgangssprachlich „Wärmemenge“ nennt, oder auch einfach „Wärme“. Ihr physikalischer Name ist Entropie, ihr Symbol S und ihre Maßeinheit Carnot, abgekürzt Ct. Wenn der Entropieinhalt eines Körpers 20 Carnot beträgt, kann man also schreiben:

$$S = 20 \text{ Ct}.$$

Die Maßeinheit ist benannt nach Sadi Carnot (1796 – 1832), einem Physiker, der zur Erfindung der Entropie wesentlich beigetragen hat.

Um den Unterschied zwischen Entropie und Temperatur zu zeigen, machen wir ein einfaches Experiment, Abb. 1.1. In einem Glas A befindet sich 1 l Wasser mit einer Temperatur von 80°C . Wir gießen die Hälfte dieses Wassers in ein anderes, leeres Glas B. Was geschieht dabei mit der Temperatur und was mit der Entropie? Die Temperatur des Wassers in jedem der Gläser A und B ist nach dem Umgießen dieselbe wie die des Wassers in A vor dem Umgießen. Die Entropie dagegen hat sich beim Umgießen auf die Gläser A und B verteilt. Wenn in A ursprünglich 100 Carnot waren, so befinden sich am Ende 50 Carnot in A und 50 Carnot in B.

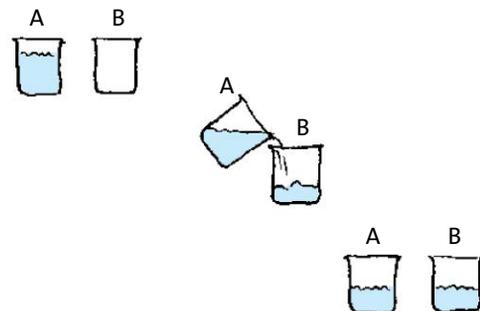


Abb. 1.1 Die Hälfte des Wassers in Behälter A wird in Behälter B gegossen.

1.1 Entropie und Temperatur

Die Temperatur charakterisiert also den Zustand des Warmseins (oder auch des Kaltseins) eines Körpers, unabhängig von dessen Größe. Die Entropie dagegen ist etwas, das in dem Körper enthalten ist.

Wenn wir im Folgenden die Eigenschaften der Größe Entropie untersuchen, brauchst du nur immer daran zu denken, dass es sich dabei um das handelt, was man umgangssprachlich Wärme nennt.

Wir vergleichen die beiden Wassergläser von Abb. 1.2. In beiden ist gleich viel Wasser. Das Wasser im linken Glas ist heiß, es hat eine Temperatur von $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, das Wasser im rechten Glas ist kühl, seine Temperatur beträgt $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Welches Glas enthält mehr Entropie? (In welchem Glas steckt mehr Wärme?) Natürlich im linken.

Je höher die Temperatur eines Gegenstandes ist, desto mehr Entropie enthält er.

Wir vergleichen nun die Wassergläser von Abb. 1.3. Hier sind die Temperaturen gleich, aber die Masse des Wassers ist links und rechts nicht dieselbe. Welches Glas enthält mehr Entropie? Wieder das linke.

Je größer die Masse eines Gegenstandes ist, desto mehr Entropie enthält er.

Wir vergleichen schließlich noch die beiden Gläser von Abb. 1.4. Die Temperatur ist im linken und im rechten Glas dieselbe und die Masse ist links und rechts gleich. Allerdings enthalten die Gläser verschiedene Flüssigkeiten: im linken befindet sich Wasser, im rechten Alkohol. (Da die Dichte von Alkohol kleiner ist als die von Wasser, ist das Volumen des Alkohols im rechten Behälter größer.) Trotz gleicher Masse und gleicher Temperatur sind die Entropieinhalte nicht gleich: Das Kilogramm Wasser enthält etwas mehr Entropie als das Kilogramm Alkohol.

Die in einem Gegenstand enthaltene Entropie hängt vom Material des Gegenstandes ab.

Wie die genaue Abhängigkeit der Entropie von Temperatur, Masse und Material ist, werden wir später untersuchen.

Wir betrachten nun noch einmal einen Versuch wie den von Abbildung 1.1. In Glas A befinde sich 1 l Wasser mit einer Entropiemenge von 4000 Ct. Wir gießen $1/4$ des Wassers, d. h. 250 ml, in das andere, leere Glas B. Wie viel Entropie befindet sich nach dem Umgießen in A, wie viel in B? Beim Umgießen wurde die Entropie in demselben Verhältnis geteilt wie die Wasser-

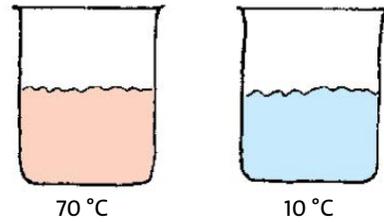


Abb. 1.2 Das Wasser im linken Glas enthält mehr Entropie als das im rechten.

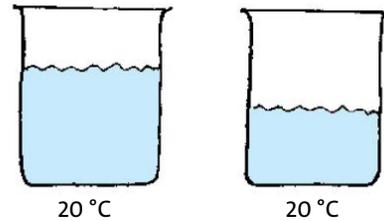


Abb. 1.3 Das Wasser im linken Glas enthält mehr Entropie als das im rechten.

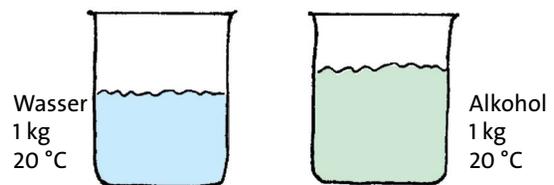


Abb. 1.4 Ein Kilogramm Wasser von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ enthält etwas mehr Entropie als ein Kilogramm Alkohol von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

menge. Es wurden daher 1000 Ct in Glas B befördert, 3000 Ct sind in A zurückgeblieben.

Was kann man sich unter 1 Carnot vorstellen? Ist es viel oder wenig Entropie? 1 Carnot ist eine recht handliche Einheit: 1 cm^3 Wasser von $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ enthält 3,88 Ct. Oder als grobe Merkgregel:

1 cm^3 Wasser von Normaltemperatur enthält etwa 4 Ct.

Aufgaben

- Die Luft in einem Zimmer A von 75 m^3 Rauminhalt hat eine Temperatur von $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Luft in einem anderen Zimmer B mit einem Rauminhalt von 60 m^3 hat eine Temperatur von $18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Welches Zimmer enthält mehr Entropie?
- Der Kaffee in einer vollen Kaffeekanne enthält eine Entropiemenge von 3900 Ct. Es wird nun Kaffee in drei Tassen ausgeschenkt, in jede Tasse gleich viel. Danach ist die Kanne noch halb voll. Wie viel Entropie befindet sich nach dem Ausschanken noch in der Kanne? Wie viel befindet sich in jeder Tasse?

1.2 Der Temperaturunterschied als Antrieb für einen Entropiestrom

Wir halten einen Behälter A mit heißem Wasser in einen Behälter B mit kaltem Wasser, Abb. 1.5. Wir wollen beobachten, was passiert, und dann die Beobachtung erklären.

Zunächst die Beobachtung: Die Temperatur des Wassers in A sinkt, die des Wassers in B steigt. Die Temperaturen laufen aufeinander zu und werden schließlich gleich. Die Temperatur von B steigt aber nicht über die von A hinaus.

Und die Erklärung: Es fließt Entropie von A nach B, und zwar solange, bis die Temperaturen gleich geworden sind.

Man kann den Versuch mit anderen Behältern wiederholen, Abb. 1.6a und b.

Immer stellt sich das Wasser in beiden Behältern auf dieselbe Temperatur ein. Im Fall von Abb. 1.6a liegt diese Endtemperatur näher bei der Anfangstemperatur von B, in Abb. 1.6b liegt sie näher bei der Anfangstemperatur von A. Allen Fällen gemeinsam ist, dass schließlich $\vartheta_A = \vartheta_B$ wird.

Selbstverständlich kann man auch so beginnen, dass der innere Behälter A die niedrigere und der äußere Behälter B die höhere Temperatur hat. Auch in diesem Fall laufen die Temperaturen aufeinander zu und stellen sich schließlich auf denselben Wert ein. Wir schließen daraus:

Entropie strömt von selbst von Stellen höherer zu Stellen niedrigerer Temperatur.

Einen Temperaturunterschied $\vartheta_A - \vartheta_B$ kann man daher als Antrieb für einen Entropiestrom auffassen.

Ein Temperaturunterschied ist ein Antrieb für einen Entropiestrom.

Dass der Entropiestrom in den Versuchen der Abbildungen 1.5 und 1.6 schließlich aufhört zu fließen, ist nun leicht zu verstehen: Sobald die Temperaturen gleich geworden sind, ist der Antrieb für den Entropiestrom verschwunden.

Den Zustand der Temperaturgleichheit, der sich am Ende einstellt, nennt man *thermisches Gleichgewicht*.

Vor dir steht eine Tasse Tee. Der Tee ist noch zu heiß zum Trinken. Du wartest also, bis er sich abgekühlt hat. Was ist eigentlich beim Abkühlen passiert? Da die Temperatur des Tees zunächst höher ist, als die der Luft und des Tisches, fließt ein Entropiestrom vom

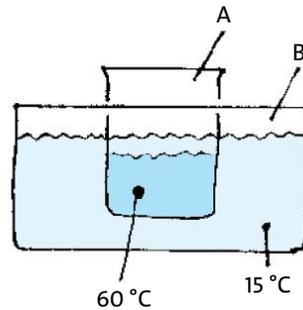


Abb. 1.5 Entropie fließt aus dem inneren Behälter A in den äußeren Behälter B.

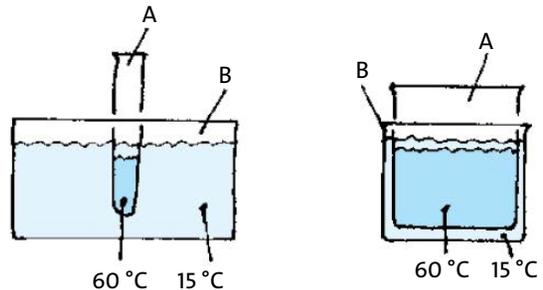


Abb. 1.6 In beiden Fällen fließt Entropie vom inneren in den äußeren Behälter.

Tee in die Umgebung. Wird die Umgebung dadurch auch wärmer? Wenn man es sehr genau nimmt: ja. Nun verteilt sich aber die Entropie, die vom Tee kommt, so weit, sie verdünnt sich so stark, dass man praktisch nichts mehr von ihr merkt.

Wir berühren verschiedene Gegenstände im Klassenzimmer. Manche fühlen sich kühl an: das Metall der Schulbänke, die Betonpfosten. Andere scheinen weniger kühl zu sein, z.B. das Holz der Schulbänke. Noch andere sind fast mollig warm: ein Wollhandschuh oder ein Stück Styropor. Die Temperatur eines eisernen Gegenstandes scheint also niedriger zu sein als die eines hölzernen. Diese Feststellung müsste dich eigentlich aufmerken lassen. Wir hatten doch gerade formuliert: „Entropie strömt von selbst von Stellen höherer zu Stellen niedrigerer Temperatur.“ Demnach müsste ständig Entropie von den Holzteilen in die Eisenteile der Schulbank fließen. Dadurch würde das Eisen wärmer und das Holz kälter, bis ... ? Bis die Temperaturen gleich sind.

Bevor wir weiter spekulieren, wollen wir die Temperaturen verschiedener Gegenstände im Klassenzimmer mit einem Temperaturmessgerät bestimmen, sodass wir uns nicht auf unser Gefühl verlassen müssen. Das Ergebnis ist überraschend. Alle Temperaturen sind gleich. Eisen, Holz und Styropor haben alle die-

1.3 Die Wärmepumpe

selbe Temperatur, vorausgesetzt, die Gegenstände waren lange genug in demselben Raum, sodass sich ihre Temperaturen ausgleichen konnten.

Nur im Winter werden die Gegenstände, die sich weiter oben im Zimmer befinden, eine etwas höhere Temperatur haben als die, die weiter unten sind. Das liegt daran, dass die von der Heizung erwärmte Luft nach oben steigt. Das Einstellen des thermischen Gleichgewichts wird also durch die Heizung ständig gestört. Im Sommer dagegen kann sich das Gleichgewicht im Allgemeinen gut einstellen. Wir ziehen also zunächst die Schlussfolgerung: Unser Gefühl für „warm“ und „kalt“ hat uns getäuscht. Wie diese Täuschung zustande kommt, und warum es eigentlich gar keine Täuschung ist, erfährst du in einem der nächsten Abschnitte.

Aufgaben

- (a) Beim Kochen geht Entropie von der Kochplatte in den Topf. Warum? (b) Der Topf wird auf einen Untersetzer auf dem Tisch gestellt. Danach geht Entropie vom Topf in den Untersetzer. Warum? (c) Eine gekühlte Cola-Flasche wird auf den Tisch gestellt. Der Tisch wird an der Stelle, wo die Flasche steht, kalt. Warum?
- Ein großer Metallklotz A hat eine Temperatur von $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, ein kleiner Klotz B aus demselben Metall hat eine Temperatur von $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Klötze werden in Kontakt gebracht, sodass Entropie vom einen zum anderen fließen kann. Von welchem zu welchem fließt sie? Liegt die Endtemperatur näher bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder näher bei $10\text{ }^{\circ}\text{C}$?
- Vor dir liegt ein kleiner heißer Metallklotz und ein großer kühler. (a) Kannst du sagen welcher von beiden mehr Entropie enthält? (b) Du bringst die Klötze miteinander in Kontakt. Was passiert mit Temperatur und Entropie? (c) Welcher Klotz enthält am Ende mehr Entropie?
- Drei Gegenstände A, B und C bestehen aus demselben Material. A und B haben dasselbe Volumen, C ist größer. A hat dieselbe Temperatur wie C, B ist kühler. a) Vergleiche die Entropieinhalte. b) A und B werden in Kontakt gebracht, sodass sich neue Temperatur und Entropiewerte einstellen. Vergleiche sie untereinander und mit den alten Werten. c) Nun wird noch C mit A und B in Kontakt gebracht. Vergleiche die neuen Temperaturen und Entropien miteinander, sowie mit den Werten aus a) und b).

1.3 Die Wärmepumpe

Dass die Entropie von selbst vom Gegenstand hoher zum Gegenstand niedriger Temperatur geht, bedeutet nicht, dass sie überhaupt nicht in umgekehrter Richtung fließen könnte, d. h. von kalt nach heiß. Sie kann es – nur eben nicht „von selbst“. Damit sie es tut, muss man „Gewalt anwenden“: Man braucht eine Pumpe für

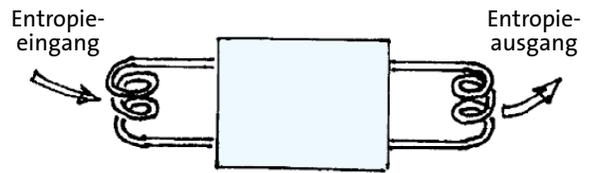


Abb. 1.7 The heat pump has an input and an entropy output for entropy.

die Entropie. Als Name für ein solches Gerät hat sich das Wort Wärmepumpe eingebürgert. Eine Wärmepumpe hat heutzutage jeder im Haus: Sie ist Teil des Kühlschranks und dient dazu, die Entropie aus dem Innern des Kühlschranks nach außen zu befördern. Bevor wir uns den Kühlschrank genauer ansehen, müssen wir noch einiges Prinzipielle zur Wärmepumpe lernen.

Wie jede andere Pumpe, so hat auch die Wärmepumpe zwei Anschlüsse für das was gepumpt werden soll: einen Eingang und einen Ausgang. Eine Wasserpumpe hat einen Eingang und einen Ausgang für Wasser, eine Impulspumpe hat einen Ein- und einen Ausgang für Impuls. Entsprechend hat die Wärmepumpe einen Eingang und einen Ausgang für Entropie, Abb. 1.7.

Sowohl der Eingang als auch der Ausgang besteht aus einer Rohrschlange, durch die eine Flüssigkeit oder ein Gas strömt. Auf diese Art wird die Entropie in die Pumpe hinein- bzw. aus ihr heraus transportiert.

Eine Wärmepumpe befördert Entropie von Stellen niedrigerer zu Stellen höherer Temperatur.

Einen Gegenstand kühlen heißt, dass man ihm Entropie entzieht; einen Gegenstand heizen heißt, dass man ihm Entropie zuführt. Aus Abb. 1.7 erkennt man, dass man eine Wärmepumpe sowohl zum Kühlen als auch zum Heizen benutzen kann. Tatsächlich werden Wärmepumpen für beide Zwecke eingesetzt.

Wir schauen uns den Kühlschrank etwas genauer an, Abb. 1.8. Die Wärmepumpe selbst befindet sich unten, im hinteren Teil des Kühlschranks. Ebenfalls von hinten zu sehen ist der Entropieausgang: eine Rohrschlange, die einen großen Teil der Rückseite des Kühlschranks einnimmt. Damit die Entropie besser auf die Luft übergehen kann, befindet sich zwischen den Rohren ein Metallgitter. Dass die Entropie hier aus dem Kühlschrank herauskommt, merkt man daran, dass diese Rohrschlange warm ist, solange der Kühlschrank läuft. Der Entropieeingang befindet sich im Innern des Kühlschranks. Bei älteren Modellen ist die-

se Rohrschlange noch gut zu sehen, bei moderneren ist sie in die Wand des Gefrierfachs eingelassen.

Manche Häuser werden mit einer Wärmepumpe geheizt. Man nimmt hier die Entropie aus der Außenluft oder, falls vorhanden, aus einem vorbei fließenden Bach oder Fluss. Auch das Wasser in manchen Schwimmbädern wird auf diese Art geheizt.

Ein anderes Gerät, in dem eine Wärmepumpe angewendet wird, ist die Klimaanlage. Eine Klimaanlage stellt im Innern eines Gebäudes eine bestimmte Temperatur und eine bestimmte Luftfeuchtigkeit ein. Hierzu muss sie die Luft des Gebäudes unter anderem auch kühlen können, und das tut sie mit einer Wärmepumpe. Abb. 1.9 zeigt ein einfaches Klimagerät, das die Luft im Innern des Raums nur kühlen kann.

Aufgaben

1. Untersuche den Kühlschrank bei Euch zu Hause. Suche die Wärmepumpe, den Eingang und den Ausgang für die Entropie. Halte eine Hand an die Rohrschlangen des Entropieausgangs.
2. Was passiert mit der Entropie, wenn man die Kühlschranktür eine längere Zeit auflässt?

1.4 Die absolute Temperatur

Wie viel Entropie kann man aus einem Gegenstand herauspumpen? Wie viel Entropie enthält er?

Wir müssen uns zunächst klarmachen, dass es sich hier um zwei verschiedene Fragen handelt.

Wenn es nur positive Entropie gibt, so kann man aus einem Gegenstand nur so viel Entropie herauspumpen, wie in ihm drinsteckt. Genauso, wie man aus einem Behälter nicht mehr Luft herauspumpen kann, als darin enthalten ist.

Anders wäre es, wenn es auch negative Entropie gäbe. Dann könnte man aus einem Gegenstand auch dann noch Entropie herausholen, wenn sein Entropieinhalt null Carnot beträgt. Wenn man z. B. noch weitere 5 Ct herausholt, so würde der Gegenstand danach eben minus 5 Carnot enthalten. Dass so etwas denkbar ist, wissen wir vom Impuls her: Auch einem ruhenden Körper, d. h. einem Körper mit dem Impuls null Huygens, kann man noch Impuls entziehen; sein Impuls wird dann negativ.

Wir wollen daher die zu Anfang gestellten Fragen durch eine andere ersetzen: Gibt es negative Entropie? (Man würde dann vielleicht sagen, negative Entropie ist das, was man umgangssprachlich „Kälte“ oder „Kältemenge“ nennt.)

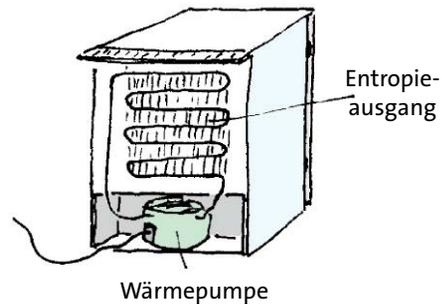


Abb. 1.8 Kühlschrank von hinten. Man sieht die Wärmepumpe und die Rohrschlangen, über die die Entropie den Kühlschrank verlässt.

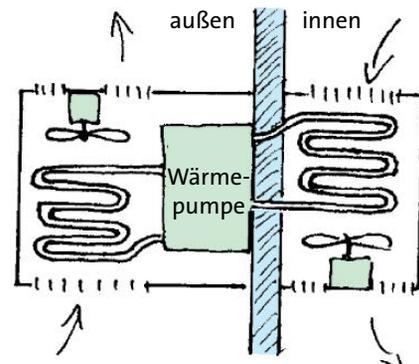


Abb. 1.9 Einfaches Klimagerät. Die Gebläse innen und außen sind dazu da, den Wärmeaustausch mit der Luft zu verbessern.

Im Prinzip ist die Antwort auf diese Frage leicht zu finden. Alles, was man braucht, ist eine sehr gute Wärmepumpe. Man nimmt irgendeinen Gegenstand, einen Ziegelstein zum Beispiel, und pumpt Entropie heraus so lange es geht. Versuchen wir es zunächst mit dem Kühlschrank, so sinkt die Temperatur des Steins vielleicht auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Weiter geht es nicht, weil die Wärmepumpe des Kühlschranks nicht mehr schafft. Mehr Entropie kann man dem Stein entziehen, wenn man ihn in die Gefriertruhe legt. Die Temperatur sinkt dann auf etwa $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nun gibt es aber noch bessere (und natürlich auch teurere) Wärmepumpen. Mit ihnen erreicht man noch tiefere Temperaturen. Man nennt solche Wärmepumpen Kältemaschinen. Es gibt Kältemaschinen, mit denen man unseren Stein auf $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bringen könnte. Bei dieser Temperatur ist die Luft schon flüssig. Tatsächlich werden solche Maschinen auch zur Luftverflüssigung verwendet. Und es gibt Kältemaschinen, mit denen man immer noch mehr Entropie aus unserem Stein herausholen könnte. Man erkennt es daran, dass die Temperatur noch weiter sinken würde. So erreicht man $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$, dann $-260\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ und mit noch größerem Aufwand

1.5 Entropieerzeugung

-271 °C , -272 °C , -273 °C . Bei $-273,15\text{ °C}$ aber hört es auf. Trotz größter Anstrengung und Einsatz aller Mittel lässt sich diese Temperatur nicht unterschreiten.

Die Erklärung hierfür ist einfach:

- 1) Bei dieser Temperatur enthält unser Stein keine Entropie mehr.
- 2) Die Entropie kann keine negativen Werte annehmen.

Die tiefste Temperatur, die ein Gegenstand haben kann, ist $-273,15\text{ °C}$. Bei dieser Temperatur enthält er keine Entropie mehr.

Bei $\vartheta = -273,15\text{ °C}$ ist $S = 0\text{ Ct}$.

Nachdem man die Entdeckung gemacht hatte, dass es eine tiefste Temperatur gibt, war es naheliegend, eine neue Temperaturskala einzuführen. Diese neue *absolute Temperaturskala* ist gegen die Celsius-Skala so verschoben, dass ihr Nullpunkt bei $-273,15\text{ °C}$ liegt. Das Symbol für die absolute Temperatur ist T , die Maßeinheit Kelvin, abgekürzt K. Abb. 1.10 zeigt, wie die beiden Skalen miteinander zusammenhängen. Beachte, dass eine Temperaturdifferenz von 1 °C genauso groß ist wie eine Temperaturdifferenz von 1 K . Die Siedetemperatur des Wassers ist auf der Celsiusskala

$$\vartheta = 100\text{ °C}$$

und auf der absoluten Skala

$$T = 373,15\text{ K}.$$

Der Nullpunkt der absoluten Temperaturskala liegt bei $-273,15\text{ °C}$. Die Maßeinheit der absoluten Temperatur ist das Kelvin.

Aufgaben

1. Rechne die folgenden Celsius-Temperaturen in absolute Temperaturen um:
 - 0 °C (Schmelztemperatur des Wassers)
 - 25 °C (Normaltemperatur)
 - 100 °C (Siedetemperatur des Wassers)
 - -183 °C (Siedetemperatur des Sauerstoffs)
 - $-195,8\text{ °C}$ (Siedetemperatur des Stickstoffs)
 - $-268,9\text{ °C}$ (Siedetemperatur des Heliums)
 - $-273,15\text{ °C}$ (absoluter Nullpunkt)
2. Rechne die folgenden absoluten Temperaturen in Celsius-temperaturen um:
 - $13,95\text{ K}$ (Schmelztemperatur des Wasserstoffs)
 - $20,35\text{ K}$ (Siedetemperatur des Wasserstoffs)
 - $54,35\text{ K}$ (Schmelztemperatur des Sauerstoffs)
 - $63,15\text{ K}$ (Schmelztemperatur des Stickstoffs)

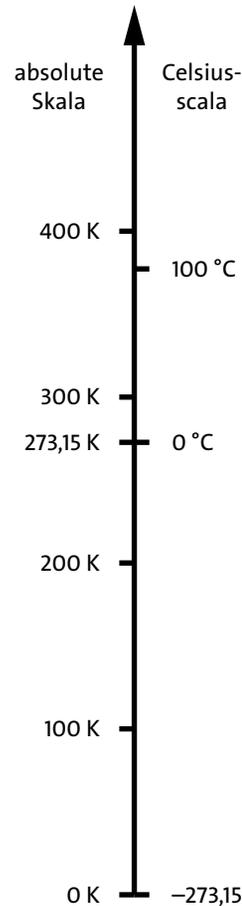


Abb. 1.10 Celsiusskala und absolute Temperaturskala

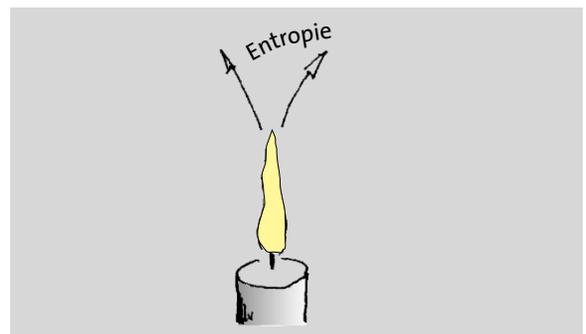


Abb. 1.11 In der Flamme wird Entropie erzeugt.

1.5 Entropieerzeugung

Um einen Raum zu heizen, kann man eine Wärmepumpe benutzen. Man holt Entropie von draußen ins Haus herein. Tatsächlich funktionieren die meisten Raumheizungen aber anders. Man verbrennt einen

Brennstoff: Heizöl, Kohle, Holz oder ein brennbares Gas. Eine Verbrennung ist eine chemische Reaktion, bei der sich Brennstoff und Sauerstoff in andere Stoffe verwandeln, meist in Kohlenstoffdioxid und (gasförmiges) Wasser. Woher kommt aber die Entropie, die bei einer Verbrennung von den Flammen abgegeben wird? Sie war vorher weder im Brennstoff noch im Sauerstoff enthalten, denn beide Stoffe waren kalt. Offenbar entsteht sie bei der Verbrennung neu. *In der Flamme wird Entropie erzeugt*, Abb. 1.11.

Ein anderer Heizungstyp ist die Elektroheizung. Durch einen dünnen Draht wird ein starker elektrischer Strom geschickt. Der Draht erwärmt sich dabei. *Im Draht wird Entropie erzeugt*, Abb. 1.12. Viele elektrische Geräte arbeiten nach diesem Prinzip: die Kochplatte, das Bügeleisen, der Tauchsieder, der Nachtspeicherofen, die Heizung des Föns, die Glühlampe.

Du kennst noch eine dritte Methode, Entropie zu erzeugen: durch mechanische Reibung. Wenn man eine Kletterstange zu schnell herunterrutscht, spürt man das Entstehen der Entropie auf unangenehme Weise. Man merkt es auch, wenn man mit einem stumpfen Bohrer bohrt oder mit einer stumpfen Säge sägt. *An der Berührungsfläche der aneinander reibenden Gegenstände wird Entropie erzeugt*.

Bei all diesen Vorgängen wird die Entropie wirklich neu erzeugt, sie wird nicht von irgendwo anders her hergebracht.

Entropie kann erzeugt werden

- bei einer chemischen Reaktion (z. B. Verbrennung);
- in einem Draht, durch den ein elektrischer Strom fließt;
- durch mechanische Reibung.

Man kann alle diese Vorgänge als eine Art Reibung auffassen. Immer wenn etwas durch eine Verbindung oder Leitung fließt, die dem entsprechenden Strom einen Widerstand entgegensetzt, findet „Reibung“ statt. Bei der mechanischen Reibung fließt Impuls von einem Körper auf einen anderen über eine Verbindung, die den Impuls schlecht leitet. Bei den elektrischen Heizgeräten fließt Elektrizität durch einen Draht, der dem elektrischen Strom einen Widerstand entgegensetzt. Und auch bei einer chemischen Reaktion ist eine Art Reibungswiderstand zu überwinden, der sogenannte Reaktionswiderstand.

Wir haben die Frage diskutiert, woher man die Entropie bekommt, um einen Raum oder einen Gegenstand zu erwärmen. Wir wollen uns nun mit dem umgekehrten Problem befassen: Ein Gegenstand soll

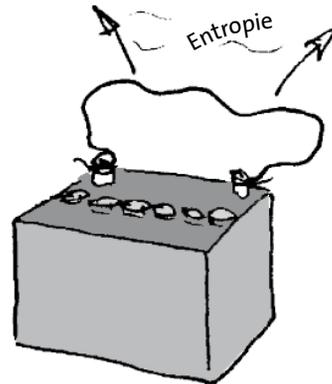


Abb. 1.12 Durch den Draht fließt ein elektrischer Strom. Dabei wird Entropie erzeugt.

gekühlt werden. Eine Methode kennen wir bereits. Man kann Entropie aus dem Gegenstand mit einer Wärmepumpe herauspumpen.

Eine zweite Methode funktioniert dann, wenn der Gegenstand wärmer ist als seine Umgebung (wenn seine Temperatur höher ist). Was tut man, wenn der Tee zu heiß ist? Man wartet einfach. Die Entropie fließt von allein in die Umgebung ab.

In beiden Fällen, nämlich mit und ohne Wärmepumpe, taucht die Entropie, die aus dem zu kühlenden Gegenstand verschwindet, an einer anderen Stelle wieder auf. Könnte man nicht aber die Entropie irgendwie endgültig zum Verschwinden bringen? Könnte man sie nicht verschwinden lassen, ohne dass sie anderswo wieder auftaucht? Könnte man sie nicht vernichten? Schließlich haben wir doch vorher gesehen, dass man sie erzeugen kann.

Viele Erfinder und viele Naturwissenschaftler haben dies versucht – ohne Erfolg. Wir sind heute fest davon überzeugt, dass man Entropie nicht vernichten kann.

Entropie kann erzeugt, aber nicht vernichtet werden.

Wir wollen uns bei dieser Gelegenheit an einige andere Größen erinnern: an die Energie, den Impuls und die elektrische Ladung. Diese drei Größen können weder erzeugt noch vernichtet werden, und das hatten wir auch stets als selbstverständlich vorausgesetzt. Wenn die Energiemenge an irgendeiner Stelle zunimmt, muss sie an einer anderen Stelle abnehmen, und wenn sie irgendwo abnimmt, so muss sie anderswo zunehmen. Das Entsprechende gilt für den Impuls und für die elektrische Ladung.

1.5 Entropieerzeugung

Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden.

Impuls kann weder erzeugt noch vernichtet werden.

Elektrische Ladung kann weder erzeugt noch vernichtet werden.

Die Erzeugbarkeit der Entropie wirft interessante Fragen auf und hat merkwürdige Konsequenzen.

Hier ein erstes Problem. Entropie kann neu entstehen und entsteht auch neu in unzähligen Vorgängen, die auf der Erde ablaufen. Eine besonders ergiebige Entropiequelle stellen Verbrennungen dar. Bedenke, dass Verbrennungen nicht nur in Öfen, Heizkesseln und Automotoren stattfinden, sondern in noch viel größerem Ausmaß in der Natur: In allen Lebewesen, von den Mikroben bis zu den Säugetieren, laufen ständig Oxidations-, d. h. Verbrennungsvorgänge ab und dabei wird Entropie erzeugt. Müsste nicht unter diesen Umständen die Entropiemenge der Erde immer größer werden, müsste nicht die Erde immer wärmer werden? Tatsächlich ist die Temperatur der Erde, von recht kleinen Schwankungen abgesehen, über Jahrtausende konstant geblieben. Die Erklärung: Es genügt nicht, die Erde allein zu betrachten. Erstens bekommt die Erde ständig Entropie mit dem Licht von der Sonne. (Auch hier fließt die Entropie

von der hohen zur niedrigen Temperatur: Die Sonne hat an ihrer Oberfläche eine Temperatur von etwa 6000 K, die Temperatur der Erdoberfläche beträgt etwa 300 K.) Und zweitens gibt die Erde ständig Entropie an das Weltall ab. (Wieder geht die Entropie von der hohen zur niedrigen Temperatur: Der Weltraum hat eine Temperatur von etwa 3 K). Auch die von der Erde abgegebene Entropie wird von Licht getragen, allerdings von unsichtbarem Infrarot-Licht. Dieses Infrarot-Licht trägt nun gerade so viel Entropie weg, dass die Temperatur der Erde nahezu konstant bleibt. Es bleibt natürlich die Frage, was denn mit dem ganzen Weltraum passiert, wenn dessen Entropie ständig zunimmt. Diese Frage ist bis heute nicht beantwortet. Sie stellt aber im Grunde nur ein kleines Problem dar, verglichen mit den anderen unbeantworteten Fragen über Struktur und Entwicklung des Kosmos.

Dass man Entropie erzeugen, aber nicht vernichten kann, hat noch eine andere merkwürdige Konsequenz. Jemand projiziert ein Video (ohne Ton), sagt dir aber nicht, ob das Video vorwärts oder rückwärts läuft. Kannst du erkennen, in welche Richtung das Video läuft? Das „Video“ von Abb. 1.13 zeigt, wenn es richtig herum abgespielt wird, eine brennende Kerze. Falsch abgespielt zeigt es etwas, was es in Wirklichkeit nicht gibt: eine Kerze, die von selbst größer wird. Das Video

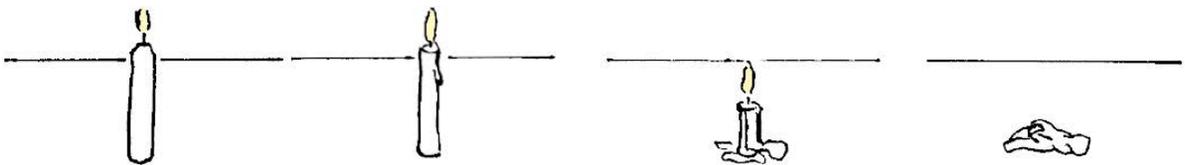


Abb. 1.13 Das Abbrennen einer Kerze ist ein nichtumkehrbarer Vorgang.



Abb. 1.14 Sind die Bilder richtig angeordnet?

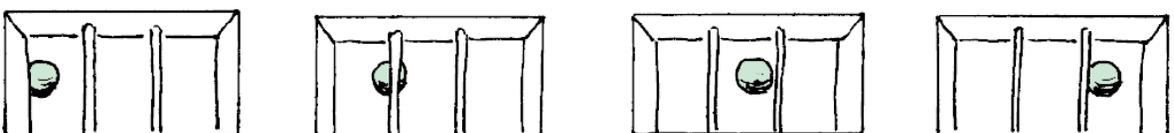


Abb. 1.15 Das Vorbeifliegen des Balls ist ein umkehrbarer Vorgang.

zeigt also einen nichtumkehrbaren, irreversiblen Vorgang. Warum ist dieser Vorgang nicht umkehrbar? Weil bei ihm Entropie erzeugt wird. Eine Umkehrung würde bedeuten, dass Entropie vernichtet wird – und das gibt es nicht.

Einen anderen nichtumkehrbaren Vorgang zeigt die Bildfolge von Abb. 1.14: Eine Person rutscht eine Kletterstange hinunter. Auch dieser Vorgang ist deshalb irreversibel, weil Entropie erzeugt wird.

Es gibt aber durchaus Vorgänge, die sowohl vorwärts als auch rückwärts ablaufen können: alle Vorgänge, bei denen keine Entropie erzeugt wird. Abb. 1.15 zeigt einen an einem Fenster vorbei fliegenden Ball. War der Ball von links nach rechts geflogen, wie es das Video zeigt? Oder läuft das Video in die falsche Richtung, und der Ball war in Wirklichkeit von rechts nach links geflogen?

Vorgänge, bei denen Entropie erzeugt wird, sind nicht umkehrbar.

Aufgaben

1. An eine Batterie ist eine Lampe angeschlossen. Die Lampe leuchtet, und die Batterie wird langsam leer. Schildere den hierzu umgekehrten Vorgang. Nimm dazu an, es sei nicht verboten, Entropie zu vernichten.
2. Schildere im Einzelnen, welche Vorgänge ablaufen würden, wenn der Vorgang „fahrendes Auto“ rückwärts abliefe und es nicht verboten wäre, Entropie zu vernichten.
3. Eine Rad fahrende Person bremst. Was würde im Einzelnen passieren, wenn der Vorgang rückwärts abliefe? Nimm an, Entropie dürfte vernichtet werden.

1.6 Die Entropiestromstärke

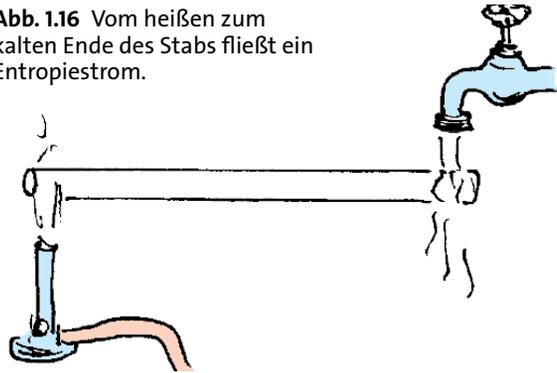
Der Metallstab in Abb. 1.16 wird an seinem linken Ende erhitzt, am rechten gekühlt. In anderen Worten: Links wird dem Stab Entropie zugeführt, rechts wird ihm Entropie entnommen.

Im Stab fließt Entropie von links nach rechts, von der hohen zur niedrigen Temperatur. Wir sagen, es fließt ein Entropiestrom. Unter der Entropiestromstärke I_S an irgendeinem Querschnitt des Stabes versteht man die Entropiemenge ΔS , die dort in einer Zeitspanne Δt vorbei fließt, dividiert durch diese Zeitspanne:

$$I_S = \frac{\Delta S}{\Delta t}. \quad (1.1)$$

Die Maßeinheit für die Entropiestromstärke ist „Carnot pro Sekunde“, abgekürzt Ct/s.

Abb. 1.16 Vom heißen zum kalten Ende des Stabs fließt ein Entropiestrom.



1.7 Die Entropieleitfähigkeit

Wovon hängt die Stärke des Entropiestroms zwischen zwei Stellen A und B ab? Wir werfen einen Blick auf Abb. 1.17. Bei der oberen Anordnung ist der Temperaturunterschied zwischen Körper A und Körper B größer als bei der unteren. Sonst ist oben und unten alles gleich. Da bei der oberen Anordnung der Antrieb für den Entropiestrom größer ist als bei der unteren, ist dort auch die Stromstärke größer.

Je größer die Temperaturdifferenz zwischen zwei Stellen (je größer der Antrieb) ist, desto größer ist der Entropiestrom, der von der einen zur anderen Stelle fließt.

Ist die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Anfang und Ende eines Wärmeleiters nicht zu groß, so ist die Entropiestromstärke zur Temperaturdifferenz proportional, es ist also:

$$I_S \sim \Delta T \quad (1.2)$$

Die Entropiestromstärke kann aber auch bei gleicher Temperaturdifferenz verschieden sein. Sie hängt näm-

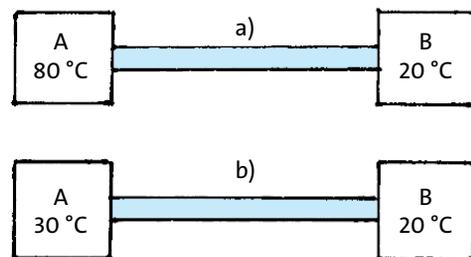


Abb. 1.17 Bei der oberen Anordnung ist der Temperaturunterschied zwischen Körper A und Körper B größer.

1.7 Die Entropieleitfähigkeit

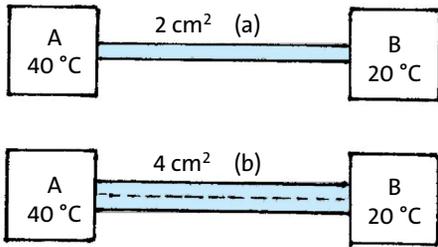


Abb. 1.18 Durch die dickere Leitung fließt ein größerer Entropiestrom.

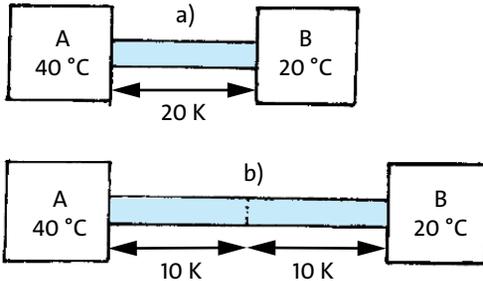


Abb. 1.19 Durch die kürzere Leitung fließt ein größerer Entropiestrom.

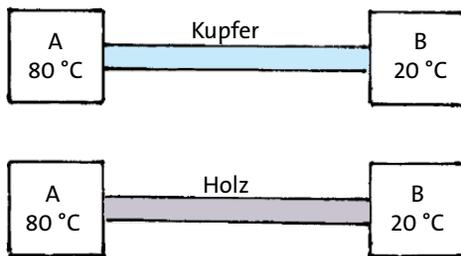


Abb. 1.20 Durch die Leitung aus Kupfer fließt ein größerer Entropiestrom als durch die Leitung aus Holz.

lich nicht nur von der Temperaturdifferenz ab, sondern auch von der Art der Verbindung.

Abb. 1.18 zeigt zwei Entropieleitungen (a) und (b), zwischen deren Enden dieselbe Temperaturdifferenz liegt, nämlich 20 K.

Die Querschnittsfläche von Leitung (b, 4 cm²) ist aber doppelt so groß wie der von Leitung (a, 2 cm²), siehe Tabelle 1.1.

Nun fließt in jeder Hälfte von Leitung (b) (in der oberen und in der unteren) soviel Entropie wie in Leitung (a), in beiden Hälften zusammen also doppelt so viel wie in Leitung (a). Bei gleicher Temperaturdiffe-

	A	ΔT	I_S
(a)	2 cm ²	20 K	0,5 Ct/s
(b)	4 cm ²	20 K	1 Ct/s

Tab. 1.1

renz ist die Entropiestromstärke also proportional zur Querschnittsfläche A des Wärmeleiters:

$$I_S \sim A \quad (1.3)$$

In Abb. 1.19 sind noch einmal zwei Leitungen dargestellt. Hier ist Leitung (b) doppelt so lang (20 cm) wie Leitung (a) (10 cm), siehe auch Tabelle 1.2.

Man sieht, dass an jeder der beiden Hälften von (b) eine Temperaturdifferenz von 10 K liegt. Das bedeutet, dass der Entropiestrom durch (b) halb so groß sein muss wie der durch (a). Es folgt also: Bei gleicher Temperaturdifferenz ist die Entropiestromstärke umgekehrt proportional zur Länge d des Wärmeleiters:

$$I_S \sim \frac{1}{d}. \quad (1.4)$$

Die drei Proportionalitäten (1.2), (1.3) und (1.4) kann man zu einer einzigen zusammenfassen:

$$I_S \sim \frac{A}{d} \Delta T. \quad (1.5)$$

Abb. 1.20 schließlich zeigt zwei Leitungen, die gleich lang sind und die gleiche Querschnittsfläche haben. Außerdem liegt zwischen den Enden dieselbe Temperaturdifferenz. Trotzdem fließt durch (b) ein geringerer Entropiestrom als durch (a), denn (b) ist aus Holz, (a) aber aus Kupfer.

Wir berücksichtigen dies, indem wir die Beziehung (1.5) durch einen Faktor σ_S ergänzen, der einen für jedes Material charakteristischen Wert hat:

$$I_S = \sigma_S \frac{A}{d} \Delta T.$$

Für ein Material, das die Entropie gut leitet, ist σ_S groß, für ein Material, das sie schlecht leitet, ist es klein. Man nennt σ_S die *Entropieleitfähigkeit*. Als Maßeinheit für σ_S ergibt sich:

$$\frac{\text{Ct}}{\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{K}}$$

Wir untersuchen einige Materialien daraufhin, ob sie eine hohe oder eine niedrige Entropieleitfähigkeit haben, ob sie gute oder schlechte Wärmeleiter sind. Wir halten einen kleinen Stab aus einem bestimmten Material am einen Ende mit den Fingern fest und halten

	d	ΔT	I_S
(a)	10 cm	20 K	1 Ct/s
(b)	20 cm	20 K	0,5 Ct/s

Tab. 1.2

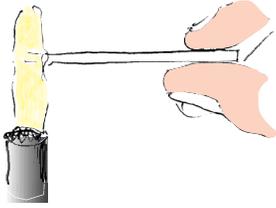


Abb. 1.21 Je nach Entropieleitfähigkeit des Stäbchens wird es am rechten Ende mehr oder weniger schnell heiß.

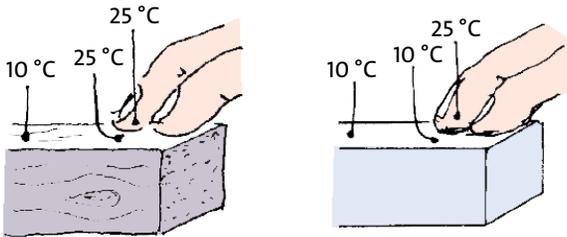


Abb. 1.22 Vor dem Berühren haben beide Gegenstände dieselbe Temperatur, danach nicht mehr.

das andere Ende in eine Flamme, Abb. 1.21. Je nach Entropieleitfähigkeit des Materials spüren wir mit den Fingern mehr oder weniger schnell, dass es heiß wird.

Wir stellen fest, dass Holz, Glas und Plastik eine recht geringe Entropieleitfähigkeit haben. Metalle dagegen haben eine große Entropieleitfähigkeit, sie sind gute Wärmeleiter. Luft und andere Gase haben eine sehr geringe Entropieleitfähigkeit. Deshalb benutzt man zur Wärmeisolation von Gebäuden Materialien, die viel Luft enthalten: Ziegelsteine mit Hohlräumen, Gasbetonsteine, aufgeschäumte Kunststoffe und Faserdämmstoffe. Aber auch ein Wollpullover hält deshalb so gut warm, weil die Wolle so viele (mit Luft gefüllte) Hohlräume enthält. In Tabelle 1.3 sind die σ_S -Werte für einige Materialien aufgelistet.

Wir können nun auch klären, warum sich ein metallener Gegenstand kälter anfühlt als ein hölzerner.

Material	σ_S in $\text{Ct}/(\text{s}\cdot\text{m}\cdot\text{K})$
Silber	1,54
Kupfer	1,43
Eisen	0,29
Ziegelsteine	0,003
Glas	0,002 7
Holz	0,000 47
Styropor	0,000 13
Wasser	0,000 9
Luft	0,000 088

Tab. 1.3 Entropieleitfähigkeit

Wir wollen als Erstes feststellen, dass diese Beobachtung für hohe Temperaturen gar nicht zutrifft. Wir bringen ein Stück Holz und ein Stück Metall in kochendes Wasser, sodass beide Gegenstände eine Temperatur von 100°C bekommen. Wir holen die Gegenstände aus dem Wasser heraus und berühren sie mit den Fingern. Diesmal fühlt sich der metallene Gegenstand heißer an als der hölzerne. Wie lässt sich das erklären?

Berührt man ein Stück Holz und ein Stück Metall, die beide eine Temperatur von 10°C haben, mit den 25°C warmen Fingern, so fließt zunächst Entropie von den Fingern zum Gegenstand, Abb. 1.22. Das Holz wird nun an der Berührungsstelle schnell warm, es nimmt die Temperatur der Finger an, denn es kann die Entropie nicht fortleiten. Im Metall dagegen fließt die Entropie von der Berührungsstelle weg ins Innere des Gegenstandes und die Berührungsstelle erwärmt sich nur wenig.

Bei einem schlecht leitenden Gegenstand fühlt man also mit den Fingern gar nicht die Temperatur, die der Gegenstand vor der Berührung hatte, sondern die Temperatur, die der Gegenstand durch die Berührung annimmt.

Aufgaben

1. Wie muss ein Haus gebaut sein, damit der Wärmeverlust (Entropieverlust) möglichst gering ist?möglichst gering ist?
2. Bei einem Heizkörper der Zentralheizung soll die Entropie möglichst leicht vom Wasser im Innern des Heizkörpers nach außen gelangen. Durch welche Maßnahmen wird das erreicht? Nenne andere Gegenstände, bei denen man an einer guten Wärmeleitung interessiert ist.
3. Vergleiche den Entropieverlust durch die Fenster eines geheizten Raumes mit dem durch die Wände. Mach dazu die folgenden Annahmen: Oberfläche der Fenster: 5 m^2 ; Dicke des Glases: 5 mm ; Oberfläche der nicht verglasten Wände 120 m^2 . Die Wände sind mit 5 cm dicken Styroporplatten isoliert. Nimm an, dass sie nur aus Styropor bestehen. Innentemperatur: 20°C ; Außentemperatur: 10°C . Wie kann man den Wärmeverlust am besten vermindern?
4. Auf einer Ziegelwand von 12 cm Dicke werden 5 cm dicke Styroporplatten befestigt. Um wie viel vermindert sich dadurch der Wärmeverlust? Hilfe: a) Nimm an, der Temperaturunterschied zwischen innen und außen sei 20 K . Berechne die Entropiestromstärke pro Fläche I_S/A für die nicht isolierte Wand. b) Nimm für die isolierte Wand an, dass der Entropiestrom, der durch die Ziegel fließt (I_S , Ziegel) gleich ist dem Entropiestrom, der durch das Styropor fließt (I_S , Styropor). Setze die entsprechenden Ausdrücke gleich. Benutze die Tatsache, dass die Temperaturdifferenz über der Ziegelwand plus der Temperaturdifferenz über dem Styropor 20 K ist. Berechne die Temperaturdifferenz über den Ziegeln. c) Berechne die Entropiestromstärke pro Fläche für die Ziegeln. Vergleiche mit a).

1.8 Entropietransport durch Konvektion

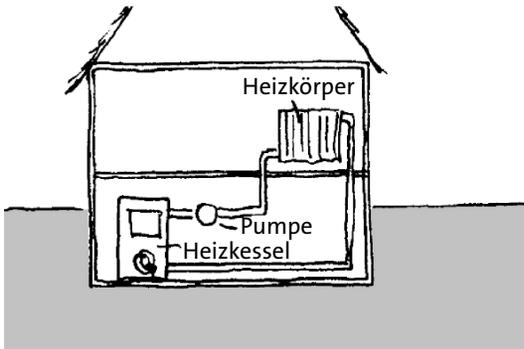


Abb. 1.23 Zentralheizung. Die Entropie gelangt konvektiv vom Heizkessel zu den Heizkörpern.

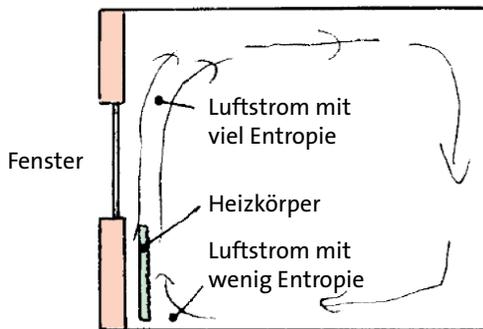


Abb. 1.24 Die Entropie wird durch Konvektion im Raum verteilt.

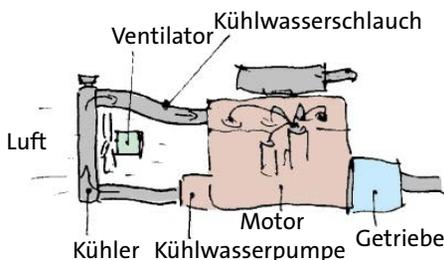


Abb. 1.25 Kühlung des Automotors. Die Entropie geht konvektiv vom Motor zum Kühler.

1.8 Entropietransport durch Konvektion

Ein Temperaturunterschied ist ein Antrieb für einen Entropiestrom. Wenn man Entropie von einer Stelle A zu einer anderen Stelle B bringen will, genügt es, dafür zu sorgen, dass A eine höhere Temperatur hat als B. Man nennt diese Art des Entropietransports Wärmeleitung. Es ist sozusagen die normale Art, Entropie von A nach B zu bringen.

Beobachtet man seine Umwelt gut, so kann man nun feststellen, dass die meisten Entropietransporte, und vor allem Entropietransporte über große Entfernungen, gar nicht auf diese Art zustande kommen. Es gibt nämlich noch eine andere Methode der Entropieübertragung, den konvektiven Entropietransport, oder die *Konvektion*.

Man erhitzt eine Flüssigkeit oder ein Gas und befördert diese Flüssigkeit bzw. dieses Gas von A nach B – etwa mithilfe einer Pumpe. Die Entropie wird dann von dem bewegten Stoff einfach mitgenommen. Man braucht hier keinen Temperaturunterschied als Antrieb; dafür muss es aber einen Antrieb für den Flüssigkeits- bzw. Gasstrom geben.

Ein Beispiel für einen konvektiven Entropietransport ist die Zentralheizung, Abb. 1.23. Im Heizkessel, der meist im Keller des Hauses steht, wird Wasser erwärmt, zum Beispiel durch Verbrennen von Heizöl. Das warme Wasser wird durch Rohre zu den Heizkörpern in den verschiedenen Räumen des Hauses gepumpt. In den Heizkörpern gibt es einen Teil seiner Entropie ab und fließt dann über eine Rückleitung zurück zum Heizkessel.

Konvektive Entropietransporte sind viel leichter zu realisieren als gewöhnliche, d. h. durch Temperaturdifferenzen angetriebene. Der Grund hierfür: Es gibt keine wirklich guten Wärmeleiter. Selbst der relativ gute Wärmeleiter Kupfer ist im Grunde noch ein sehr schlechter Wärmeleiter. Es wäre zum Beispiel unmöglich, die Entropie aus dem Heizungskeller der Zentralheizung mit Kupferstäben in die einzelnen Räume des Hauses zu befördern. Es ist dagegen überhaupt kein Problem, Wasser oder Luft, zusammen mit seiner Entropie, über große Entfernungen zu transportieren.

Konvektiver Entropietransport: Die Entropie wird von einer strömenden Flüssigkeit oder einem strömenden Gas mitgenommen. Für einen konvektiven Entropietransport wird kein Temperaturunterschied gebraucht.

Für konvektive Entropieströme gibt es viele Beispiele aus Natur und Technik.

In einem geheizten Zimmer soll sich die Entropie vom Heizkörper oder Ofen aus im ganzen Raum verteilen. Wie kann sie das? Luft ist doch ein sehr schlechter Wärmeleiter. Sie wird konvektiv mit der Luft transportiert. Hier bewegt sich die Luft übrigens ohne Pumpe. Am Heizkörper bzw. Ofen steigt die Luft nach oben, da warme Luft eine geringere Dichte hat als kalte, Abb. 1.24.

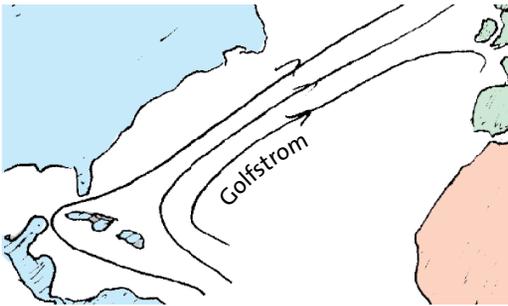


Abb. 1.26 Der Golfstrom. Entropie wird mit einer Wasserströmung von der Karibik nach Europa gebracht.

Jeder Automotor muss gekühlt werden, vom Motor muss Entropie weggebracht werden, Abb. 1.25. Die meisten Automotoren sind wassergekühlt: Die Entropie wird, wie bei der Zentralheizung, mit Wasser vom Motor zum Kühler transportiert. Für den Umlauf des Wassers sorgt die Kühlwasserpumpe. Im Kühler wird die Entropie an die vorbei streichende Luft abgegeben.

Auch die großen Entropietransporte in der Natur, die unser Wetter bestimmen, sind konvektive Transporte. In der Atmosphäre wird Entropie mit dem Wind, also mit bewegter Luft, über sehr große Entfernungen transportiert.

Ein anderes interessantes Beispiel einer konvektiven Entropieübertragung bildet der Golfstrom. Er bringt Entropie von der Karibik nach Europa, Abb. 1.26. Das hat zur Folge, dass das Klima Europas milder ist, als es allein aufgrund seiner geografischen Breite zu erwarten wäre.

Wir wollen den Entropietransport durch Wärmeleitung dem konvektiven Transport noch einmal gegenüberstellen, indem wir den Weg der Entropie in einem Haus mit Zentralheizung verfolgen. Im Heizkessel gelangt die in den Flammen erzeugte Entropie konvektiv zur Außenwand des Wasserbehälters. Durch diese Wand hindurch geht sie auf normale Art, also von einem Temperaturunterschied angetrieben. Dann geht sie mit dem Wasser konvektiv zu den Heizkörpern. Durch die Heizkörperwand muss sie wieder auf gewöhnliche Art fließen. Von der äußeren Oberfläche des Heizkörpers kommt sie schließlich mit der Luft konvektiv zu den verschiedenen Stellen des Raumes. Man sieht also, dass auf dem langen Weg von den Flammen des Heizkessels in das zu heizende Zimmer nur winzige Strecken, nur einige Millimeter, durch gewöhnliche Wärmeleitung überbrückt werden.

Entropietransporte über große Entfernungen sind meist konvektiv.

Aufgaben

1. Beschreibe, auf welchen Wegen ein Haus Wärme verliert. Welche Verluste beruhen auf Wärmeleitung, welche auf Konvektion?
2. Beschreibe den Weg der Entropie vom Innern eines Automotors bis zur Umgebungsluft. Auf welchen Teilen des Weges fließt die Entropie aufgrund einer Temperaturdifferenz, auf welchen Teilen fließt sie konvektiv?
3. Wie funktioniert die Autoheizung? Beschreibe den Weg der Entropie.

1.9 Entropie als Energieträger

Wir wollen Bilanzen für eine Elektroheizung aufstellen. Mit Elektroheizung ist nichts weiter gemeint als ein Draht, durch den elektrische Ladung fließt, und der dadurch warm wird. Solche Heizungen haben, wie du weißt, viele Anwendungen: Kochplatte, Bügeleisen, Glühlampe ...

Wir wissen einerseits, dass in der Heizung Entropie erzeugt wird. Während sie läuft, gibt die Heizung Entropie ab. Andererseits wissen wir, dass die Heizung Energie „verbraucht“, d.h. dass Energie über das Anschlusskabel in die Heizung hineinfließt. Der Träger für die hineinfließende Energie ist die elektrische Ladung.

Nun muss aber diese Energie, die ständig mit der Elektrizität in das Gerät hineingeht, auch wieder herauskommen. Und, wie schon oft, stellen wir auch hier die Frage: Welchen Träger hat diese Energie?

Die Antwort ist naheliegend. Es kommt ja neben der Energie auch Entropie aus der Heizung heraus, und diese Entropie ist der gesuchte Träger. Wir können diese Feststellung verallgemeinern: Immer wenn irgendwo ein Entropiestrom fließt, so fließt dort auch ein Energiestrom.

Entropie ist ein Energieträger.

Die Elektroheizung gehört zu den Geräten, die wir früher Energieumwandler genannt hatten. Die Energie geht mit dem Träger elektrische Ladung in das Gerät hinein. Im Gerät wird Entropie erzeugt, und die Energie verlässt das Gerät mit dieser erzeugten Entropie. Sie wird also von elektrischer Ladung auf Entropie umgeladen. Abb. 1.27 zeigt unsere Heizung schematisch.

Beachte, dass Energie und elektrische Ladung sowohl einen Eingang als auch einen Ausgang haben, während die Entropie nur einen Ausgang hat. Wir können das auch so formulieren: In der Elektroheizung wird die Energie auf neu erzeugte Entropie umgeladen.



Abb. 1.27 Energieflussbild der Elektroheizung

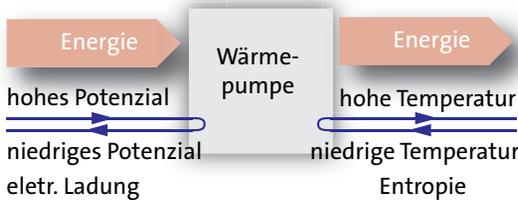


Abb. 1.28 Energieflussbild der Wärmepumpe

Wir hatten aber auch schon Energieumlader <elektrische Ladung → Entropie> kennengelernt, bei denen die Entropie nicht erzeugt wird: die Wärmepumpen. Das Flussbild zeigt Abb. 1.28.

In die Wärmepumpe fließt Entropie auf niedriger Temperatur hinein. Diese Entropie nimmt die Energie auf, die mit der elektrischen Ladung angeliefert wird, und verlässt die Wärmepumpe auf höherer Temperatur und mit der zusätzlichen Energie.

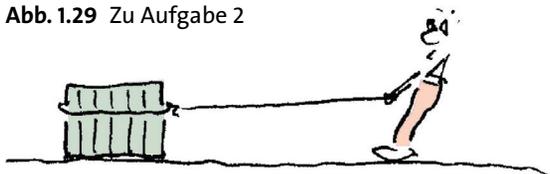
Wir schließen daraus, dass die Entropie um so mehr Energie transportiert, je höher die Temperatur ist.

Je höher die Temperatur ist, desto mehr Energie transportiert die Entropie.

Aufgaben

1. Zeichne das Energieflussbild für einen Ölofen.
2. Zeichne das Energieflussbild für den Reibungsvorgang, der in Abbildung 1.29 dargestellt ist. Hinweis: Der ‚Energieumlader‘ ist hier die reibende Unterseite der Kiste.
3. Ein Bauklotzturm stürzt ein. In welchem Teil dieses Vorgangs wird Entropie erzeugt? Woher kommt die dazu nötige Energie?
4. Zeichne das Flussbild für die Umkehrung einer elektrischen Wärmepumpe. Wozu ist das entsprechende Gerät zu gebrauchen?

Abb. 1.29 Zu Aufgabe 2



1.10 Der Zusammenhang zwischen Energie- und Entropiestrom

Jeder Entropiestrom ist von einem Energiestrom begleitet. Wie hängen die Stromstärken dieser beiden Ströme miteinander zusammen?

Bevor wir uns daranmachen, die Frage mit wissenschaftlicher Strenge zu untersuchen, wollen wir versuchen, das Ergebnis zu erraten. Die Methode, der wir uns dabei bedienen, ist ein Analogieschluss: Wir kennen ein Problem, das eine ganz ähnliche Struktur hat, und wir kennen dessen Lösung. Wir wollen versuchen, von dieser Lösung auf die Lösung unseres aktuellen Problems zu schließen.

Wir hatten früher die elektrische Ladung als Energieträger kennengelernt, und wir hatten einen Zusammenhang zwischen dem Energiestrom und dem elektrischen Strom gefunden: $P = \Delta\varphi \cdot I$.

Die Energiestromstärke ist zur Stromstärke des Energieträgers proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist die elektrische Potenzialdifferenz $\Delta\varphi$, d.h. diejenige Größe, die für den Antrieb des elektrischen Stroms verantwortlich ist.

Wenn nun der Energieträger nicht die elektrische Ladung, sondern die Entropie ist, so könnte man erwarten, dass P proportional zu I_S ist, und dass der Proportionalitätsfaktor diejenige Größe ist, die für den Antrieb des Entropiestroms zuständig ist, nämlich die Temperaturdifferenz. Wir hätten also:

$$P = \Delta T \cdot I_S. \tag{1.6}$$

Dies ist tatsächlich die richtige Formel. Falls dir der Weg, auf dem wir sie uns beschafft haben, verdächtig erscheint, lies die folgende, etwas strengere Herleitung.

Wir betrachten eine bestimmte Wärmepumpe. Sie ist so beschaffen, dass sie den Entropiestrom von 5 Ct/s eine Temperaturstufe von $\Delta T = 20$ K hinauf pumpen kann. Während sie das tut, hat sie einen ganz bestimmten Energieverbrauch, den wir P_0 nennen wollen. Wir machen nun eine „Parallelschaltung“ von zwei solchen Wärmepumpen und betrachten das Pumpenpaar als eine einzige, größere Pumpe, Abb. 1.30.

Diese neue Pumpe fördert nun 10 Ct/s dieselbe Temperaturstufe hinauf und verbraucht $2 \cdot P_0$. Es folgt also, dass die Energiestromstärke proportional zur Entropiestromstärke ist, wobei wir die Temperaturdifferenz konstant gehalten haben:

$$P \sim I_S \text{ für } \Delta T = \text{const} \tag{1.7}$$

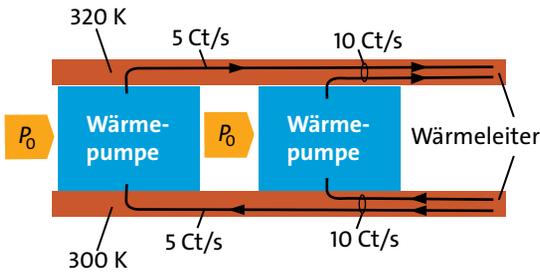


Abb. 1.30 Zwei „parallelgeschaltete“ Wärmepumpen fördern doppelt soviel Entropie und verbrauchen doppelt soviel Energie wie eine einzige.

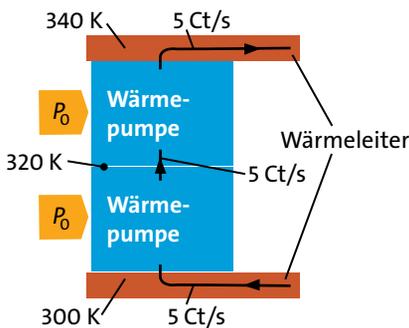


Abb. 1.31 Zwei „in Reihe geschaltete“ Wärmepumpen fördern die Entropie eine doppelt so hohe Temperaturstufe hinauf und verbrauchen doppelt soviel Energie wie eine einzige.

Wir realisieren als Nächstes eine „Reihenschaltung“ von zwei Wärmepumpen und betrachten wieder das Pumpenpaar als eine einzige Pumpe, Abb. 1.31.

Diese neue Pumpe pumpt nach wie vor 5 Ct/s, dafür aber eine größere Temperaturstufe hinauf, nämlich $\Delta T = 40 \text{ K}$. Der Energieverbrauch ist wieder $2 \cdot P_0$, also der von zwei Einzelpumpen. Es folgt, dass die Energiestromstärke proportional zur Temperaturdifferenz ist, wobei wir diesmal die Entropiestromstärke konstant gehalten haben:

$$P \sim \Delta T \text{ für } I_S = \text{const} \quad (1.8)$$

Die beiden Proportionalitäten (1.7) und (1.8) lassen sich zusammenfassen zu einer einzigen:

$$P \sim \Delta T \cdot I_S.$$

Dies ist fast schon Gleichung (6). Dass der Proportionalitätsfaktor „eins“ ist, liegt daran, dass die Maßeinheiten von Temperatur und Entropie geeignet gewählt worden sind. Es ist also tatsächlich:

$$P = \Delta T \cdot I_S \quad (1.9)$$

In Worten:

- Die Wärmepumpe verbraucht um so mehr Energie,
 - je mehr Entropie sie fördern muss und
 - je größer der Temperaturunterschied ist, den sie zu überwinden hat.

Mit Gleichung (1.9) können wir den Energieverbrauch einer Wärmepumpe berechnen. Die Gleichung sagt uns aber noch mehr. Wir schreiben sie zunächst noch in einer anderen Form:

$$P = (T_A - T_B) I_S$$

Wir haben $\Delta T = T_A - T_B$ genannt, wo T_A die hohe Temperatur am Entropieausgang und T_B die niedrige Temperatur am Entropieeingang ist.

$$P_B = T_B \cdot I_S$$

ist die Energie, die die Entropie auf der niedrigen Temperatur in die Wärmepumpe hineinbringt, und

$$P_A = T_A \cdot I_S$$

ist die Energie, die die Entropie auf der hohen Temperatur aus der Wärmepumpe heraus befördert.

Wir sehen, dass zwei Entropieströme derselben Stärke verschieden viel Energie tragen können. Der hineinfließende trägt wenig Energie, der herausfließende viel.

Allgemein gilt also:

$$P = T \cdot I_S \quad (1.10)$$

In Worten:

- Ein Entropiestrom der Stärke I_S trägt einen Energiestrom der Stärke $T \cdot I_S$.

Die Gleichung zeigt auch, dass man die Temperatur folgendermaßen interpretieren kann:

- Die Temperatur gibt an, wie stark ein Entropiestrom mit Energie beladen ist.

Beispiel

Eine Wärmepumpe, mit der ein Haus geheizt wird, befördert pro Sekunde 30 Ct von draußen in das Haus hinein. Die Außentemperatur beträgt 10 °C, die Temperatur im Haus 22 °C. Wie hoch ist der Energieverbrauch der Pumpe?

1.11 Entropieerzeugung durch Entropieströme

Wir brauchen die Celsiuswertwerte hier gar nicht in absolute Werte umzurechnen, da Differenzen auf beiden Skalen gleich sind. Es ist also $T_A - T_B = 12 \text{ K}$. Wir erhalten daher

$$P = (T_A - T_B) I_S = 12 \text{ K} \cdot 30 \text{ Ct/s} = 360 \text{ W}.$$

Wir wollen nun annehmen, dasselbe Haus werde mit einer gewöhnlichen Elektroheizung geheizt, d.h. die Entropie werde nicht von draußen hinein gepumpt, sondern im Haus erzeugt. Natürlich soll die Temperatur im Haus wieder $22 \text{ }^\circ\text{C}$ betragen, und natürlich brauchen wir im Haus wieder 30 Ct/s , denn genau so viel verliert das Haus ja durch die Wände. Die Stärke des Energiestroms, der aus der Elektroheizung herauskommt, berechnen wir mit Gleichung (1.10), wobei $T = (273 + 22)\text{K} = 295 \text{ K}$ ist und $I_S = 30 \text{ Ct/s}$:

$$P = T \cdot I_S = 295 \text{ K} \cdot 30 \text{ Ct/s} = 8850 \text{ W}.$$

Der Energieverbrauch der gewöhnlichen Elektroheizung ist nach unserer Rechnung sehr viel größer als der der Wärmepumpe. Praktisch ist der Unterschied allerdings doch nicht so groß, da auch in jeder Wärmepumpe etwas Entropie erzeugt wird.

Aufgaben

- Ein Haus, das mit einer Ölheizung auf eine Temperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt wird, hat einen Wärmeverlust von 35 Ct/s . Wie hoch ist der Energieverbrauch der Heizung?
- Der Kühler eines Autos, dessen Temperatur $90 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt, gibt pro Sekunde 60 Carnot an die Luft ab. Wie groß ist der Energiestrom, der aus dem Kühler heraus in die Luft fließt?
- Die Temperatur an der Unterseite eines 1000-W -Bügeleisens beträgt $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Wie viel Entropie kommt pro Sekunde aus dem Bügeleisen heraus?
- Ein Schwimmbad wird mit einer Wärmepumpe geheizt. Die Wärmepumpe nimmt die Entropie aus einem vorbei fließenden Bach. Die Temperatur des Wassers im Bach ist $15 \text{ }^\circ\text{C}$, die des Wassers im Schwimmbad $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Das Wasser im Schwimmbecken verliert ständig Entropie an die Umgebung, und zwar pro Sekunde 500 Ct . Damit es seine Temperatur behält, muss die Wärmepumpe diese Entropie ständig nachliefern. Wie hoch ist der Energieverbrauch der Wärmepumpe?
- (a) Ein Haus wird mit einer Wärmepumpe geheizt. Die Außentemperatur beträgt $0 \text{ }^\circ\text{C}$, die Temperatur im Haus $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Wärmepumpe fördert 30 Ct/s . Wie hoch ist ihr Energieverbrauch?
(b) Dasselbe Haus wird mit einer gewöhnlichen Elektroheizung geheizt, d.h. die 30 Ct/s werden nicht von draußen hinein gepumpt, sondern im Haus erzeugt. Wie hoch ist der Energieverbrauch?

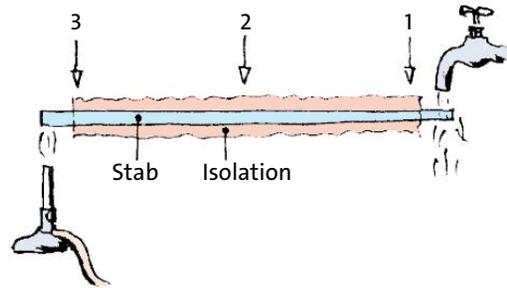


Abb. 1.32 Am rechten Ende des Stabes kommt mehr Entropie heraus als links hineingeflossen ist.

1.11 Entropieerzeugung durch Entropieströme

Durch einen Stab aus einem Material, das die Wärme gut leitet, fließt ein Entropiestrom, Abb. 1.32. Der Strom wird durch einen Temperaturunterschied aufrechterhalten. Der Stab ist nach den Seiten hin wärmeisoliert, sodass nach dort hin keine Entropie verloren geht. Zu Beginn des Experiments wird sich die Temperatur an den verschiedenen Stellen des Stabes noch ändern. Nach einer Weile hören diese Änderungen aber auf: Es stellt sich ein *Fließgleichgewicht* ein.

Die Gleichung, die Entropie- und Energiestromstärke miteinander verknüpft, macht nun über dieses einfache Experiment eine überraschende Aussage.

Wir betrachten drei verschiedene Stellen des Stabes: das rechte, kalte Ende, die Mitte und das linke, heiße Ende. Die Werte von Größen, die sich auf diese drei Stellen beziehen, kennzeichnen wir durch eine „1“, eine „2“ bzw. eine „3“. Links fließt in den Stab ein Energiestrom der Stärke P_3 hinein. Da sich das Fließgleichgewicht eingestellt hat, häuft sich nirgends Energie an, und der Energiestrom muss an jeder Stelle des Stabes dieselbe Stärke haben:

$$P_3 = P_2 = P_1 \quad (1.11)$$

Die Energiestromstärke P hängt mit der Entropiestromstärke I_S gemäß

$$P = T \cdot I_S \quad (1.12)$$

zusammen. Wir ersetzen die Energiestromstärken in Gleichung (1.11) mithilfe von Gleichung (1.12) und erhalten:

$$T_3 \cdot I_{S3} = T_2 \cdot I_{S2} = T_1 \cdot I_{S1} \quad (1.13)$$

Wir wissen nun, dass die Temperatur T_3 größer ist als T_2 und T_2 größer als T_1 :

$$T_3 > T_2 > T_1.$$

Damit Gleichung (1.13) gelten kann, muss daher

$$I_{S3} < I_{S2} < I_{S1}$$

sein: Der Entropiestrom nimmt nach rechts hin zu. Rechts, beim Kühlwasser, kommt mehr Entropie aus dem Stab heraus, als links, bei der Flamme, hineingegangen ist. Danach muss im Stab Entropie erzeugt worden sein. Wie ist das möglich?

Im Grunde ist dieses Ergebnis gar nicht so überraschend, wie es zunächst vielleicht aussieht. Wir hatten früher festgestellt, dass Entropie immer dann erzeugt wird, wenn irgendeine Art Reibungsvorgang abläuft, wenn ein Strom gegen einen Widerstand anströmt. Und genau das ist auch hier der Fall. Was hier strömt ist allerdings keine Flüssigkeit und kein Gas, und es ist auch kein Impuls und keine Elektrizität, sondern die Entropie selbst. Auch beim Strömen von Entropie durch einen Widerstand wird also Entropie erzeugt.

Wir können die Entropie am Ausgang des Stabes, d.h. am rechten Ende, in Gedanken in zwei Anteile zerlegen: den Anteil, der links hineingeflossen ist und den, der auf dem Weg von links nach rechts neu entstanden ist. Es ist also

$$I_{S1} = I_{S3} + I_{S\text{ erzeugt}}$$

$I_{S\text{ erzeugt}}$ stellt die pro Sekunde im Stab erzeugte Entropiemenge dar.

Fließt Entropie durch einen Wärmewiderstand, so wird zusätzliche Entropie erzeugt.

Beispiel

Der Heizdraht eines 700-W-Tauchsieders, Abb. 1.33, befindet sich auf 1 000 K (727 °C).

Der Entropiestrom, der aus dem Draht austritt, hat eine Stärke von

$$I_S = \frac{P}{T} = \frac{700 \text{ W}}{1000 \text{ K}} = 0,7 \frac{\text{Ct}}{\text{s}}.$$

An seiner äußeren Oberfläche hat der Tauchsieder dieselbe Temperatur wie das Wasser. Wir nehmen an, die Wassertemperatur betrage 350 K (77 °C). Daher ist die Entropiestromstärke an der Tauchsiederaußenwand:

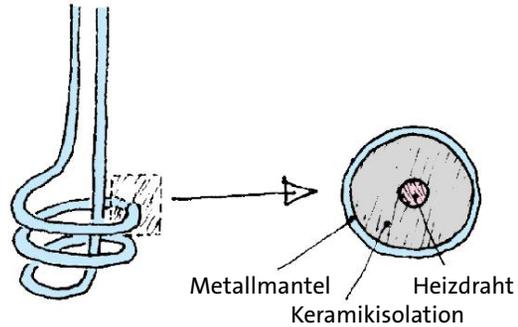


Abb. 1.33 Tauchsieder. Rechts im Querschnitt (vereinfacht und vergrößert)

$$I_S = \frac{P}{T} = \frac{700 \text{ W}}{350 \text{ K}} = 2 \frac{\text{Ct}}{\text{s}}.$$

Auf dem kurzen Weg vom Heizdraht zur Außenseite des Tauchsieders werden also

$$(2 - 0,7)\text{Ct/s} = 1,3 \text{ Ct/s}$$

erzeugt. Durch den elektrischen Strom werden im Draht 0,7 Ct/s erzeugt. Durch den Entropiestrom nach draußen wird also mehr erzeugt als durch den elektrischen Strom.

Aufgaben

- Ein Haus wird mit 20 kW geheizt. Die Innentemperatur ist 20 °C, die Außentemperatur -5 °C. (a) Wie stark ist der nach draußen fließende Entropiestrom an der Innenwand des Hauses? (b) Wie stark ist er an der Außenwand? (c) Wie viel neue Entropie wird pro Sekunde beim Herausfließen der Entropie erzeugt?
- Der Heizdraht einer 1000-W-Kochplatte hat eine Temperatur von 1000 K. (a) Wie viel Entropie wird pro Sekunde im Heizdraht erzeugt? (b) Auf der Kochplatte steht ein Topf mit Wasser; die Wassertemperatur beträgt 373 K. Wie viel Entropie kommt pro Sekunde im Wasser an? (c) Wie viel Entropie wird auf dem Weg vom Heizdraht zum Wasser erzeugt?

1.12 Wärmemotoren

Was ein Wärmemotor ist, lässt sich am besten anhand seines Energieflussbildes erklären, Abb. 1.34: ein Energieumwandler, der Energie mit dem Träger Entropie bekommt und sie mit dem Träger Drehimpuls wieder abgibt. Dass der Energieträger am Ausgang der Maschine Drehimpuls ist, bedeutet, dass die Energie über

1.12 Wärmemotoren

eine rotierende Welle herauskommt; die Maschine ist dazu da, etwas anzutreiben.

Zur Klasse der Wärmemotoren gehören:

- die Dampfturbine
- die Kolbendampfmaschine
- alle Verbrennungsmotoren (Otto- und Dieselmotoren)
- Strahltriebwerke
- andere, weniger verbreitete Maschinen.

Wie diese Maschinen im Einzelnen funktionieren, werden wir später sehen. Im Augenblick betrachten wir nur das allen Wärmemotoren Gemeinsame. Dazu beginnen wir mit einem kleinen Umweg.

Abb. 1.35 zeigt das Energieflussbild einer Wasserturbine, also von einem Gerät, das kein Wärmemotor ist. In die Wasserturbine fließt Wasser mit hohem Druck hinein, und es fließt mit niedrigem Druck wieder heraus. Das Wasser mit dem hohen Druck trägt viel Energie, das mit dem niedrigen wenig. Während das Wasser in der Turbine vom hohen auf den niedrigen Druck „heruntergeht“, lädt es Energie ab. Diese Energie verlässt die Turbine über die Welle mit dem Energieträger Drehimpuls.

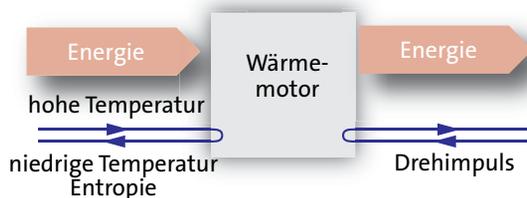


Abb. 1.34 Energieflussbild eines Wärmemotors

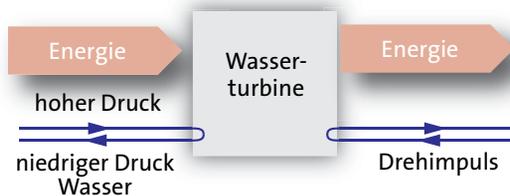


Abb. 1.35 Energieflussbild einer Wasserturbine

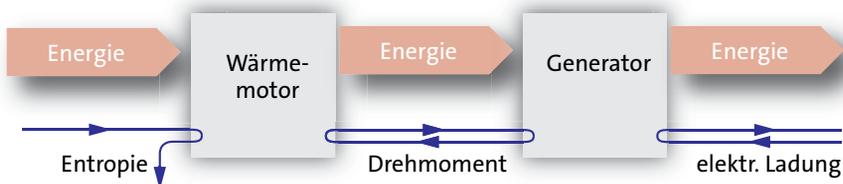


Abb. 1.36 Energieflussbild eines Wärmekraftwerks

Ein Vergleich von Abb. 1.35 mit Abb. 1.34 zeigt nun, dass der Wärmemotor mit der Wasserturbine etwas Wesentliches gemeinsam hat. In den Wärmemotor fließt Entropie auf hoher Temperatur hinein, d. h. Entropie, die viel Energie trägt. Dieselbe Entropie fließt auf niedriger Temperatur, d. h. mit wenig Energie, wieder aus der Maschine heraus. Während die Entropie in der Maschine von der hohen auf die niedrige Temperatur „heruntergeht“, lädt sie Energie ab, und auch diese Energie kommt über eine rotierende Welle, d. h. mit dem Träger Drehimpuls heraus.

In einem Wärmemotor wird Energie vom Energieträger Entropie auf den Energieträger Drehimpuls umgeladen.

Wir berechnen die Energie, die ein Wärmemotor pro Sekunde abgibt. Die Maschine nimmt am Entropieeingang, auf der hohen Temperatur T_A , einen Energiestrom der Stärke $T_A I_S$ auf und gibt am Entropieausgang, auf der niedrigen Temperatur T_B , einen Energiestrom der Stärke $T_B I_S$ ab. Die Differenz ist die Stromstärke derjenigen Energie, die auf den Drehimpuls umgeladen wird. Mit dem Drehimpuls verlässt also die Maschine ein Energiestrom der Stärke

$$P = T_A I_S - T_B I_S = (T_A - T_B) I_S.$$

Mit der Abkürzung $\Delta T = T_A - T_B$ wird.

$$P = \Delta T \cdot I_S$$

Dies ist wieder unsere alte Gleichung (1.9).

Ein Wärmemotor gibt mit dem Drehimpuls um so mehr Energie ab

- je stärker der Entropiestrom ist, der durch die Maschine fließt;
- je größer das Temperaturgefälle ist, das der Entropiestrom in der Maschine hinunterfließt.

In den meisten Elektrizitätswerken treibt man den Generator mit einem Wärmemotor an. Das Flussbild

der beiden zusammenhängenden Maschinen zeigt Abb. 1.36.

Man kann die beiden Energieumloader aber auch durch einen einzigen Kasten symbolisch darstellen, Abb. 1.37.

Vergleiche dieses Flussbild mit dem einer elektrischen Wärmepumpe, das in Abbildung 1.38 noch einmal dargestellt ist. (Es ist dasselbe wie in Abbildung 1.28.)

Jeder Eingang in dem einen Flussbild wird im anderen zum Ausgang, und umgekehrt. So geht die Entropie in das Kraftwerk auf hoher Temperatur hinein, und sie kommt aus der Wärmepumpe auf hoher Temperatur heraus.

Das Kraftwerk tut demnach gerade das Umgekehrte von dem, was eine Wärmepumpe tut. Während die elektrische Wärmepumpe Energie vom Träger Elektrizität auf den Träger Entropie umlädt, wird in dem Kraftwerk von Abb. 1.37 die Energie von Entropie auf Elektrizität umgeladen.

Ein Wärmekraftwerk ist eine komplizierte und sehr große Anlage. Es gibt Geräte, die genau dasselbe tun wie ein solches Kraftwerk, die aber sehr klein und handlich, und gleichzeitig robust sind, die *Thermoelemente*.

Und ein Thermoelement lässt sich sogar umgekehrt betreiben: als Wärmepumpe. Es stellt also gleichzeitig eine unkomplizierte, nicht zu teure, sehr kompakte Wärmepumpe dar.

Leider haben aber Thermoelemente hohe Energieverluste. Sie sind daher nur für solche Anwendungen geeignet, bei denen Verluste keine große Rolle spielen.

1.13 Entropiequellen für Wärmemotoren

Will man einen Wärmemotor betreiben, so stellen sich immer zwei Probleme:

- Man braucht eine Quelle für Entropie auf hoher Temperatur.
- Man braucht eine Möglichkeit, die Entropie auf niedriger Temperatur wieder loszuwerden, eine „Deponie für Entropiemüll“ sozusagen.

Diese Probleme kann man auf verschiedene Arten lösen.

Natürliche Entropiequellen

Die Lösung, die unserer Umwelt am wenigsten schadet: Man nützt natürliche Entropiequellen hoher Temperatur aus.



Abb. 1.37 Energieflussbild eines Wärmekraftwerks. Turbine und Generator sind durch ein einziges Symbol dargestellt.

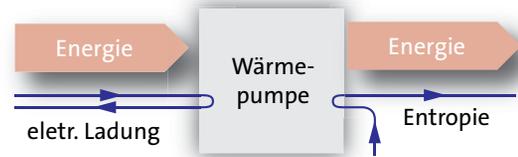


Abb. 1.38 Energieflussbild der Wärmepumpe

Es gibt einige Stellen auf der Erde, wo in Gesteinsschichten in nicht zu großer Tiefe heißer Dampf eingeschlossen ist. Man lässt diesen über Bohrlöcher an die Erdoberfläche strömen und betreibt mit ihm ein Kraftwerk. Leider sind solche Vorkommen geothermischer Energie nicht sehr häufig.

Eine andere Möglichkeit: Mit dem Sonnenlicht bekommt die Erde riesige Entropiemengen auf sehr hoher Temperatur. Diese Entropie wird bereits in einigen *Solkraftwerken* ausgenutzt. Obwohl diese Entropiequelle unerschöpflich ist, stellt sie uns vor einige nicht leicht lösbare Probleme. Zum einen ist das Sonnenlicht sehr weit verteilt, die Entropie, und mit ihr die Energie, ist sehr stark verdünnt, und man muss sie von großen von der Sonne beschienenen Flächen „aufsammeln“. Dieses Aufsammeln kann man etwa so bewerkstelligen, dass man Spiegel aufstellt und damit das Licht auf einen Dampfkessel konzentriert. Ein zweites Problem im Zusammenhang mit der Sonnenenergie besteht darin, dass die Sonne nicht immer scheint: nachts gar nicht und im Winter, d.h. gerade dann, wenn man die meiste Energie braucht, scheint sie nur schwach.

Künstliche Entropiequellen

Den weitaus größten Teil der Entropie, die heute zum Betreiben von Wärmemotoren eingesetzt wird, beschafft man sich auf eine weniger elegante Art: Man erzeugt sie durch Verbrennen von Brennstoffen oder Treibstoffen oder durch Kernspaltung.

Da Wärmemotoren in sehr großem Umfang eingesetzt werden, stellt aber nicht nur die Entropiebeschaf-

1.14 Energieverlust und Wirkungsgrad

fung ein Problem dar, sondern auch der Entropiemüll. Wir wollen sehen, wie diese Probleme für die wichtigsten Wärmemotoren gelöst werden.

Wärmekraftwerke

Die meisten Kraftwerke arbeiten mit Dampfturbinen. In Kohlekraftwerken wird die Entropie durch Verbrennung von Kohle erzeugt. In Kernkraftwerken erzeugt man sie im Kernreaktor durch Spaltung der Atomkerne von Uran und Plutonium.

Wenn die Entropie das Kraftwerk verlässt, ist die Temperatur nur wenig höher als die Umgebungstemperatur. Die Entropie wird meist an das Wasser eines großen Flusses abgegeben. Ist kein Fluss vorhanden, oder reicht das Flusswasser nicht aus, so wird sie in Kühltürmen an die Luft abgegeben.

Verbrennungsmotoren

Die Entropie wird durch Verbrennung des Treibstoffs – Benzin oder Dieselöl – im Innern des Motors erzeugt. Sie verlässt den Motor zum größten Teil mit den Abgasen. Das Flussbild von Abb. 1.34 trifft, genau genommen, auf den Verbrennungsmotor gar nicht zu, da dem Motor die Entropie nicht von außen zugeführt wird.

Kolbendampfmaschinen

Sie waren, bevor es Elektro- und Verbrennungsmotoren gab, die wichtigsten Antriebsmaschinen. Sie wurden eingesetzt in Dampflokomotiven und Dampfschiffen, in Dampfwalzen und Dampfplügen, zum Antrieb von Dreschmaschinen und zum Antrieb der Maschinen in vielen Fabriken.

Auch hier wurde die Entropie im Dampfkessel durch Verbrennung von Kohle erzeugt. Der Dampf wurde, nachdem er die Maschine angetrieben hatte, meist einfach in die Luft abgelassen. Mit diesem Abdampf ging auch die Entropie in die Luft weg.

Das Strahltriebwerk

Es dient zum Antrieb fast aller großen Verkehrsflugzeuge. Es entspricht nicht ganz unserer Definition eines Wärmemotors. Es gibt die Energie nicht mit Dreh-



Abb. 1.39 Energieflussbild des Strahltriebwerks

impuls über eine Welle ab, sondern mit dem Energieträger Impuls, Abb. 1.39. Es „pumpt“ Impuls aus der Luft in das Flugzeug.

Wie beim Verbrennungsmotor wird die Entropie in der Maschine durch Verbrennung des Treibstoffs erzeugt, und sie verlässt das Triebwerk mit den Abgasen.

Aufgaben

1. Durch einen Wärmemotor fließt ein Entropiestrom von 100 Ct/s. Die Temperatur am Eingang ist 150 °C, am Ausgang 50 °C. Wie viel Energie gibt der Motor pro Sekunde mit dem Energieträger Drehimpuls ab?
2. Ein Kraftwerk gibt mit der Elektrizität einen Energiestrom von 1000 MW ab. Die Temperatur des Dampfes am Eingang der Turbine beträgt 750 K, am Ausgang 310 K. Wie stark ist der Entropiestrom, der mit dem Kühlwasser wegfließt? Wie stark ist der Energiestrom, den dieser Entropiestrom trägt?
3. Überlege Möglichkeiten, wie man in der Natur vorkommende Entropie auf hoher Temperatur ausnutzen könnte. Diskutiere auch Möglichkeiten, die dir unrealistisch erscheinen.

1.14 Energieverlust und Wirkungsgrad

Auf dem Weg vom Wasserhahn zur Spritze, Abb. 1.40, geht Wasser verloren.

Zum Wasserhahn kommen 2 Liter Wasser pro Sekunde heraus, bei der Spritze kommen nur noch 1,8 Liter pro Sekunde an. Die Differenz, nämlich 0,2 Liter pro Sekunde ist durch das Loch im Schlauch ausgetreten. Wir verlieren also 0,2 l/s. Man drückt den Verlust gern als Bruchteil des ursprünglich Vorhandenen aus. Wir bezeichnen diesen Quotienten mit V . In unserem Fall ist demnach

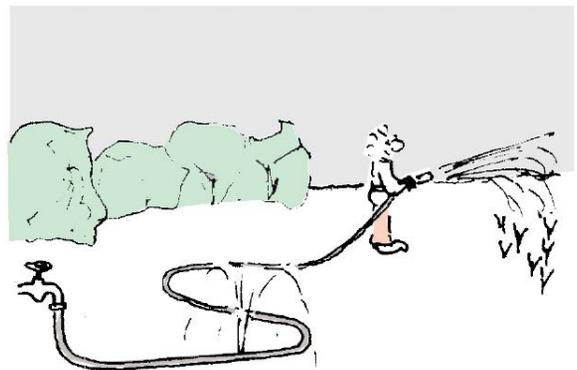


Abb. 1.40 Durch das Loch im Schlauch geht Wasser verloren.

$$V = \frac{0.2 \text{ l/s}}{2 \text{ l/s}} = 0.1.$$

In fast allen Geräten, die Energie auf einen anderen Träger umladen sollen, und in fast allen Leitungen, die der Energieübertragung dienen, geht Energie verloren. Was bedeutet das? Es ist ähnlich wie bei dem Wasser in Abb. 1.40: Ein Teil der Energie kommt nicht dort an, wo er ankommen soll, er geht sozusagen seitlich hinaus.

Energieverluste beruhen fast immer auf Entropieerzeugung. Wir betrachten eine Wasserturbine. Wir haben bisher das Flussbild einer Wasserturbine so gezeichnet, wie es Abb. 1.41 zeigt (siehe auch Abb. 1.35).

Tatsächlich ist dies aber eine perfekte, idealisierte Turbine, wie es sie in Wirklichkeit gar nicht gibt. Denn in jeder wirklichen Turbine wird unbeabsichtigt Entropie erzeugt, und zwar an verschiedenen Stellen: durch die Reibung des Wassers an den Rohrwänden, durch die Reibung des Wassers an sich selbst („innere Reibung“) und durch die Reibung in den Lagern der Turbinenwelle. Die erzeugte Entropie verlässt die Turbine auf verschiedenen Wegen: Sie geht zum Teil in das wegfließende Wasser, zum Teil in die Luft der Umgebung.

Mit dieser Entropie geht nun auch Energie weg. Abb. 1.42 zeigt das Energieflussbild einer realen Turbine. Durch die Breite der Energiepfeile wird die Stärke der entsprechenden Ströme angedeutet.

Wir nennen die Stärke des Verlustenergiestroms P_V . Der Zusammenhang zwischen erzeugter Entropie und verlorener Energie ist

$$P_V = T_0 \cdot I_S \text{ erzeugt} \tag{1.14}$$

Hier bedeutet T_0 die Umgebungstemperatur. Als Verlust V der Maschine bezeichnen wir den Quotienten

$$V = \frac{P_V}{P_{\text{hinein}}}. \tag{1.15}$$

P_{hinein} ist die Stärke des in die Maschine hineinfließenden Energiestroms. Der Verlust ist also derjenige Bruchteil der ankommenden Energie, der mit der erzeugten Entropie an die Umgebung abgegeben wird, der also verloren geht.

Den Bruchteil von P_{hinein} , der genutzt werden kann, nennt man den Wirkungsgrad η der Maschine oder der Leitung:

$$\eta = \frac{P_{\text{in}} - P_V}{P_{\text{in}}} = 1 - V \tag{1.16}$$

Sowohl Verlust, als auch Wirkungsgrad kann man auch in Prozent angeben. So könnte zum Beispiel

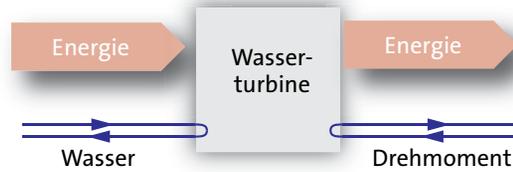


Abb. 1.41 Energieflussbild einer idealen Wasserturbine

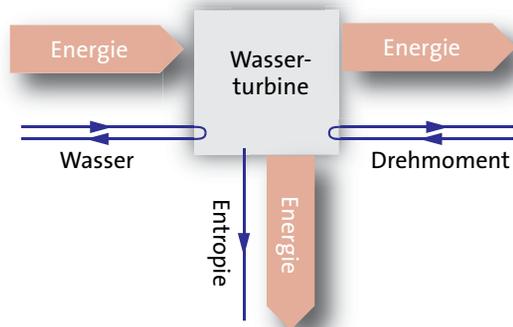


Abb. 1.42 Energieflussbild einer wirklichen Wasserturbine

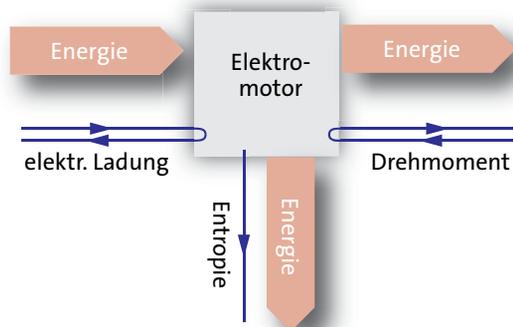


Abb. 1.43 Energieflussbild eines nicht idealisierten Elektromotors

$$V = 0,1 = 10 \%$$

sein. Dem würde ein Wirkungsgrad von

$$\eta = 0,9 = 90 \%$$

entsprechen.

Abb. 1.43 zeigt das Energieflussbild eines echten, nicht idealisierten Elektromotors. Auch hier wird unbeabsichtigt Entropie erzeugt. Ein Teil der Entropie entsteht in diesem Fall in den Drähten, (immer wenn ein elektrischer Strom durch einen Draht fließt, wird Entropie erzeugt), ein anderer Teil in den Lagern.

	Verlust
Große Dampfturbine	10 %
Großer Elektromotor	10 %
Spielzeugelektromotor	40 %
Solarzelle	90 %
Kohlekraftwerk	57 %
Kernkraftwerk	67 %

Tab. 1.4 Typische Energieverluste

Auch der Energieverlust in einem einfachen elektrischen Kabel berechnet sich nach Formel (1.15) (und der Wirkungsgrad nach Formel (1.16)).

Wir haben gesehen, dass Energieverluste auf Entropieerzeugung beruhen. Man möchte Verluste natürlich vermeiden. Merke dir daher:

Vermeide Entropieerzeugung.

Für manche Energieumwandler sind die Verluste sehr groß. In Tab. 1.4 sind einige typische Werte aufgeführt.

Du wunderst dich vielleicht über die hohen Verluste von Kraftwerken. Dies sind nur zum kleineren Teil die Verluste von Dampfturbine und Generator. Sie kommen vor allem daher, dass in der Feuerung bzw. im Reaktor Entropie erzeugt wird.

Aufgaben

1. Der Motor eines Autos gibt über die Motorwelle 20 kW ab. Bei den Rädern kommen nur noch 18 kW an, denn im Getriebe und in den Lagern wird (durch Reibung) Entropie erzeugt. Wie groß ist der prozentuale Verlust?
2. Ein Elektromotor, dessen Verlust 0,4 beträgt, verbraucht 10 W. Wie viel Energie gibt er pro Sekunde mit dem Drehimpuls ab? Wie viel Entropie erzeugt er pro Sekunde? (Die Umgebungstemperatur beträgt 300 K.)
3. Ein Generator, der einen Verlust von 8 % hat, gibt mit der Elektrizität einen Energiestrom der Stärke 46 kW ab. Wie groß ist der Energiestrom, der über die Welle in den Generator hineinfließt? Wie groß ist der Verlustenergiestrom? Wie groß ist der Strom der erzeugten Entropie? (Die Umgebungstemperatur beträgt 300 K.)

1.15 Der Wirkungsgrad von Feuerungen

Verbrennungsvorgänge sind die bei Weitem größte Energieverlustquelle in Industrie und Haushalt, und hier findet man auch das größte Sparpotenzial für Energie. Wir wollen uns aus diesem Grund etwas ge-

nauer mit dem Wirkungsgrad einer Feuerung beschäftigen. Es kann sich dabei um eine Hausheizung handeln, um die Feuerung eines Kohlekraftwerks, um den Verbrennungsvorgang in einem Automotor, aber auch um den Reaktor eines Kernkraftwerks.

Wir werden sehen, dass man Verlust und Wirkungsgrad der Feuerung allein durch zwei Temperaturen ausdrücken kann: 1. die Temperatur T , bei der die Feuerung die erzeugte Entropie anliefert und 2. die Umgebungstemperatur T_0 , d.h. die Temperatur, bei der man die Entropie „entsorgt“.

Um V zu berechnen, brauchen wir zunächst den Energieverbrauch der Feuerung P_{hinein} . Die Feuerung bekommt diese Energie mit dem Brennstoff (+ Sauerstoff), und sie gibt sie mit der erzeugten Entropie wieder ab. Es ist:

$$P_{\text{hinein}} = T \cdot I_S \text{ erzeugt}$$

Als Verlustenergiestrom hatten wir den Energiestrom bezeichnet, der gebraucht wird, um die erzeugte Entropie in der Umgebung zu deponieren, Gleichung (1.14). Es ist also

$$P_V = T_0 \cdot I_S \text{ erzeugt}$$

Für den Verlust erhalten wir damit:

$$V = \frac{P_V}{P_{\text{hinein}}} = \frac{T_0 \cdot I_S \text{ erzeugt}}{T \cdot I_S \text{ erzeugt}}$$

$I_S \text{ erzeugt}$ können wir kürzen, und wir erhalten

$$V = \frac{T_0}{T}. \tag{1.17}$$

Der Wirkungsgrad ergibt sich daraus zu

$$\eta = 1 - V = 1 - \frac{T_0}{T} = \frac{T - T_0}{T}. \tag{1.18}$$

Gleichung (1.17) sagt uns, dass der Verlust um so geringer ist, je höher die Temperatur T ist, bei der die Entropie angeliefert wird. Das äußert sich zum Beispiel darin, dass Kernkraftwerke einen deutlich geringeren Wirkungsgrad haben als Kohlekraftwerke: Die Temperatur des Dampfes, den ein Kernreaktor produziert, ist beträchtlich niedriger als die Dampftemperatur in einem Kohlekraftwerk.

Aus Gleichung (1.17) folgt, dass es sogar eine „Heizung“ gibt, die einen Verlust von 100 % hat: eine Hei-

zung, die zwar Entropie abgibt, aber trotzdem nicht warm macht. Wie soll man sich das vorstellen? Man muss den Verbrennungsvorgang einfach bei Umgebungstemperatur ablaufen lassen, etwa so: Man lässt Holz im Freien liegen, bis es verfault ist. Dabei entsteht – zwar sehr langsam, aber insgesamt doch viel – Entropie. Da diese Entropie bei Umgebungstemperatur erzeugt wird, müssen wir in Gleichung (1.17) T_0 für T einsetzen, und es ergibt sich $V = 1$.

Diese Betrachtungen bestätigen, was wir schon früher erkannt hatten: Entropieerzeugung bedeutet Energieverlust. Was wir zusätzlich entdeckt haben ist, dass die Energieverluste um so größer sind, je niedriger die Temperatur ist, bei der die Entropie erzeugt wird.

Warum benutzt man dann aber überhaupt technische Verfahren, bei denen man absichtlich Entropie erzeugt? Warum verbrennt man die Kohle um sich elektrizitätsgetragene Energie zu beschaffen? Kann man die Energie nicht von den Brennstoffen auf die Elektrizität umladen, ohne den Umweg über die Entropie? Tatsächlich kann man das. Geräte, die das leisten, heißen *Brennstoffzellen*. Eine Brennstoffzelle funktioniert ähnlich wie eine Batterie. Sie stellt im Wesentlichen eine Batterie dar, bei der man die sich verbrauchenden Stoffe ständig neu zuführt. Bisher arbeiten Brennstoffzellen allerdings nur mit sehr reinen flüssigen und gasförmigen Brennstoffen, und nicht mit Kohle. Außerdem ist ihre Lebensdauer noch nicht groß genug, um mit den gewöhnlichen Kraftwerken konkurrieren zu können.

Aufgabe

1. Der Reaktor in einem Kernkraftwerk gibt die erzeugte Entropie bei einer Temperatur von 550 K an den Dampf ab, mit dem die Turbine betrieben wird. Wie groß ist der Wirkungsgrad des Reaktors? Vergleiche mit einem Kohlekraftwerk, das Entropie bei einer Temperatur von 800 K liefert.

1.16 Die Messung der Entropie

Wie viel Entropie enthält 2 kg Eisen, 3 mol Kochsalz, 0,5 Liter Wasser bei Normaltemperatur? Eine einfache Methode zur Beantwortung dieser Frage: Man schaut in einer Tabelle nach. In der Tabelle stehen die Werte für 1 kg oder für 1 mol oder für 1 Liter. Wir multiplizieren mit der Masse, der Stoffmenge (= Molzahl) oder dem Volumen und erhalten den gewünschten Wert. Vielleicht gibst du dich aber mit einer solchen Antwort nicht zufrieden. Wie ist denn der Zahlenwert in die

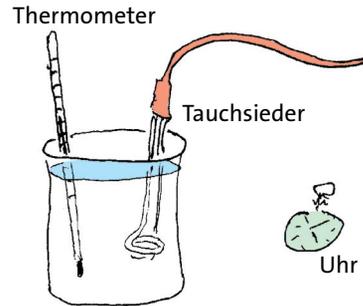


Abb. 1.44 Zur Messung der Entropie braucht man eine Heizung (z. B. Tauchsieder), ein Thermometer und eine Uhr.

ϑ in °C	T in K	P in W	$I_S = P/T$ in Ct/s
10	283	800	2,84
50	323	800	2,48

Tab. 1.5 Entropiestrom eines Tauchsieders bei 10 °C und bei 50 °C

t in s	T in K	I_S in Ct/s	\bar{I}_S in Ct/s	ΔS_i in Ct		
0	283,0	2,83	2,80	840		
300	288,7	2,77				
600	294,5	2,72				
900	300,2	2,66				
1200	306,0	2,61				
1500	311,7	2,57				
1800	317,4	2,52				
2100	323,2	2,48				
					$\Delta S = 5551 \text{ Ct}$	

Tab. 1.6 Wertetafel zur Entropiemessung

Tabelle gekommen? Irgendwie muss er sich ja messen lassen. Mit diesem Thema wollen wir uns jetzt beschäftigen.

Wir beginnen mit einer Methode, die das Problem noch nicht vollständig löst. Wir nehmen zunächst unsere Ansprüche etwas zurück und fragen nicht nach der gesamten in einem Körper enthaltenen Entropie, sondern nur nach der Änderung des Entropieinhalts, wenn sich die Temperatur des Körpers ändert. Die Messaufgabe sei also zum Beispiel:

Wir haben einen Behälter mit 10 Liter Wasser von 10 °C vor uns und einen anderen mit 10 Liter Wasser von 50 °C. Wie viel mehr Entropie enthält das warme Wasser als das kalte? Das Prinzip der Messung ist so: Beginne mit 10 Liter Wasser von 10 °C und heize es, z. B. mit einem Tauchsieder, auf 50 °C. Miss die Entropie ΔS , die du beim Aufheizen zuführst, Abb. 1.44.

1.16 Die Messung der Entropie

Wie bekommen wir ΔS ? Aus Gleichung (1.1) folgt

$$\Delta S = I_S \cdot \Delta t \quad (1.19)$$

Wir müssen also die Entropiestromstärke I_S messen, mit der wir heizen und die Zeit Δt , die wir zum Heizen brauchen.

Für die Heizzeit ergibt die Messung in unserem Fall

$$\Delta t = 2100 \text{ s.}$$

I_S bekommen wir aus dem Heizenergiestrom und der Temperatur:

$$I_S = \frac{P}{T}.$$

Nehmen wir an, wir heizen das Wasser mit einem 800-W-Tauchsieder. (Man sollte noch nachmessen, ob der Tauchsieder wirklich 800 W liefert. Die Angabe auf dem Gerät ist im Allgemeinen nicht sehr genau.) Es ist also

$$P = 800 \text{ W.}$$

Um I_S zu berechnen, müssen wir P durch die Temperatur teilen. Nun ändert sich aber die Temperatur beim Heizen. Das bedeutet, dass sich auch der Entropiestrom ändert. Am Anfang des Heizvorgangs ist der Entropiestrom größer als am Ende, siehe Tabelle 1.5. Um die insgesamt zugeführte Entropie ΔS zu berechnen, bestimmen wir daher zunächst den Mittelwert von I_S :

$$\bar{I}_S = \frac{2,84 + 2,48}{2} \text{ Ct/s} = 2,66 \text{ Ct/s.}$$

Mit Gleichung (1.19) erhalten wir daraus die gesuchte Entropie: "

$$\Delta S = I_S \cdot \Delta t = 2,66 \text{ Ct/s} \cdot 2100 \text{ s} = 5586 \text{ Ct.}$$

Die Messung, die du gerade kennengelernt hast, ist so einfach, dass man sie mit Geräten ausführen kann, die man in der Küche findet: eine Uhr, ein Thermometer und ein Tauchsieder.

Bei diesem Verfahren der Berechnung von ΔS , haben wir eine Annahme gemacht, die nur näherungsweise erfüllt ist: Um den zeitlichen Mittelwert von I_S zu bekommen, haben wir einfach den Mittelwert aus Anfangs- und Endwert gebildet. Das gibt aber nur dann den zeitlichen Mittelwert, wenn sich I_S zwischen diesen beiden Zeitpunkten linear mit der Zeit ändert. In dem kleinen Temperaturbereich von 283 K

bis 323 K ist diese Bedingung einigermaßen gut erfüllt. Wenn man ΔS mit größerer Genauigkeit bestimmen will, kann man so vorgehen: Man zerlegt die gesamte Heizzeit Δt in viele kleine, gleich große Zeitintervalle und misst die Temperatur für jedes dieser Zeitintervalle. Aus Temperatur und Energiestrom berechnet man für jedes Zeitintervall die mittlere Entropiestromstärke und daraus die im Zeitintervall zugeführte Entropie. Alle diese Entropiewerte werden dann aufaddiert.

Wir wollen das Verfahren auf unsere 10 Liter Wasser anwenden. Wir messen, ausgehend von 10 °C warmem Wasser, die Temperatur in Abständen von 5 min = 300 s, siehe erste und zweite Spalte von Tabelle 1.6.

Mit $I_S = P/T$ berechnen wir den Entropiestrom zu den verschiedenen Zeitpunkten, Spalte 3. Dann bilden wir den Mittelwert von I_S aus Anfangs- und Endwert für jedes der 7 Zeitintervalle, Spalte 4. Spalte 5 enthält die in dem Zeitintervall zugeführte Entropie ΔS_i . Alle diese Entropiebeiträge aufsummiert ergeben die gesamte zugeführte Entropie, in unserem Fall:

$$\Delta S = \sum_i \Delta S_i = 5551 \text{ Ct.}$$

Die Abweichung von dem Wert, den wir nach dem vereinfachten Verfahren gewonnen hatten (5586 Ct), ist kleiner als 1 %, also sehr gering.

Im Prinzip genauso, nur technisch wesentlich anspruchsvoller ist es, den Gesamtwert der in einem Körper enthaltenen Entropie zu messen. Stell dir vor, die gesamte in einem Stück Kupfer von 20 °C enthaltene Entropie soll bestimmt werden.

Man geht so vor:

- (Schritt 1) Das Stück Kupfer wird auf 0 K abgekühlt.
- (Schritt 2) Es wird dann auf 20 °C = 293 K aufgeheizt, und man misst die Entropie, die man ihm dabei zuführt.

Schritt 1) ist technisch schwierig, denn man braucht eine sehr teure „Kältemaschine“ (= Wärmepumpe).

Es ist viel einfacher, das Entropiemessverfahren zu erklären, wenn man die Differenzial- und Integralrechnung zur Verfügung hat. Falls du diese kennst, lies weiter. Wenn nicht, überspringe den Rest des Abschnitts.

Da die Entropiestromstärke gleich der Ableitung der Entropiemenge nach der Zeit ist, das heißt

$$I_S(t) = \frac{dS(t)}{dt}$$

erhält man die Entropie durch Integration über die Entropiestromstärke:

$$S(t_2) - S(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} I_S(t) dt.$$

Man setzt

$$I_S(t) = \frac{P}{T(t)}$$

ein und erhält

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

Man muss also die Funktion $T(t)$ messen, d.h. die Temperatur als Funktion der Zeit. Die Integration lässt man den Computer ausführen.

Aufgaben

1. Miss die Entropie, die man einem Liter Wasser zuführen muss, um seine Temperatur von 50 °C auf 60 °C zu erhöhen. Wiederhole den Versuch mit Salzwasser (20 g/Liter).
2. Vorschlag für ein Entropiemessverfahren: Das Messgerät ist ein mit Wasser gefüllter Behälter, der nach oben in einem Röhrchen endet, Abb. 1.45. Je höher der Wasserstand im Röhrchen, desto mehr Entropie enthält das Wasser. Man eicht das Gerät, sodass man aus der Höhe des Wasserniveaus auf die im Wasser enthaltene Entropie schließen kann. Es soll nun die Entropie gemessen werden, die man braucht, um die Temperatur irgend eines Körpers von 30 °C auf 100 °C zu erhöhen. Man beginnt die Messung, indem man den Körper auf 100 °C aufheizt. Man bringt ihn dann in thermischen Kontakt mit dem geeichten Entropiemessgerät bis seine Temperatur auf 30 °C abgenommen hat. Man liest die Entropiedifferenz am Röhrchen des Entropiemessgerätes ab. Welches ist der prinzipielle Nachteil des Verfahrens?

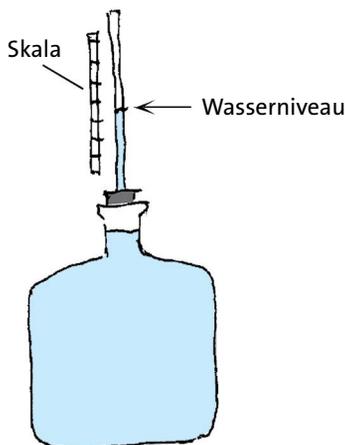


Abb. 1.45 Vorschlag eines Entropiemessgeräts. Warum funktioniert das Gerät nicht gut?

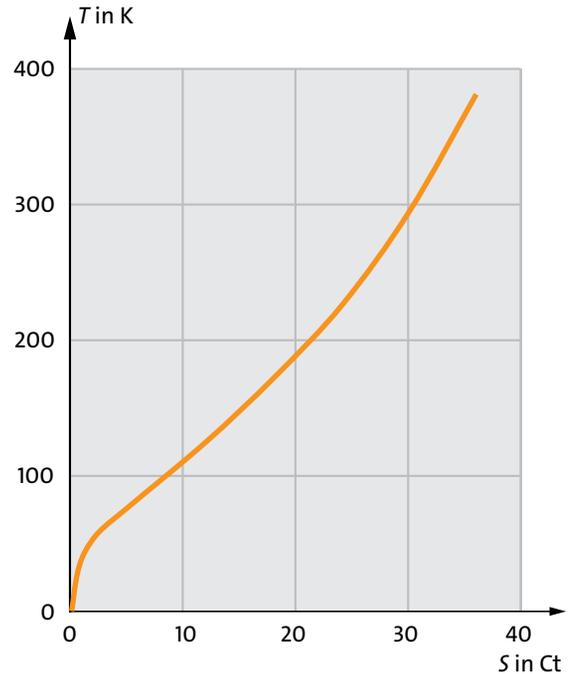


Abb. 1.46 T-S-Zusammenhang für 1 mol Kupfer

1.17 Die Erwärmbarkeit

Die Entropie, die ein Körper enthält, hängt ab:

1. von der Masse des Körpers;
2. von der Temperatur des Körpers;
3. vom Material, aus dem der Körper besteht.

Wir wollen diese drei Abhängigkeiten untersuchen. Wir beginnen mit dem Zusammenhang zwischen Entropie und Temperatur. Führt man einem Körper Entropie zu, so wächst seine Temperatur. Wenigstens war es so bei den Gegenständen, mit denen wir es bisher zu tun hatten. Der Zusammenhang zwischen Entropieinhalt und Temperatur ist aber nicht etwa eine Gerade, wie man vielleicht hoffen oder vermuten könnte. Der T-S-Graph hat einen komplizierten Verlauf und ist auch noch vom einen zum anderen Stoff verschieden. Abb. 1.46 zeigt als Beispiel den T-S-Zusammenhang für 1 mol Kupfer.

Je steiler eine Kurve im T-S-Diagramm ist, desto weniger Entropie braucht man, um eine gegebene Temperaturzunahme zu bewirken, desto leichter ist der Stoff erwärmbar.

In Abb. 1.47 ist der Verlauf für 1 mol Wasser dargestellt. Auffällig an dem Wasser-Graphen ist, dass die Kurve zwei waagrechte Stücke enthält. Das sind die

1.17 Die Erwärmbarkeit

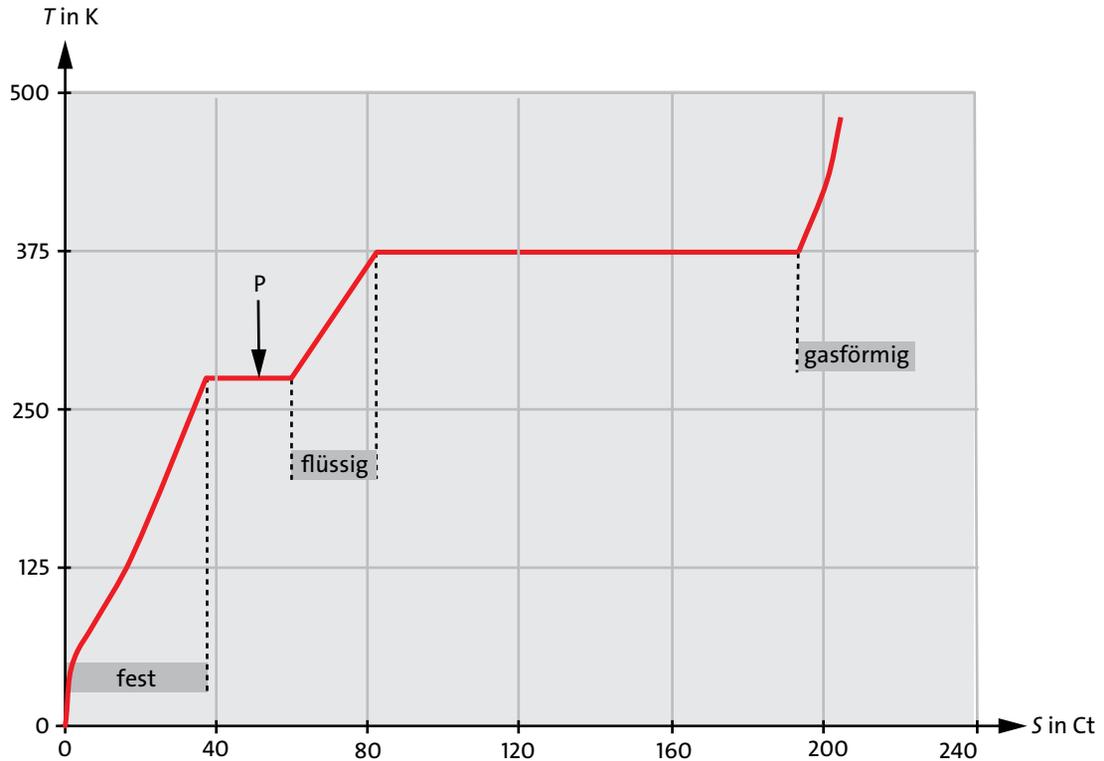


Abb. 1.47 T-S-Zusammenhang für 1 mol Wasser

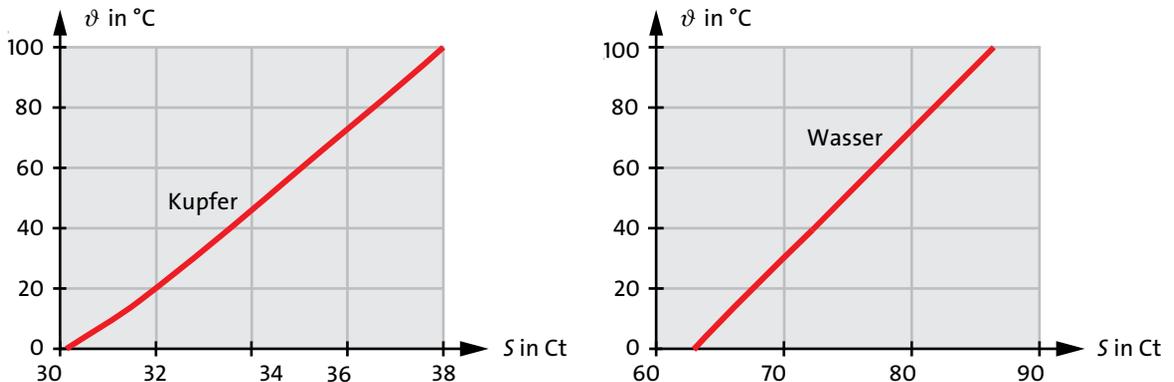


Abb. 1.48 T-S-Zusammenhang für 1 mol Kupfer und 1 mol Wasser. Die Entropieskalen beginnen nicht mit dem Wert $S = 0$ Ct. Die Temperaturskalen beginnen nicht mit dem absoluten Nullpunkt, sondern mit dem Nullpunkt der Celsiuskala.

Bereiche, bei denen das Wasser seinen Aggregatzustand oder seine „Phase“ ändert. Wir werden solche Vorgänge später genauer untersuchen.

Interessiert man sich nur dafür, was in der Gegend der normalen Umgebungstemperatur passiert, so ist ein Schaubild zweckmäßiger, dessen Temperaturachse nicht bei 0 K anfängt: ein vergrößerter Ausschnitt aus der ursprünglichen Abbildung. Abb. 1.48 zeigt solche Diagramme für 1 mol Kupfer und für 1 mol Wasser.

Da der Zusammenhang zwischen Entropiezunahme und Temperaturänderung in der Umgebung der Normaltemperatur nahezu linear ist, kann man ansetzen:

$$\Delta S \sim \Delta T \quad (1.20)$$

Wir kommen nun zur Abhängigkeit der Entropie von der Masse des Körpers. Da ein Eisenstück von 2 kg doppelt soviel Entropie enthält wie ein Eisenstück von

1 kg (vorausgesetzt die Temperaturen sind gleich), können wir ansetzen

$$S \sim m$$

Daraus folgt, dass auch die Entropieportion ΔS die man braucht, um die Temperatur um ΔT zu erhöhen, proportional zu m ist:

$$\Delta S \sim m \quad (1.21)$$

Wir haben hier die Eisenmenge in kg angegeben, wir haben also als Mengenmaß die Masse genommen. Es gibt nun aber noch andere Mengenmaße. Aus dem täglichen Leben ist dir bekannt, dass man Mengen manchmal auch in Litern angibt (etwa beim Kaufen von Milch oder Benzin) und manchmal in Stück (beim Kaufen von Melonen oder Kohlköpfen). Die entsprechenden physikalischen Größen sind das Volumen V und die Stoffmenge n . (Die SI-Maßeinheit der Stoffmenge ist das Mol. Es gilt $1 \text{ mol} = 6,022 \cdot 10^{23}$ Stück.)

Für unseren Vergleich von Temperaturänderungen bei Entropiezufuhr eignet sich die Stoffmenge besser als die Masse. Den Grund dafür sehen wir später. Wir wollen aber schon jetzt von der Masse auf die Stoffmenge übergehen. Da für einen gegebenen Stoff Masse und Stoffmenge proportional zueinander sind, können wir in (21) m einfach durch n ersetzen:

$$\Delta S \sim n \quad (1.22)$$

Wir fassen nun die beiden Proportionalitäten (1.20) und (1.22) zu einer einzigen zusammen:

$$\Delta S \sim n \cdot \Delta T$$

und formen um (Division durch n):

$$\Delta T \sim \frac{\Delta S}{n}$$

In Worten: Die Temperaturerhöhung ist proportional zur zugeführten Entropie pro Stoffmenge.

Aus der Proportionalität wird eine Gleichung, wenn man einen Proportionalitätsfaktor einführt:

$$\Delta T = \alpha \frac{\Delta S}{n} \quad (1.23)$$

α ist eine Größe, die das Material charakterisiert. Ein großer Wert von α bedeutet, dass das Material auf Entropiezufuhr seine Temperatur stark erhöht. Kleines α bedeutet, dass sich das Material nur schwer erwärmen lässt. Wir nennen α daher die *Erwärmbarkeit*.

Stoff	α in mol·K/Ct	ρ in g/cm ³	M in g/mol
Al	11,93	2,7	27,0
Ag	11,55	10,4	107,9
Au	11,53	19,3	197,0
Cu	12,11	8,96	63,5
Fe	11,67	7,86	55,8
Na	10,44	0,97	23,0
Pb	10,96	11,34	207,2
Si	14,65	2,42	28,1
Wasser	3,89	1,00	18,0
Ethanol	2,62	0,789	46,0

Tab. 1.7 Erwärmbarkeit, Dichte und molare Masse einiger Stoffe bei Normaltemperatur

Wir bringen α in Gleichung (1.23) auf eine Seite:

$$\alpha = n \frac{\Delta T}{\Delta S} \quad (1.24)$$

Im T - S -Diagramm für 1 mol zeigt α die Steigung der Kurve an. Das gilt nicht nur für den Fall, dass der Zusammenhang linear ist, wie in Abb. 1.48, sondern auch an jeder Stelle der Abbildungen 1.46 und 1.47. Ein Stoff ist also bei verschiedenen Temperaturen verschieden leicht erwärmbar.

In Tabelle 1.7 sind die α -Werte für verschiedene Stoffe bei Normaltemperatur aufgelistet. Es fällt auf, dass die aufgeführten Metalle alle gleich gut erwärmbar sind, obwohl sie sich in ihren sonstigen Eigenschaften, wie Dichte oder Wärmeleitfähigkeit, sehr stark unterscheiden. Wir sehen jetzt, warum es geschickt war, die Stoffmenge als Mengenmaß zu verwenden: Wenn in Gleichung (24) die Masse statt der Stoffmenge stände, so wäre die so definierte Erwärmbarkeit für die verschiedenen Metalle sehr unterschiedlich.

Wir kommen zum Schluss dieses Abschnitts noch einmal zurück auf die verschiedenen Möglichkeiten, die Menge von Kupfer, Wasser, Schwefel, Zucker usw. anzugeben. Wir haben drei Mengenmaße kennengelernt:

- die Masse m (Maßeinheit kg),
- das Volumen V (Maßeinheit m³),
- die Stoffmenge n (Maßeinheit mol).

Oft steht man vor dem Problem, eine Mengenangabe in eine andere umzurechnen.

Das Umrechnen von Volumen in Masse, und umgekehrt, geschieht über die Dichte ρ :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

1.18 Der Zusammenhang zwischen Energiezufuhr und Temperaturänderung

Es ist also

$$m = \rho \cdot V$$

Das Umrechnen von Stoffmenge in Masse, und umgekehrt, geschieht über die molare Masse M :

$$M = \frac{m}{n}$$

Es ist also

$$m = M \cdot n. \quad (1.25)$$

Die molare Masse der Elemente ist gewöhnlich im Periodensystem der Elemente mit angegeben. Wir haben Dichte und molare Masse auch in Tabelle 1.7 aufgeführt.

Aufgaben

1. Die molare Masse der Elemente ist gewöhnlich im Periodensystem der Elemente mit angegeben. Wir haben Dichte und molare Masse auch in Tabelle 1.7 aufgeführt.
2. Wie groß ist die Erwärmbarkeit von Wasser an der Stelle P in Abb. 1.47? Versuche zu erklären.
3. Einem Kilogramm Kupfer und einem Kilogramm Aluminium mit einer Anfangstemperatur von 20 °C werden je 80 Ct zugeführt. Um wie viel erwärmen sich die beiden Metalle? Um welchen Faktor unterscheiden sich die Temperaturänderungen? (Nimm für α den Wert bei Normaltemperatur.)
4. Wie viel Entropie braucht man, um 100 l Wasser von 20 °C auf 100 °C zu erwärmen? (Nimm für α den Wert bei Normaltemperatur.)

1.18 Der Zusammenhang zwischen Energiezufuhr und Temperaturänderung

Wenn man Wasser heißmachen will, muss man ihm Entropie zuführen. Zusammen mit der Entropie geht in das Wasser aber auch Energie hinein, denn jeder Entropiestrom ist von einem Energiestrom begleitet. Der Zusammenhang zwischen den Strömen von Energie und Entropie ist

$$P = T \cdot I_S$$

Setzen wir

$$P = \frac{\Delta E}{\Delta t}$$

und

$$I_S = \frac{\Delta S}{\Delta t}$$

ein und multiplizieren mit Δt , so erhalten wir:

$$\Delta E = T \cdot \Delta S \quad (1.26)$$

Mit der Entropieportion ΔS führen wir dem Wasser gleichzeitig eine Energieportion $T \cdot \Delta S$ zu.

Dass man um etwas zu erwärmen, Energie braucht, ist wahrscheinlich den meisten Menschen bekannt: Man weiß, dass Wasser warm machen Geld kostet, und dass man dieses Geld für die Energie bezahlt. Was wir im Folgenden suchen, ist die Energie, die man 1 kg Wasser zuführen muss, um seine Temperatur um 1 °C zu erhöhen. In mathematischen Symbolen:

$$\frac{\Delta E}{m \cdot \Delta T}$$

Wir setzen die Gleichungen (1.26), (1.25) und (1.24) ein:

$$\frac{\Delta E}{m \cdot \Delta T} = \frac{T \cdot \Delta S}{m \cdot \Delta T} = \frac{T \cdot \Delta S}{n \cdot M \cdot \Delta T} = \frac{T}{M \cdot \alpha}$$

Mit

$$\begin{aligned} T &= 293 \text{ K}, \\ M &= 0,018 \text{ kg/mol} \\ \alpha &= 3,89 \text{ mol} \cdot \text{K/Ct} \end{aligned}$$

wird

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E}{m \cdot \Delta T} &= \frac{293 \text{ K}}{0,018 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot 3,89 \frac{\text{mol} \cdot \text{K}}{\text{Ct}}} \\ &= 4180 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}. \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis kann man auch so schreiben:

$$\Delta E = c \cdot m \cdot \Delta T$$

mit

$$c = 4180 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}.$$

Die Gleichung gestattet es, die Energie ΔE zu berechnen, die man Wasser der Masse m zuführen muss, wenn man seine Temperatur um ΔT erhöhen will. Sie gilt in der Nähe der Normaltemperatur 20 °C. Für viele Zwecke ist sie aber für den ganzen Bereich des flüs-

sigen Wassers, d. h. von 0 °C bis 100 °C hinreichend genau.

Man nennt c die *spezifische Wärmekapazität* des betrachteten Stoffes. Wir hätten c natürlich auch für jeden anderen Stoff berechnen können.

Aufgaben

1. Ein halber Liter Wasser soll mit einem 500-W-Tauchsieder von 25 °C auf 100 °C erhitzt werden. Wie lange braucht man dazu?
2. Wie hoch ist der Energieverbrauch für eine fünfminütige Dusche? Berechne zuerst, wie viel Liter warmes Wasser während der 5 Minuten ungefähr verbraucht werden. Nimm an, dass während des Duschens pro Sekunde 0,1 l Wasser aus dem Hahn fließen. Nimm außerdem an, dass das Wasser in den Warmwasserbereiter mit einer Temperatur von 15 °C hineinfließt und dass es mit einer Temperatur von 45 °C wieder herauskommt.
3. Berechne die spezifische Wärmekapazität von Kupfer. (Verwende Werte aus Tabelle 1.7.)
4. Berechne die spezifische Wärmekapazität von Kupfer. (Verwende Werte aus Tabelle 1.7.)
5. Durch einen Sonnenkollektor von 20 m² fließen 0,1 Liter Wasser pro Sekunde. Der Kollektor sammelt 200 W pro m² ein. Um wie viel °C erwärmt sich das Wasser, während es durch den Kollektor fließt?

2 GASE

2.1 Gase und kondensierte Stoffe

Stoffe können fest, flüssig oder gasförmig sein.

Die flüssige und die gasförmige Phase haben etwas gemeinsam: Sowohl flüssige als auch gasförmige Stoffe können strömen. Wenn der Wind weht, oder wenn ein Ventilator oder ein Fön läuft, strömt Luft. Wasser strömt in Flüssen und Bächen, und auch in den Meeren, und natürlich auch dann, wenn man den Wasserhahn aufdreht. Da Flüssigkeits- und Gasströmungen viel miteinander gemeinsam haben, fasst man Flüssigkeiten und Gase manchmal zu einer einzigen Stoffklasse zusammen: Man nennt sie *Fluide*. Fluide sind demnach das Gegenteil von festen Stoffen.

Andererseits haben auch feste Stoffe mit flüssigen einige Eigenschaften gemeinsam, Eigenschaften, in denen sie sich von den Gasen unterscheiden. So haben feste und flüssige Stoffe eine viel größere Dichte als Gase. Man fasst daher oft auch feste und flüssige Stoffe zu einer Klasse zusammen: Man nennt sie *kondensierte Stoffe*. Kondensierte Stoffe sind das Gegenteil der Gase, Abb. 2.1.

Wir interessieren uns im Folgenden für weitere Eigenschaften, in denen sich die Gase von den kondensierten Stoffen unterscheiden.

Das Ausbreitungsstreben

Wir pumpen aus einem Glasbehälter die Luft heraus und lassen etwas Wasser hineintropfen, Abb. 2.2. Das Wasser fällt nach unten, genauso wie in einem nicht evakuierten Behälter. Wir wiederholen den Versuch, lassen aber statt des Wassers Luft in den Behälter eintreten. Damit man sieht, wohin die Luft geht, lassen wir sie vorher durch eine Zigarette strömen. (Du siehst, wozu Zigaretten gut sind.)

Diese Versuche zeigen:

Gase füllen den ganzen ihnen zur Verfügung stehenden Raum aus, kondensierte Stoffe nicht.

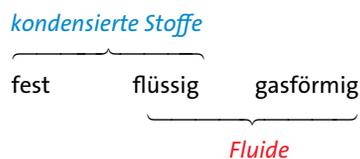


Abb. 2.1 Zwei Klasseneinteilungen der Stoffe



Abb. 2.2 Gase nehmen den ganzen zur Verfügung stehenden Raum ein, Flüssigkeiten nicht.

Wenn man etwas auf eine kurze Formel bringen will, muss man oft vereinfachen. Der Merksatz stellt eine solche Vereinfachung dar. Er gilt meist, aber nicht immer. Er gilt zum Beispiel nicht für die Luft über der Erdoberfläche als Ganzes gesehen. Dieser Luft steht ja der ganze Weltraum zur Verfügung. Trotzdem entweicht sie nicht von der Erde. Warum nicht?

Die Zusammendrückbarkeit

In einem zylinderförmigen Gefäß mit einem verschiebbaren Kolben befindet sich Luft. Drückt man den Kolben in den Zylinder hinein, so wird die Luft zusammengedrückt oder „komprimiert“, Abb. 2.3a. Befindet sich dagegen in dem Zylinder Wasser statt Luft, Abb. 2.3b, so lässt sich der Kolben nicht hineindrücken, Wasser ist nicht zusammendrückbar. Wenn man ganz genau hinschaut, kann man auch bei Wasser eine winzige Zusammendrückbarkeit feststellen, aber

diese kann für viele praktische Zwecke vernachlässigt werden.

Auch wenn man in den Zylinder mit dem Wasser zusätzlich einen festen Gegenstand hineinbringt, Abb. 2.3c, lässt sich der Kolben nicht hineinschieben, denn auch feste Gegenstände sind (fast) nicht zusammendrückbar. Manche festen Körper erwecken den Eindruck, als seien sie leicht zusammendrückbar, Schaumstoff zum Beispiel. Was man hier zusammendrückt, ist aber gar nicht der Feststoff selbst, sondern nur die Luft, die sich in den Poren des Stoffs befindet.

Wir können unsere Beobachtungen zusammenfassen:

Gase lassen sich zusammendrücken, kondensierte Stoffe fast nicht.

„Zusammendrücken“ bedeutet, dass man das Volumen einer bestimmten Stoffportion verkleinert, wobei ihre Masse konstant bleibt. Aus der Formel $\rho = m/V$ folgt daher, dass beim Zusammendrücken die Dichte des Stoffs zunimmt. Bei einem zusammendrückbaren Stoff lässt sich also die Dichte erhöhen, indem man den Druck erhöht. Bei einem nicht zusammendrückbaren Stoff bewirkt eine Druckerhöhung keine Dichteänderung. Wir können diesen Sachverhalt zusammenfassen:

Die Dichte von Gasen erhöht sich bei Druckzunahme, die von kondensierten Stoffen fast nicht.

Diese Tatsache hat interessante Konsequenzen, zum Beispiel: Die Dichte des Wassers in einem See nimmt nach unten hin fast nicht zu, obwohl der Druck zunimmt. In jeder Tiefe ist die Dichte des Wassers praktisch dieselbe, nämlich etwa $1\,000\text{ kg/m}^3$. Ganz anders ist es bei der Luft über der Erdoberfläche. Der Druck nimmt nach oben hin ab und als Folge davon auch die Dichte. Daher wird das Atmen immer mühsamer, wenn man einen hohen Berg besteigt.

Die thermische Ausdehnung

Gase und kondensierte Stoffe reagieren auch unterschiedlich, wenn man ihnen Entropie zuführt.

Erwärmt man einen festen Körper, so ändert sich sein Volumen fast nicht. Dasselbe gilt für Flüssigkeiten. Ganz anders ist es bei den Gasen. Erwärmt man die Luft in einem oben offenen Behälter, Abb. 2.4a, so dehnt sie sich stark aus und „läuft über“. Da die Luft unsichtbar ist, sieht man das Überlaufen nicht. Man kann es aber durch einen Trick leicht sichtbar machen, Abb. 2.4b.

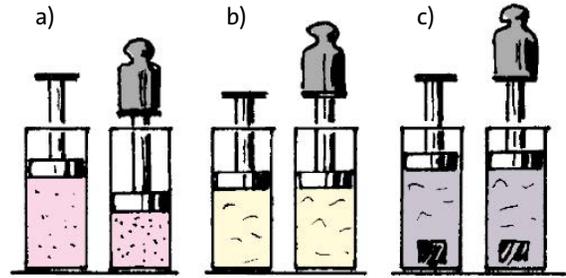


Abb. 2.3 Gase (a) sind zusammendrückbar, Flüssigkeiten (b) und feste Stoffe (c) nicht.

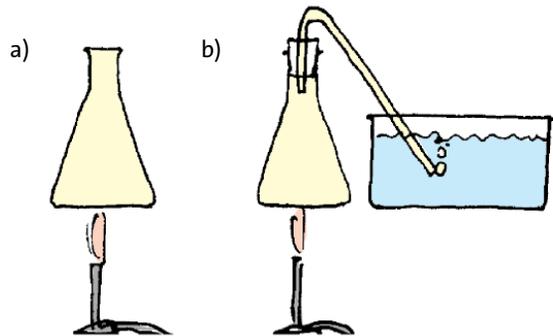


Abb. 2.4 Gase dehnen sich bei Entropiezufuhr aus. Im rechten Experiment wird das Überlaufen des Gefäßes sichtbar gemacht.

Gase dehnen sich bei Entropiezufuhr aus, kondensierte Stoffe fast nicht.

Wenn wir Gase untersuchen und beschreiben, brauchen wir die folgenden physikalischen Größen:

- das Volumen V ,
- den Druck p ,
- die Entropie S ,
- die Temperatur T .

Druck und Volumen sind Größen, die eigentlich in die Mechanik gehören. Wir benutzen also im Folgenden die beiden mechanischen Größen V und p , und die beiden thermischen Größen S und T .

Wir können den letzten Merksatz auch so formulieren: Bei Gasen beeinflussen sich die mechanischen und die thermischen Größen gegenseitig. Diese Eigenschaft macht die Gase zu physikalisch besonders interessanten Stoffen.

Es ist nicht ganz leicht, einen Überblick über die Zusammenhänge zwischen vier verschiedenen Größen zu erlangen. Wir werden im folgenden Abschnitt nur einen ersten Schritt tun: Wir fragen nur nach den *qualitativen* Zusammenhängen. Wir fragen also nicht, wie die entsprechenden mathematischen Ausdrücke aussehen. Stattdessen stellen wir nur Fragen wie die

2.2 Qualitative Zusammenhänge zwischen S , T , V und p

folgende: Wenn man das Volumen konstant hält, und man dem Gas Entropie zuführt, nimmt die Temperatur zu oder ab, und nimmt der Druck zu oder ab?

Solche Fragen lassen sich recht leicht beantworten. Erst im anschließenden Abschnitt gehen wir zu einer *quantitativen*, d.h. mathematischen Beschreibung über.

Aufgaben

1. Warum haben Fahrräder Reifen, die mit Luft gefüllt sind? Warum füllt man die Reifen nicht mit Wasser?
2. Abb. 2.5 zeigt einen Heißluftballon. Der Ballon ist nach unten hin offen. Die Luft im Ballon wird mithilfe einer Gasflamme erhitzt. Warum steigt der Ballon auf?

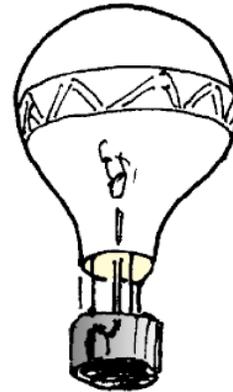


Abb. 2.5 Heißluftballon (Zu Aufgabe 2)

2.2 Qualitative Zusammenhänge zwischen S , T , V und p

Bevor wir uns mit dem Zusammenspiel von mechanischen und thermischen Größen befassen, müssen wir noch eine Regel formulieren. Wir experimentieren mit einer bestimmten Menge eines Gases. Wir können dafür sorgen, dass das Gas eine bestimmte Temperatur hat, z. B. 320 K, dass es ein bestimmtes Volumen hat, z. B. 12 Liter, dass es einen bestimmten Druck hat, z. B. 2,5 bar oder eine bestimmte Menge Entropie enthält, z. B. 8,2 Ct.

Wie viele dieser Werte können wir aber gleichzeitig festlegen? Ist es vielleicht so, dass Druck, Volumen und Temperatur eindeutig festliegen, sobald man sich entschieden hat, dass das Gas eine Entropie von 8,2 Ct enthalten soll? Oder kann man die Werte aller vier Größen nach Belieben einstellen? Wir finden die Antwort, wenn wir ein konkretes Beispiel betrachten.

Wir bringen eine bestimmte Gasmenge in einen Behälter, dessen Volumen man verändern kann, einen Zylinder mit einem verschiebbaren Kolben. Außerdem sei es möglich, das Gas zu heizen, d. h. ihm Entropie zuzuführen. Am Anfang haben alle vier Größen irgendwelche Werte. Wir möchten ihnen nun andere Werte geben.

Nehmen wir an, das Gas habe zunächst ein Volumen von 9 Litern, wir möchten aber, dass $V = 12$ Liter ist. Um das zu erreichen, brauchen wir den Kolben nur so zu verschieben, dass das Volumen den gewünschten Wert hat. Der Kolben wird dann fixiert, sodass sich das Volumen im Folgenden nicht mehr ändern kann.

Können wir nun einer zweiten Größe noch einen gewünschten Wert vorgeben? Selbstverständlich. Nehmen wir an, die Temperatur ist 310 K, wir möchten

aber, dass sie 320 K sei. Wir brauchen nur etwas zu heizen, d. h. so lange Entropie zuzuführen, bis die 320 K erreicht sind.

Wenn es so einfach ist, versuchen wir es mit einer dritten Größe: Der Druck sei 2 bar, wir möchten aber 2,5 bar. Wie lässt sich das erreichen? Entweder wir drücken den Kolben ein Stück hinein. Dann wächst zwar der Druck, aber gleichzeitig verändern wir wieder das Volumen, und das wollten wir nicht. Oder wir heizen noch etwas. Auch dadurch erreichen wir die gewünschte Druckerhöhung, aber gleichzeitig nimmt auch die Temperatur zu, und das wollten wir auch nicht. Es geht also nicht. Wir können also über den Druck nicht mehr verfügen.

Wir hätten noch alle anderen Möglichkeiten durchspielen können. Jedes Mal hätten wir gefunden: Nachdem man die Werte von zwei Größen festgelegt hat, liegen auch die Werte der beiden anderen fest. Man sagt auch:

Der Zustand eines Gases liegt fest, wenn die Werte von zwei Größen festliegen.

Mit „der Zustand liegt fest“ meint man: „die Werte aller physikalischen Größen liegen fest“.

Wir werden im Folgenden eine Reihe von Prozessen, d. h. Übergänge von einem Zustand in einen anderen, untersuchen. Um die Prozesse übersichtlich zu gestalten, verfahren wir wie folgt:

1. Wir halten eine der vier Größen konstant. (Wir verfügen damit über eine der vier Größen.)

2. Wir verändern eine zweite der vier Größen. (Wir verfügen damit über eine zweite der vier Größen.)

3. und 4. Wir beobachten, wie sich die Werte der beiden übrigen Größen verhalten: Nehmen sie zu oder ab?

Prozess mit konstantem Druck (Abb. 2.6)

Was wir tun:

- 1. Konstant halten des Druckes, mithilfe des Gewichtes auf dem Kolben.
- 2. Vergrößern des Entropieinhalts durch Heizen.

Was wir beobachten:

- 3. Die Temperatur nimmt zu.
- 4. Das Gas dehnt sich aus, d. h. sein Volumen nimmt zu.

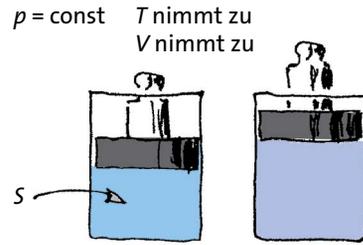


Abb. 2.6 Führt man dem Gas bei konstantem Druck Entropie zu, so dehnt es sich aus.

Prozess mit konstantem Volumen (Abb. 2.7)

Was wir tun:

- 1. Konstanthalten des Volumens, durch Verwendung eines Behälters mit festem Volumen.
- 2. Vergrößern des Entropieinhalts durch Heizen.

Was wir beobachten:

- 3. Die Temperatur nimmt zu.
- 4. Der Druck des Gases nimmt zu.

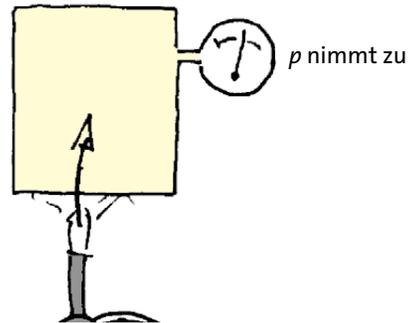


Abb. 2.7 Führt man dem Gas bei konstantem Volumen Entropie zu, so nimmt sein Druck zu.

Prozess mit konstanter Temperatur (Abb. 2.8)

Was wir tun:

- 1. Konstanthalten der Temperatur.
- 2. Vermindern des Volumens durch Verschieben des Kolbens.

Eigentlich würde das Zusammendrücken eine Temperaturerhöhung verursachen. Wenn wir aber sehr langsam drücken und das Gas von der Umgebung thermisch nicht isoliert ist, so kann sich die Temperatur der Luft ständig mit der Umgebung ausgleichen: Es fließt Entropie vom Gas in die Umgebung ab. Am Ende ist daher weniger Entropie im Gas als vorher.

Was wir beobachten:

- 3. Der Druck nimmt zu
- 4. Die Entropie nimmt ab.

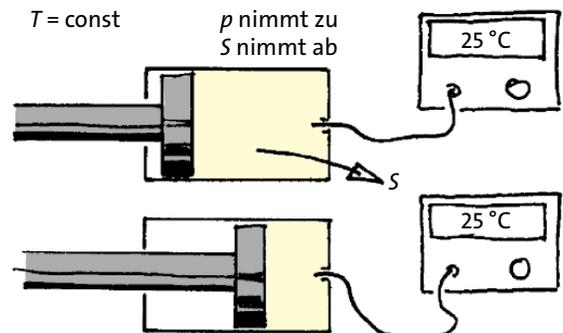


Abb. 2.8 Komprimiert man ein Gas bei konstanter Temperatur, so nimmt sein Entropieinhalt ab.

Prozess mit konstanter Entropie (Abb. 2.9)

Was wir tun:

- 1. Konstant halten der Entropie.
- 2. Vermindern des Volumens durch verschieben des Kolbens (Kompression des Gases).

Damit die Entropie während der Kompression konstant bleibt, muss man den Zylinder thermisch gut isolieren, und die Kompression schnell ausführen. So hat die Entropie keine Zeit, nach außen zu entweichen.

Was wir beobachten:

- 3. Der Druck nimmt zu
- 4. Die Temperatur nimmt zu.

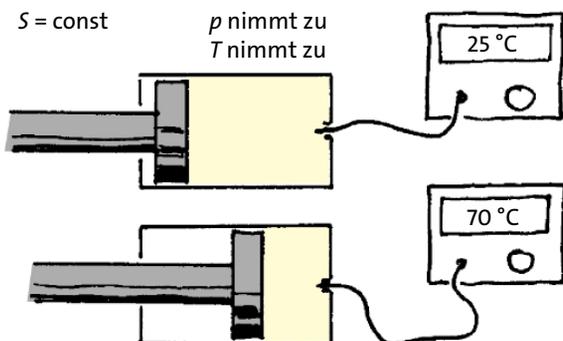


Abb. 2.9 Komprimiert man ein Gas bei konstanter Entropie, so nimmt seine Temperatur zu.

Dieses Verhalten der Luft ist plausibel: Beim Zusammendrücken wird auch die in der Luft enthaltene Entropie zusammengedrückt, d. h. auf einen kleineren Raumbereich konzentriert. Viel Entropie in einem

2.3 Quantitative Zusammenhänge zwischen S, T, V und p

$p = \text{const}$	$S \uparrow$	$T \uparrow$	$V \uparrow$
$V = \text{const}$	$S \uparrow$	$T \uparrow$	$p \uparrow$
$T = \text{const}$	$V \downarrow$	$p \uparrow$	$S \downarrow$
$S = \text{const}$	$V \downarrow$	$p \uparrow$	$T \uparrow$

Tab. 2.1

kleinen Raumbereich bedeutet aber hohe Temperatur.

Wir können diese Ergebnisse symbolisch darstellen, indem wir von jeder Größe angeben, ob ihre Werte abnehmen, konstant bleiben oder wachsen.

Die Zeilen von Tabelle 2.1 beschreiben vier verschiedene Prozesse, die man mit Gasen ausführen kann. Selbstverständlich gilt auch die Umkehrung jeder dieser Aussagen. Die Umkehrung der ersten Zeile etwa lautet:

$$p = \text{const} \quad S \downarrow \quad T \downarrow \quad V \downarrow$$

Aufgaben

- Es werden gebraucht: Eine gut verschließbare Flasche und eine Schüssel mit heißem und eine mit kaltem Wasser (es geht auch mit den beiden Abteilungen des Spülbeckens). a) Die Luft in der offenen Flasche wird mithilfe des kalten Wassers gekühlt. Die Flasche wird verschlossen und unter die Wasseroberfläche des warmen Wassers gedrückt. Der Verschluss der Flasche wird ein wenig gelockert, sodass er nicht mehr dicht ist. Was passiert? Erklärung? b) Die Luft in der offenen Flasche wird mithilfe des heißen Wassers erhitzt. Die Flasche wird verschlossen und unter die Wasseroberfläche des kalten Wassers gedrückt. Der Verschluss der Flasche wird ein wenig gelockert. Was passiert? Erklärung?
- In zwei Behältern befindet sich die gleiche Menge des gleichen Gases bei gleicher Temperatur. Den beiden Gasen wird nun die gleiche Entropiemenge zugeführt. Bei dem einen wird dabei das Volumen konstant gehalten, bei dem anderen der Druck. Sind die Temperaturänderungen in beiden Gasen gleich? Wenn nein, in welchem Gas ist die Temperaturänderung größer? Nimmt die Temperatur zu oder ab? Begründung!
- Wie kann man es erreichen, dass die Temperatur eines Gases abnimmt, obwohl man ihm Entropie zuführt?

2.3 Quantitative Zusammenhänge zwischen S, T, V und p

Die kompletten Zusammenhänge zwischen allen vier Größen sind kompliziert und unübersichtlich. Statt sie systematisch zu untersuchen, gehen wir einen anderen Weg: Wir beschränken uns auf diejenigen Zusammenhänge, die man leicht messen kann.

1. Die Gasgleichung

Drei unserer vier Größen sind besonders leicht zu messen: die Temperatur mit einem Thermometer, der Druck mit einem Manometer und das Volumen mit einem Lineal. Es ist daher auch besonders leicht, den quantitativen Zusammenhang zwischen diesen drei Größen experimentell zu bestimmen.

Das Ergebnis kann man sich einfacher gar nicht wünschen:

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

Wir wollen die Gasgleichung schrittweise diskutieren.

1. Auf der rechten Seite steht ein Mengenmaß: die Stoffmenge n . Das war nicht anders zu erwarten, denn links steht auch ein Mengenmaß: das Volumen. Wenn man nämlich von einer bestimmten Gasmenge ein zweites Exemplar herstellt und neben die erste platziert, so ändert sich nichts an den Größen Druck und Temperatur, aber das Volumen auf der linken Seite der Gleichung wird doppelt so groß. Damit auch die rechte Seite doppelt so groß wird, muss dort also auch ein Mengenmaß stehen.

2. R ist eine Naturkonstante. Es ist

$$R = 8.3144 \text{ Ct/mol.}$$

Man hätte erwarten können, dass die Gleichung eine „Konstante“ enthält, die für jedes Gas einen anderen Wert hat. Dass das nicht der Fall ist, ist ein Hinweis darauf, dass wir es hier mit einer sehr fundamentalen Gleichung zu tun haben.

3. Der Zusammenhang zwischen T und V , sowie zwischen T und p ist der einfachste, den man sich denken kann: Er ist linear.

Wir wollen nachsehen, was die Gasgleichung über die Prozesse sagt, die wir im vorangehenden Abschnitt qualitativ diskutiert haben.

Wir versehen die Werte der Größen im Anfangszustand immer mit dem Index 0, im Endzustand tragen sie keinen Index.

$$\begin{array}{ll} \text{Anfangszustand:} & p_0 \cdot V_0 = n \cdot R \cdot T_0 \quad (\text{a}) \\ \text{Endzustand:} & p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{b}) \end{array}$$

Unser erster Prozess war ein Aufheizen bei konstantem Druck, Abb. 2.6. Das Konstanthalten des Drucks äußert sich in unseren Gleichungen darin, dass der Druck auch im Endzustand den Wert p_0 hat. Aus den Gleichungen (a) und (b) wird daher:

$$\begin{aligned} \text{Anfangszustand:} & \quad p_0 \cdot V_0 = n \cdot R \cdot T_0 \quad (\text{a}) \\ \text{Endzustand:} & \quad p_0 \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{b}) \end{aligned}$$

Wir dividieren Gleichung (b) durch Gleichung (a) und erhalten:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad \text{wenn } p = \text{const}$$

In Worten:

Bei konstantem Druck ist das Volumen proportional zur Temperatur.

Unser zweiter Prozess war ein Aufheizen bei konstantem Volumen, Abb. 2.7. Das Konstanthalten des Volumens äußert sich in unseren Gleichungen darin, dass auch im Endzustand $V = V_0$ ist. Aus den Gleichungen (a) und (b) wird:

$$\begin{aligned} \text{Anfangszustand:} & \quad p_0 \cdot V_0 = n \cdot R \cdot T_0 \quad (\text{a}) \\ \text{Endzustand:} & \quad p \cdot V_0 = n \cdot R \cdot T \quad (\text{b}) \end{aligned}$$

Division von Gleichung (b) durch (a) ergibt:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0} \quad \text{wenn } V = \text{const}$$

In Worten:

Bei konstantem Volumen ist der Druck proportional zur Temperatur.

Der dritte Prozess war eine Kompression bei konstanter Temperatur, Abb. 2.8. Konstanthalten der Temperatur bedeutet, dass in unseren Gleichungen auch im Endzustand $T = T_0$ ist. Aus den Gleichungen (a) und (b) wird:

$$\begin{aligned} \text{Anfangszustand:} & \quad p_0 \cdot V_0 = n \cdot R \cdot T_0 \quad (\text{a}) \\ \text{Endzustand:} & \quad p \cdot V = n \cdot R \cdot T_0 \quad (\text{b}) \end{aligned}$$

Die rechte Seite von (a) ist gleich der rechten Seite von (b). Daher sind auch die linken Seiten gleich:

$$p \cdot V = p_0 \cdot V_0 \quad \text{wenn } T = \text{const.}$$

In Worten:

Bei konstanter Temperatur ist das Produkt aus Druck und Volumen konstant.

4. Noch eine einfache Merkregel. Wenn wir in die Gasgleichung für die Stoffmenge 1 mol einsetzen und für Druck und Temperatur die Werte 1 bar = 10^5 Pa und $25^\circ\text{C} = 298$ K, so können wir das Volumen berechnen:

2.3 Quantitative Zusammenhänge zwischen S, T, V und p

$$\begin{aligned} V &= \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,3144 \text{ Ct/mol} \cdot 298 \text{ K}}{100000 \text{ Pa}} \\ &= 0,02478 \text{ m}^3 \approx 25 \text{ Liter} \end{aligned}$$

Ein Mol eines beliebigen Gases hat bei $p = 1$ bar und $T = 298$ K ein Volumen von 25 Litern.

2. Prozesse mit konstanter Entropie

Das Konstanthalten der Entropie ist im Prinzip nicht schwierig: Man muss zum einen dafür Sorge tragen, dass keine Entropie von außen hinein- oder von drin herausfließt, indem man den Gasbehälter thermisch gut isoliert. Praktisch ist aber gerade das ein Problem. Außerdem muss man noch darauf achten, dass möglichst wenig Entropie durch Reibung erzeugt wird. Wenn man das alles berücksichtigt, so findet man

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^\beta \quad \text{wenn } S = \text{const} \quad (2.1)$$

wo der Exponent β eine Stoffkonstante ist. Der Wert von β ändert sich von einem Stoff zum anderen allerdings nicht sehr stark, Tabelle 2.2.

Gleichung (1) sagt uns, wie bei einem Prozess mit konstanter Entropie die Temperatur eines Gases zunimmt, wenn man es komprimiert.

Mithilfe der Gasgleichung

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

kann man aus (1) einen anderen interessanten Zusammenhang herleiten (Aufgabe 7):

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\beta}{\beta+1}} \quad \text{wenn } S = \text{const} \quad (2.2)$$

Er sagt uns, wie die Temperatur zunimmt, wenn man den Druck erhöht und dabei die Entropie konstant lässt.

Abb. 2.10 zeigt den V-T-Zusammenhang und den p-T-Zusammenhang für Luft.

	β
Luft	0,4
Wasserdampf	0,3
Kohlenstoffdioxid	0,29
Helium	0,63

Tab. 2.2

2.4 Die Funktionsweise von Wärmemotoren

Aufgaben

1. Die Luft in einem kugelförmigen Heißluftballon – Durchmesser 12 m – wird auf 200 °C erhitzt. Er schwebt noch dicht über der Erdoberfläche. (Die Dichte der Luft ist hier 1,29 kg/m³.) Die Außentemperatur ist 20 °C. Wie groß ist die Gesamtmasse von Ballon und Passagieren?
2. Eine 10-Liter-Gasflasche enthält Wasserstoff. Man liest am Manometer einen Druck von 90 bar ab. Wie viel Wasserstoff ist noch in der Flasche? Gib das Ergebnis an a) in Litern bei 90 bar; b) in Litern, nachdem sich der Wasserstoff auf Normaldruck entspannt hat; c) in kg; d) in mol.
3. Löse Aufgabe 1 von Abschnitt 2.2 quantitativ. Nimm dazu an, die Temperatur des kalten Wassers betrage 15 °C, die des warmen 40 °C. Die Flasche habe ein Volumen von 1 Liter. Welcher Überdruck oder Unterdruck entsteht? Wie viel Prozent der Luft strömt aus, und wie viel ml Wasser strömt ein?
4. Ein Autoreifen mit einem Volumen von 8 Litern wurde aufgepumpt, sodass der Luftdruck 3 bar beträgt. (Achtung: nicht 3 bar Überdruck). Die Temperatur ist 20 °C. Beim Fahren erwärmt sich die Luft im Reifen auf 80 °C. Welchen Druck hat sie jetzt?
5. Euer Wohnzimmer wird von 15 °C auf 22 °C geheizt. Wie viel Luft strömt dabei aus?
6. In eine Dampfturbine strömt Wasserdampf von 400 °C und 15 bar hinein. Er wird in der Turbine auf 2 bar e
7. Leite aus Gleichung (1), unter Benutzung der Gasgleichung, die Gleichung (2) her.

2.4 Die Funktionsweise von Wärmemotoren

Wir hatten in Abschnitt 1.12 gesehen, dass in einem Wärmemotor Entropie von hoher auf niedrige Temperatur hinuntergeht und dabei etwas „antreibt“ – genauso wie in einer Wasserturbine Wasser von hohem auf niedrigen Druck hinuntergeht und dabei etwas antreibt.

Wie schafft man es aber, Entropie von hoher auf niedrige Temperatur zu bringen und dabei etwas in Bewegung zu setzen?

Entropie von hoher Temperatur auf niedrige zu bringen, ohne etwas anzutreiben, ist kein Problem. Das passiert meist schon von allein: Man lässt die Entropie einfach von der hohen zur niedrigen Temperatur durch einen Wärmeleiter „hinunterrutschen“ (siehe auch Abschnitt 1.11). Die Energie, die man eigentlich auf einen nützlichen Energieträger, also zum Beispiel auf Drehimpuls umladen möchte, geht dabei aber vollständig mit der erzeugten Entropie weg. Sie ist verschwendet worden.

Wie bringen wir also die Entropie von der hohen Temperatur auf die niedrige, ohne weitere Entropie zu

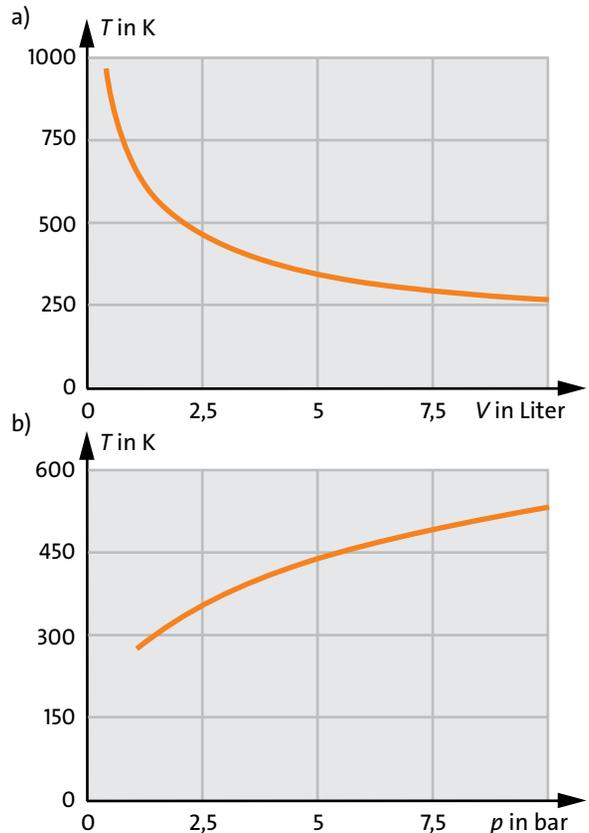


Abb. 2.10 Bei Expansion (Volumenvergrößerung, Druckabnahme) nimmt die Temperatur der Luft ab, bei Kompression nimmt sie zu. (a) Temperatur als Funktion des Volumens. (b) Temperatur als Funktion des Drucks.

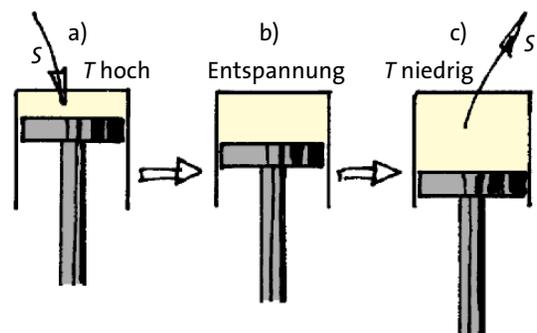


Abb. 2.11 (a) Die Entropie wird einem komprimierten Gas zugeführt. (b) Das Gas entspannt sich. Dabei sinkt seine Temperatur, und es gibt Energie ab. (c) Die Entropie wird auf niedriger Temperatur wieder abgegeben.

erzeugen? Seitdem wir die thermischen Eigenschaften der Gase kennen, stellt dies kein großes Problem mehr für uns dar. Abb. 2.11 zeigt, wie man es macht.

Man bringt die Entropie in ein verdichtetes Gas und lässt dann das Gas sich entspannen. Der Prozess ist die

Umkehrung von dem der Zeile (4) in Tabelle 2.1: Der Kolben wird nach außen gedrückt, d. h. das Volumen nimmt zu. Nach Tabelle 2.1 nimmt dabei die Temperatur ab.

Die Energie, die das Gas abgibt, geht mit der Kolbenstange weg, etwa zu einer Kurbel, die eine Welle in Drehung versetzt.

In einem Wärmemotor lässt man ein Gas sich entspannen. Dabei nehmen Druck und Temperatur des Gases ab, und das Gas gibt Energie ab.

Dies ist die Grundidee aller Wärmemotoren. Es gibt nun eine große Zahl verschiedener technischer Realisierungen dieser Idee: Kolbendampfmaschine, Dampfturbine, Benzinmotor, Dieselmotor, Strahltriebwerk und andere.

Wir sehen uns zwei dieser Maschinen genauer an: erstens die Kolbendampfmaschine, weil sie in der Vergangenheit eine sehr wichtige Rolle spielte; und zweitens den Benzinmotor, weil die meisten Autos von ihm angetrieben werden.

Die Kolbendampfmaschine

Das größte Problem dabei, eine Maschine zu realisieren, die nach dem Prinzip von Abb. 2.11 arbeitet, besteht darin, die Entropie *schnell* in die Maschine hinein- und wieder aus ihr herauszubekommen. Auf keinen Fall geht es so wie in Abb. 2.11 angedeutet, nämlich, dass man die Entropie durch gewöhnliche Wärmeleitung in den Arbeitszylinder hineinfließen lässt. Dieser Vorgang verlief viel zu langsam. Wir kennen aber bereits einen Trick, durch den man Entropie sehr schnell von einer Stelle zur anderen bekommt: durch Konvektion. Und so macht man es auch bei der Dampfmaschine.

Man heizt das Gas außerhalb des Zylinders auf und leitet es dann in den Zylinder. Dort entspannt es sich und gibt gleichzeitig Energie an den Kolben ab. Danach lässt man es wieder aus dem Zylinder heraus.

Wie das bei der Dampfmaschine im Einzelnen funktioniert, zeigt Abb. 2.12.

Als Arbeitsgas verwendet man Wasserdampf. Der Dampf wird im Kessel erzeugt und dann noch *nachgehitzt*. Der Dampfeinlass und -auslass des Zylinders wird durch das angetriebene Rad gesteuert (in Abb. 2.12 nicht gezeigt). Der Kolben befindet sich zunächst ganz links, Teilbild (a). Von links strömt heißer Dampf in den linken Teil des Zylinders. Nachdem sich der Kolben ein kleines Stück nach rechts bewegt hat, Teilbild (b), wird der Dampfeinlass geschlossen. Der Dampf drückt den Kolben weiter nach rechts und ent-

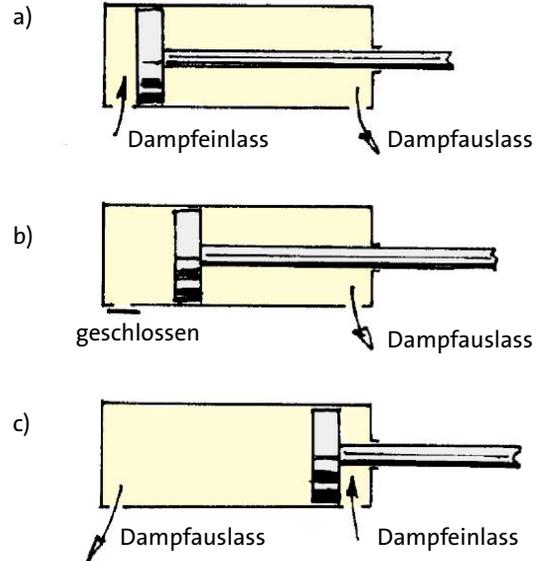


Abb. 2.12 Kolbendampfmaschine zu drei verschiedenen Zeitpunkten

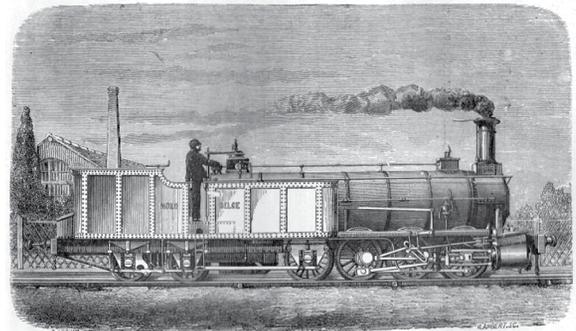


Abb. 2.13 Dampflokomotive

spannt sich dabei, Druck und Temperatur nehmen ab. Der Kolben erreicht den rechten Umkehrpunkt, Teilbild (c), und beginnt zurückzulaufen. Die Steuerung hat inzwischen die Auslassöffnung freigegeben. Der entspannte, abgekühlte Dampf wird mitsamt seiner Entropie ins Freie gedrückt. Die entsprechenden Vorgänge spielen sich auch auf der rechten Seite des Kolbens ab. Der Dampf auf der rechten Seite drückt den Kolben nach links. Die verschiedenen Teile einer solchen Dampfmaschine sind bei einer Dampflokomotive gut zu erkennen, Abb. 2.13.

Der Benzinmotor

Der Trick, schnell Entropie in den Zylinder zu bekommen, besteht hier darin, dass man die Entropie im Zylinder erzeugt, und zwar durch die Verbrennung eines Gemischs aus gasförmigem Benzin und Luft. Diese Verbrennung verläuft explosionsartig, d. h. sehr schnell.

2.5 Warum die Luft über der Erdoberfläche nach oben hin kälter wird

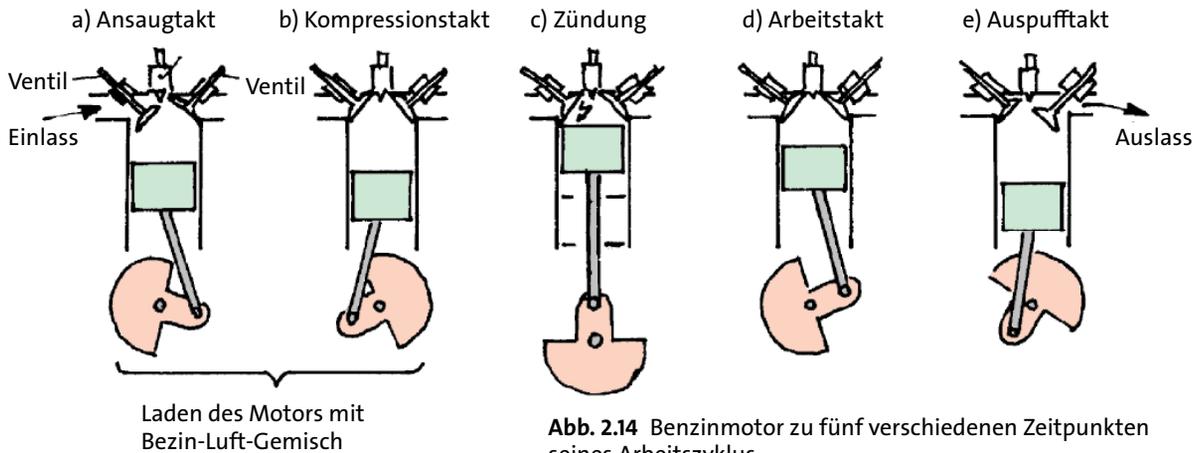


Abb. 2.14 Benzinmotor zu fünf verschiedenen Zeitpunkten seines Arbeitszyklus

Man muss also als Erstes den Zylinder mit dem brennbaren Benzin-Luft-Gemisch füllen, und zwar so, dass der Kolben in den Zylinder hineingedrückt ist. Dies geschieht dadurch, dass man den Motor zunächst eine Umdrehung lang als Pumpe arbeiten lässt.

Man bezeichnet jede halbe Umdrehung der Pleuellwelle als einen Takt. Das Laden des Motors, das Pumpen, dauert also zwei Takte lang: Während des *Ansaugtaktes* wird Benzin-Luft-Gemisch in den Zylinder hineingesaugt, Abb. 2.14, Teilbild (a). Im *Kompressionstakt* wird es zusammengedrückt, Teilbild (b). Der Pleuellbogen befindet sich nun im oberen Totpunkt, und der Zylinder ist bereit zur Arbeit, Teilbild (c). Mithilfe eines elektrischen Funkens, den die Zündkerze erzeugt, wird das Benzin-Luft-Gemisch entzündet. Es verbrennt praktisch momentan. Bei der Verbrennung wird Entropie erzeugt, Temperatur und Druck steigen stark an. Das heiße Gas drückt nun den Pleuellbogen nach unten. Dabei nehmen Temperatur und Druck ab. Dieser Takt ist der *Arbeitstakt*, Teilbild (d). Danach, beim Auspufftakt, werden die Abgase, zusammen mit ihrer Entropie, zum Auspuff hinaus gedrückt, Teilbild (e).

Ein solcher Einzylindermotor arbeitet, wie man sieht, nur ein Viertel der Zeit, nämlich während des Arbeitstaktes. Die restlichen drei Takte läuft er vom Schwung weiter. Ein Benzinmotor läuft „runder“, wenn er mehrere Zylinder hat, die sich mit der Arbeit abwechseln. Die meisten Automotoren haben vier Zylinder. Wenn ein solcher Motor läuft, hat in jedem Augenblick einer der Zylinder seinen Arbeitstakt.

Zu einem Benzinmotor gehören noch eine Reihe Hilfsgeräte:

- der Vergaser; hier wird das Benzin verdampft und mit Luft gemischt;
- die Benzinpumpe; sie befördert das Benzin vom Tank zum Vergaser;

- Zündspule und Unterbrecher; sie erzeugen die hohe elektrische Spannung für den Zündfunken;
- der Zündverteiler; er legt die Hochspannung an die jeweils richtige Zündkerze.

Aufgaben

1. Stell dir vor, die „Arbeitssubstanz“ in dem Wärmemotor von Abb. 2.11 wäre nicht ein Gas, sondern eine Flüssigkeit. Würde der Motor funktionieren? Begründung!
2. Ein Dieselmotor ist ähnlich gebaut wie ein Benzinmotor. Im Ansaugtakt wird der Zylinder allerdings nur mit Luft gefüllt. Sie wird im Kompressionstakt auf etwa 30 bar verdichtet. (Beim Benzinmotor nur etwa 8 bar.) Im oberen Totpunkt wird der Dieseltreibstoff eingespritzt. Die Temperatur der Luft ist so hoch, dass sich der Treibstoff entzündet. Es folgen Arbeits- und Auspufftakt wie beim Benzinmotor. Berechne die Temperatur der komprimierten Luft.
3. Statt die Dampfzufuhr zum Zylinder einer Pleuellmaschine zu schließen, nachdem sich der Pleuellbogen ein kleines Stück nach rechts bewegt hat, könnte man sie auch offen lassen, bis der Pleuellbogen ganz rechts angekommen ist. Die Maschine würde dann mehr Energie abgeben. Bei Lokomotiven war das tatsächlich möglich. Man benutzte diese Betriebsart zum Anfahren und zum Bergauffahren. Welchen Nachteil hat sie?

2.5 Warum die Luft über der Erdoberfläche nach oben hin kälter wird

Auf einem hohen Berg ist es kälter als im Tal. Je höher man geht, desto niedriger wird die Temperatur. Je hundert Meter Höhenzunahme sinkt sie um etwa $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Im Flugzeug wird auf den Bildschirmen der eindrucksvoll niedrige Wert der Außentemperatur an-

gezeigt. Bei einem Flugzeug, das in 10000 m Höhe fliegt, sind es etwa $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Wie lassen sich diese tiefen Temperaturen erklären? Sollte sich der Temperaturunterschied zwischen oben und unten nicht ausgleichen? Die Entropie strömt doch, wie wir wissen, von Stellen höherer zu Stellen niedrigerer Temperatur. Nun gibt es dabei aber noch ein Hindernis. Die Entropie strömt nur, wenn der Wärmewiderstand nicht zu groß ist. Und Luft ist bekanntlich ein sehr gutes Isolationsmaterial. Einige Millimeter Luft zwischen den Scheiben eines doppelt verglasten Fensters sind schon sehr wirksam. Zwischen oberem und unterem Teil der Erdatmosphäre haben wir aber eine kilometerdicke Luftschicht. Ein Temperaturengleich durch Wärmeleitung ist daher praktisch unmöglich.

Wie kommt nun der Temperaturunterschied überhaupt zustande? Wir müssen unsere Kenntnisse der thermischen Eigenschaften der Gase bemühen. Die Luft der Erdatmosphäre ist in ständiger Bewegung. Wodurch, das werden wir im nächsten Abschnitt sehen. Stellen wir uns im Augenblick einfach vor, jemand rühre die Luft ständig um.

Wir betrachten eine bestimmte Luftportion, die sich gerade nach unten bewegt. Da der Druck nach unten hin zunimmt, zieht sie sich zusammen. Weil nun der Entropieinhalt der Luftportion konstant bleibt, muss ihre Temperatur nach Zeile (4) in Tab. 2.1 zunehmen.

Mit einer anderen Luftportion, einer, die sich gerade nach oben bewegt, passiert gerade das Umgekehrte: Ihre Temperatur nimmt ab.

Ein bestimmtes Luftpaket, mit einem bestimmten Entropieinhalt ändert also seine Temperatur, wenn man es hinauf und hinunter bewegt. Weiter oben ist es kälter, weiter unten wärmer. Zu jeder Höhe gehört eine bestimmte Temperatur.

Aufgabe

1. Luft von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt aus Meereshöhe auf in eine Höhe, wo der Druck nur noch 800 Hektopascal beträgt. Wie ist dort ihre Temperatur?

2.6 Thermische Konvektion

Warme Luft steigt nach oben, wie jeder weiß. Aber warum? Die Erklärung fällt uns leicht, nachdem wir Experten auf dem Gebiet der thermischen Eigenschaften von Gasen geworden sind. Wir betrachten den Heizkörper einer Zentralheizung. Die Luft in der Nähe des

Heizkörpers wird erhitzt, sie dehnt sich aus (siehe Abschnitt 2.1). Dadurch wird ihre Dichte geringer als die der umgebenden, nicht erwärmten Luft. Die erwärmte Luft steigt daher nach oben. Damit ist das Wesentliche geklärt.

Nun passiert aber mit unserer Luft, nachdem sie nach oben gestiegen ist, noch mehr: Sie gibt nach und nach ihre Entropie an die kältere Umgebungsluft und an die Gegenstände im Zimmer ab und kühlt sich dabei wieder ab. Ihre Dichte nimmt daher wieder zu, und sie wird von der frisch aufgeheizten, aufsteigenden Luft verdrängt: Sie strömt wieder nach unten, und ersetzt dort die warme, aufsteigende Luft. Kurz: Es entsteht ein Kreislauf, Abb. 2.15. Einen solchen ständigen Strömungsvorgang nennt man *thermische Konvektion*.

Die thermische Konvektion ist verantwortlich für viele Entropietransporte in Natur und Technik. Ein Beispiel dafür hatten wir gerade besprochen: Die thermische Konvektion sorgt dafür, dass die Entropie, die die Heizkörper abgeben, im ganzen Zimmer verteilt wird.

Auch bei der Entstehung des Windes spielt die thermische Konvektion eine wichtige Rolle. Manche Windsysteme kommen zwar auf sehr komplizierte Art zustande. In anderen Fällen liegt aber ganz einfach eine thermische Konvektion vor.

Ein Beispiel ist der *Seewind*. Es ist der Wind, der an der Küste tagsüber vom Meer zum Land weht. Durch die Sonnenstrahlung erhöht sich die Temperatur der Erde auf dem Land stark, die des Wassers nur sehr wenig (denn die Entropie verteilt sich beim Wasser in einer viel größeren Tiefe). Die Luft über dem Land dehnt sich daher aus, vermindert ihre Dichte und steigt auf, Abb. 2.16. Vom Meer, über dem sich die Luft weniger ausdehnt, strömt Luft in Richtung Land. In

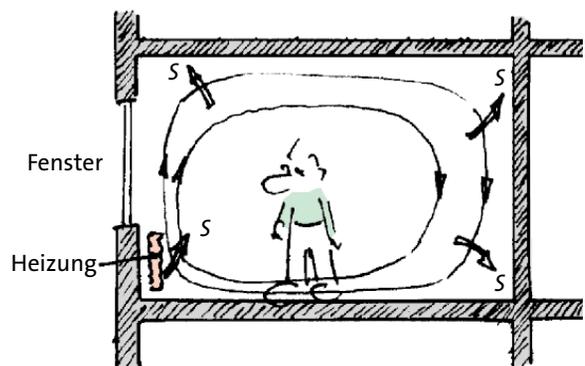


Abb. 2.15 Thermische Konvektionsströmung in einem geheizten Zimmer

2.7 Irreversible Prozesse mit Gasen

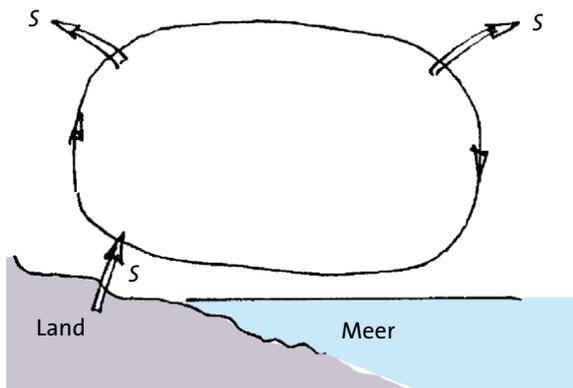


Abb. 2.16 Das Land wird durch die Sonne stark aufgeheizt, das Meer nur schwach. Es entsteht eine Konvektionsströmung.

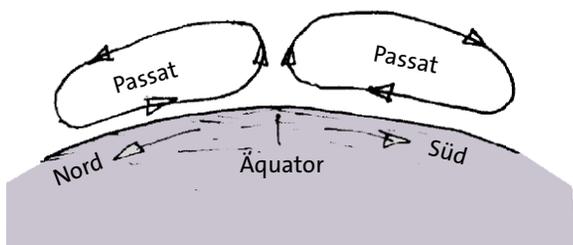


Abb. 2.17 Zur Entstehung der Passatwinde

einigen Hundert Meter Höhe strömt die Luft vom Land zurück zum Meer, um über dem Meer wieder abzusinken. Die von der Sonne aufgeheizte Erdoberfläche entspricht dem Heizkörper im Fall der Konvektionsströmung in unserem vorigen Beispiel.

Temperaturunterschiede, die zu unterschiedlichem Aufheizen der Luft führen, bestehen nicht nur zwischen Land und Meer, sondern auch an vielen anderen Stellen der Erdoberfläche. Immer wenn die Erde an einer Stelle wärmer ist als in der Umgebung, entsteht ein Aufwind, wo sie kälter ist, ein Abwind.

Die Aufwinde, die an den warmen Orten entstehen (die sogenannten Thermiken), werden oft von Vögeln und Segelfliegern zum Aufsteigen genutzt.

Auch die Passatwinde sind ein Beispiel einer thermischen Konvektionsströmung, Abb. 2.17. In der Äquatorgegend wird die Luft stark aufgeheizt. Sie steigt nach oben, strömt in der Höhe nach Süden und nach Norden, d.h. in Gebiete, wo es kälter ist. In der Gegend des 30. Breitengrades (nördlich und südlich) sinkt sie wieder ab und strömt dann unten zurück zum Äquator. Diese Rückströmung in Richtung Äquator ist der Passatwind.

Wir wollen die thermische Konvektion noch unter einem anderen Gesichtspunkt betrachten. Luft nimmt

in niedriger Höhe Entropie auf, und sie steigt nach oben. Nun nimmt die Temperatur der Luft nach oben hin ab, weil sich die Dichte der Luft vermindert. Sie gibt dann nach und nach Entropie ab, da sie ja nach wie vor eine höhere Temperatur hat als ihre jeweilige Umgebung. Die Entropie gibt sie nun aber auf einer niedrigeren Temperatur ab als der, bei der sie sie aufgenommen hatte.

Mit der Luft passiert demnach dasselbe wie mit dem Arbeitsgas in einem Wärmemotor: Aufnahme von Entropie auf hoher Temperatur, Abgabe auf niedriger. Man kann daher jede thermische Konvektionsströmung auch als Wärmemotor auffassen. Dabei wird keine Welle in Drehung versetzt, sondern es wird Luft bewegt.

Schließlich holt man die Energie oft auch noch aus der bewegten Luft heraus: in Windrädern, Windturbinen und mit Segelschiffen. Aus der Konvektionsströmung in einem Zimmer kann man Energie zum Beispiel mit einer Weihnachtsmühle herausholen.

Aufgaben

1. Flüssigkeiten dehnen sich bei Entropiezufuhr nur sehr wenig aus. Die geringe Ausdehnung reicht aber aus, thermische Konvektionsströmungen in Gang zu setzen. Nenne ein Beispiel. An welcher Stelle wird der Flüssigkeit die Entropie zugeführt, an welcher Stelle wird sie ihr entnommen?
2. Warum geht die Flamme einer Kerze nach oben und nicht nach unten?

2.7 Irreversible Prozesse mit Gasen

Wenn man feststellt, dass irgendein Vorgang nur in einer Richtung abläuft, aber nie in der umgekehrten, so kann man schließen, dass bei dem Vorgang Entropie erzeugt wird. Die Umkehrung des Vorgangs würde ja bedeuten, dass Entropie vernichtet wird – und das gibt es nicht in der Welt.

Expansion ins Vakuum

Abb. 2.18 zeigt einen solchen Prozess: Der Behälter besteht aus zwei Abteilungen. Zunächst befindet sich Luft (oder ein anderes Gas) nur in der linken Abteilung, die rechte wurde leer gepumpt. Nun wird die Trennwand herausgezogen. Die Luft verteilt sich sofort auf beide Abteilungen. Kein Zweifel – dieser Vorgang ist nicht umkehrbar. Wenn wir die Trennwand wieder hineinschieben, wird uns die Luft nicht den

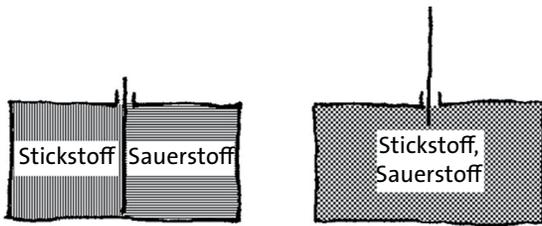


Abb. 2.19 Der Prozess ist nicht umkehrbar. Beim Mischen von Gasen entsteht Entropie.

Gefallen tun, sich wieder in die linke Abteilung zurückzuziehen.

Das Experiment sieht etwas weltfremd aus, ist aber im Wesentlichen nichts anderes, als ein Fahrradreifen, der seine Luft verliert. Der Reifen wird sich auch nicht von selbst wieder aufpumpen.

Bei der „Expansion ins Vakuum“ bei dem Experiment von Abb. 2.18 muss also Entropie erzeugt worden sein. Und diese zusätzliche Entropie muss in der Luft stecken.

Bei der Expansion eines Gases ins Vakuum entsteht Entropie.

Eine interessante Frage ist nun naheliegend: Wird die Luft bei der Expansion wärmer oder kälter. Hier Argumente für das eine und das andere:

1. Es ist Entropie erzeugt worden. Wenn man einem Gas Entropie zuführt, nimmt die Temperatur zu.
2. Wir hatten früher gesehen, dass die Temperatur eines Gases abnimmt, wenn sich das Gas ausdehnt, – vorausgesetzt allerdings, wir lassen die Entropie konstant.

In unserem Fall sind nun beide Effekte wirksam. Der eine versucht, die Temperatur zu erhöhen, der andere versucht, die Temperatur zu vermindern. Welcher von beiden gewinnt, kann man nicht leicht voraussagen. Was tatsächlich passiert, kann man entweder berechnen, oder durch ein Experiment feststellen. Nun ist allerdings die Rechnung etwas umständlich und das Experiment sehr aufwendig. Wir geben das Ergebnis deshalb nur an:

Bei der Expansion ins Vakuum ändert sich die Temperatur eines Gases nicht.

Die beiden Effekte heben sich in ihrer Wirkung also gerade auf. Man kann das als einen Zufall betrachten. Es gibt Gase, die die Gasgleichung nicht genau, sondern nur näherungsweise befolgen. Für diese Gase gilt auch nicht, dass die Temperatur bei einer Expansion ins Vakuum konstant bleibt.

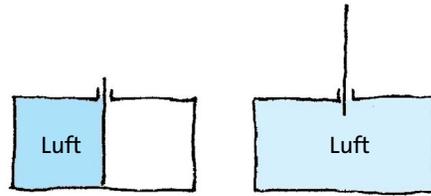


Abb. 2.18 Der Prozess ist nicht umkehrbar. Bei der Expansion ins Vakuum entsteht Entropie.

Das Mischen von Gasen

In dem Behälter mit den zwei Abteilungen befinden sich nun zwei verschiedene Gase, links Stickstoff, rechts Sauerstoff, Abb. 2.19.

Wir nehmen der Einfachheit halber an, Druck und Temperatur seien rechts und links gleich. Wir ziehen nun die Trennwand heraus – die Gase vermischen sich. Wieder ist der Prozess nichtumkehrbar, denn wenn wir die Wand wieder hineinschieben, werden sich die Gase keineswegs wieder entmischen. Beim Mischen der Gase muss daher Entropie erzeugt worden sein, und diese muss in dem Gasgemisch stecken. Was die Entropiebilanz betrifft, verhält sich jedes der beiden Gase so als wäre das andere gar nicht vorhanden: Jedes Gas einzeln macht eine Expansion ins Vakuum, und dabei entsteht Entropie. Die beim Mischen entstehende Entropiemenge ist gleich der Summe aus diesen beiden Einzelentropien.

Beim Mischen von Gasen entsteht Entropie.

Aufgaben

1. Die Expansion ins Vakuum entspricht einer der Zeilen in Tabelle 2.1. Welcher?
2. Man kann den Prozess der Expansion ins Vakuum etwas übersichtlicher gestalten, indem man nicht die ganze Wand herauszieht, sondern eine kleine Öffnung mit einem Strömungswiderstand in die Wand einbaut. Was macht die Temperatur des Gases in der linken Abteilung, was macht die in der rechten Abteilung? Welche Temperatur ergibt sich, wenn sich nach und nach zwischen links und rechts thermisches Gleichgewicht einstellt?
3. Ein Problem, das lange die Gemüter vieler berühmter Forscher bewegt hat. Wir mischen nicht zwei ganz verschiedene Gase, wie Stickstoff und Sauerstoff, sondern zwei sehr ähnliche, etwa links ein Stickstoffisotop und rechts ein anderes. Beim Mischen entsteht dieselbe Menge Entropie, wie wenn die Gase sehr verschieden wären. Wir machen nun die Gase immer ähnlicher und ähnlicher, bis sie sich schließlich gar nicht mehr unterscheiden. Die erzeugte Entropiemenge müsste konstant bleiben. Wir wissen aber, dass gar keine Entropie erzeugt wird, wenn die Gase rechts und links gleich sind. Das Problem ist inzwischen längst gelöst. Was meinst du dazu?

3 MENGENARTIGE GRÖSSEN

Du hast im Laufe der Zeit verschiedene Teilgebiete der Physik kennengelernt: Mechanik, Elektrizitätslehre, Wärmelehre, vielleicht auch etwas Optik, Atomphysik oder Kernphysik.

Du hast dabei so viele Einzelheiten kennengelernt, dass es an der Zeit ist, etwas Ordnung zu schaffen.

Was folgt, gehört zu keinem dieser Gebiete im Besonderen. Es gehört vielmehr zu allen. Um uns einen Überblick zu verschaffen, werden wir zwischen den verschiedensten physikalischen Themen hin- und herspringen. Wir beginnen damit, etwas Ordnung zu bringen in die vielen physikalischen Größen, die uns bisher begegnet sind.



Abb. 3.1 Wie viel Entropie befindet sich in diesem Raumbereich?

3.1 Mengenartige Größen

Jemand sagt dir, er habe einen Entropiewert gemessen und gefunden:

$$S = 50\,000 \text{ Ct.}$$

Wenn dich die Sache überhaupt interessiert, wirst du vielleicht nachfragen: Was für eine Entropie meinst du denn, wo hast du sie gemessen? Die Antwort könnte lauten: in diesem Zimmer, in diesem Wasserbehälter oder in diesem Körper, Abb. 3.1.

Worauf es uns ankommt, ist die Tatsache, dass sich ein Entropiewert in jedem Fall auf ein ausgedehntes Gebilde bezieht, auf einen *Raumbereich*: den Raumbereich des Zimmers, des Wasserbehälters oder der Körpers.

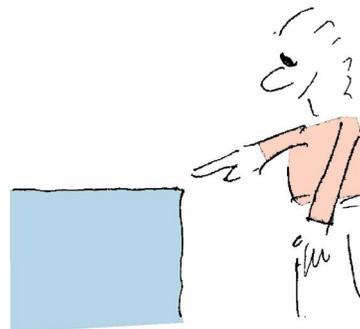


Abb. 3.2 Wie hoch ist die Temperatur an dieser Stelle?

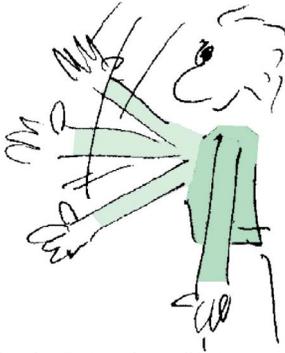


Abb. 3.3 Wie viel Entropie strömt durch diese Fläche?

Werte beziehen sich auf	
Punkt	Temperatur Geschwindigkeit elektrisches Potenzial Druck Dichte
Fläche	Entropiestromstärke Impulsstromstärke elektrische Stromstärke Energiestromstärke
Raubereich	Entropie Impuls elektrische Ladung Masse Energie

Tab. 3.1

Diese Feststellung ist deshalb bemerkenswert, weil sie durchaus nicht für alle physikalischen Größen zutrifft.

Betrachten wir eine andere Situation: Jemand sagt, er habe eine Temperatur gemessen und gefunden:

$$\vartheta = 17,42 \text{ }^\circ\text{C}$$

Wenn du wieder fragst „Wo denn?“, so könnte die Antwort lauten: „An dieser Stelle des Zimmers“, oder an der rechten oberen Ecke des Heizkörpers, Abb. 3.2.

Ein Temperaturwert bezieht sich also nicht auf einen Raumbereich, sondern auf einen *Punkt*.

Schließlich eine dritte Möglichkeit: Jemand hat eine Entropiestromstärke gemessen und

$$I_S = 12 \text{ Ct/s.}$$

gefunden. Auf was für ein geometrisches Gebilde bezieht sich dieser Wert? Auf die *Fläche*, durch die der Entropiestrom hindurchgeflossen ist, Abb. 3.3.

$$I_S = \frac{S}{t}$$

$$\vec{F} = \frac{\vec{p}}{t}$$

$$I = \frac{Q}{t}$$

$$I_m = \frac{m}{t}$$

$$P = \frac{E}{t}$$

Tab. 3.2

Wir haben damit ein Einteilungsverfahren für physikalische Größen gefunden. Die meisten Größen beziehen sich nämlich auf einen Punkt, eine Fläche oder einen Raumbereich.

Bevor du weiterliest: Versuche, möglichst viele der dir bekannten Größen zuzuordnen. Du kannst dann dein Ergebnis mit Tabelle 3.1 am Ende der Seite vergleichen.

Außer diesen drei Sorten physikalischer Größen gibt es allerdings noch andere, die nicht in das Schema passen, siehe Aufgabe 2.

Uns interessieren im Augenblick besonders diejenigen Größen, die sich auf einen Raumbereich beziehen: Entropie, Impuls, elektrische Ladung, Masse und Energie. Denn sie haben die schöne Eigenschaft, dass man mit ihnen umgehen darf wie mit einem Stoff. Das haben wir bisher auch immer gemacht, ohne es besonders zu betonen. Wegen dieser Eigenschaft geben wir diesen Größen einen besonderen Namen: Wir nennen sie *mengentartige Größen*.

Wir können von ihnen sagen, sie seien in einem Gebiet (einem Körper, einem Behälter) enthalten. Sie können von einer Stelle zu einer anderen gelangen: Sie können *fließen* oder *strömen*. Daher gehört auch zu jeder von ihnen eine Stromstärke. In jedem Fall gilt der Zusammenhang

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{mengentartige Größe}}{\text{Zeitdauer}}$$

In Tabelle 3.2 sind diese Gleichungen aufgelistet für die Entropie S , den Impuls \vec{p} , die elektrische Ladung Q , die Masse m und die Energie E . Bis auf die Massenstromstärke I_m waren uns alle Stromstärken der Tabelle früher schon begegnet.

Es gibt noch eine Größe, deren Wert sich auf einen Raumbereich bezieht, die wir aber nicht zu den men-

3.2 Der Antrieb von Strömen

genartigen zählen wollen: das Volumen. Zum Volumen gibt es keinen Strom, und es hat sicher auch keinen Sinn zu sagen, das Volumen sei in einem Körper enthalten.

Die Werte der physikalischen Größen Energie, Masse, Impuls, elektrische Ladung und Entropie beziehen sich auf einen Raumbereich. Wir nennen diese Größen mengenartige Größen.

Aufgaben

1. Es gibt Größen, deren Werte sich auf zwei Punkte beziehen. Welche?
2. Nenne Größen, die nicht in das Schema von Tabelle 3.1 passen.

3.2 Der Antrieb von Strömen

Auch im Folgenden wollen wir Dinge zusammenhängen, die wir in ganz unterschiedlichen Zusammenhängen angetroffen hatten.

Zu jeder mengenartigen Größe gibt es eine Strömung und eine entsprechende Stromstärke. Die Strömung wird im Allgemeinen behindert: Es gibt eine Art *Reibung*, einen *Widerstand*. Wenn etwas strömen soll, muss daher ein Antrieb vorhanden sein. Uns waren bisher drei Beispiele dafür geeignet.

1. Elektrische Ladung fließt durch einen nicht perfekten elektrischen Leiter. Der Strom wird durch den Widerstand des Leiters behindert. Damit durch den „Widerstand“ von Abb. 3.4 elektrische Ladung fließt, muss ein Antrieb vorhanden sein: eine elektrische Potenzialdifferenz. Man erzeugt sie mithilfe einer Batterie oder einer anderen „Elektrizitätspumpe“.

2. Entropie fließt durch die Hauswand nach draußen. Die Hauswand stellt für den Entropiestrom einen Widerstand dar. Die Entropie fließt, weil ein Antrieb da ist: eine Temperaturdifferenz. Im Innern des Hau-

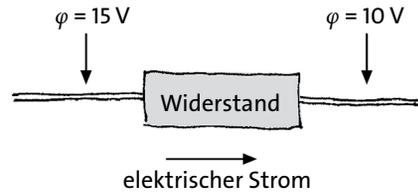


Abb. 3.4 Damit die elektrische Ladung durch den Widerstand fließt, muss ein Antrieb da sein: eine elektrische Potenzialdifferenz.

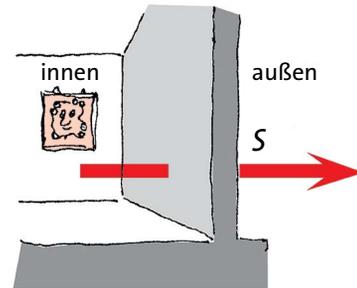


Abb. 3.5 Die Entropie fließt durch den Wärmewiderstand (die Hauswand) weil ein Antrieb vorhanden ist: eine Temperaturdifferenz.

ses ist die Temperatur höher als draußen, Abb. 3.5. Eine Temperaturdifferenz kann man im Prinzip auf zwei Arten erzeugen:

- Indem man Entropie erzeugt. Dort wo sie erzeugt wird, erhöht sich die Temperatur.
- Mithilfe einer Wärmepumpe.

3. Zwischen zwei Körpern, die aneinander reiben, fließt ein Impulsstrom. Reibung bedeutet, dass der Impulsstrom einen Widerstand zu überwinden hat. Der Impuls fließt nur dann vom einen Körper zum anderen, wenn sich die Körper mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen, Abb. 3.6. Für den Impuls-

mengenartige Größe	Entropie S	Impuls \vec{p}	elektrische Ladung Q
Stromstärke	Entropiestromstärke I_S	Impulsstromstärke (Kraft) \vec{F}	elektrische Stromstärke I
Widerstand	Wärmewiderstand	Reibung, Impuls-widerstand	elektrischer Widerstand R
Antriebsgröße	Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$	Geschwindigkeitsdifferenz $\vec{v}_2 - \vec{v}_1$	elektrische Potenzialdifferenz $\varphi_2 - \varphi_1$
„Pumpe“	Wärmepumpe	Motoren	Batterie, Generator, Solarzelle ...

Tab. 3.3

strom stellt also die Geschwindigkeitsdifferenz den Antrieb dar. Man erzeugt die Geschwindigkeitsdifferenz zum Beispiel mithilfe eines Motors.

Diese Feststellungen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Wir hatten im vorigen Abschnitt fünf mengenartige Größen zusammengetragen. Außer elektrischer Ladung, Entropie und Impuls waren es noch die Masse und die Energie. Gelten für die Masse und die Energie auch solche Regeln?

Diese Frage wird uns in den nächsten Abschnitten beschäftigen. Wir wollen die Antwort schon vorwegnehmen. Für die Energie heißt sie „nein“, für die Masse „ja“.

3.3 Energieströme

Wir hatten früher die drei mengenartigen Größen Entropie, Impuls und elektrische Ladung als Energieträger bezeichnet. Der Grund dafür war, dass der Strom jeder der drei Größen auf dieselbe Art mit dem Energiestrom verknüpft ist. Es gelten nämlich die drei untereinander ähnlichen Formeln:

$$P = T \cdot I_S$$

$$P = \vec{v} \cdot \vec{F}$$

$$P = \varphi \cdot I$$

Die Formeln sagen uns:

- Wenn ein Entropiestrom fließt, fließt auch ein Energiestrom.
- Wenn ein Impulsstrom fließt, fließt auch ein Energiestrom.
- Wenn ein elektrischer Strom fließt, fließt auch ein Energiestrom.

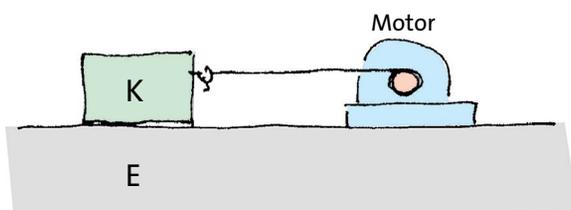


Abb. 3.6 Reibung zwischen Körper K und Erde E bedeutet, dass sich zwischen K und E ein Impuls widerstand befindet. Durch diesen Widerstand fließt ein Impulsstrom, weil ein Antrieb vorhanden ist: eine Geschwindigkeitsdifferenz.

Oft fließt die Energieträgergröße in einem geschlossenen Stromkreis. Dann haben wir eine Hin- und eine Rückleitung, und der Nettoenergietransport wird:

$$P = (T_2 - T_1) \cdot I_S \quad (3.1a)$$

$$P = (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \vec{F} \quad (3.1b)$$

$$P = (\varphi_2 - \varphi_1) \cdot I \quad (3.1c)$$

Wir sehen hier, dass man für einen Energiestrom keine eigene Antriebsgröße braucht. Die Energie fließt immer, sobald eine der anderen mengenartigen Größen fließt. Sie wird immer von einer der anderen mengenartigen Größen mitgenommen. Darum hatten wir diese Größen auch Energieträger genannt.

Aufgabe

1. Nenne konkrete Beispiele für Energietransporte, die durch die Gleichungen 1a, 1b und 1c beschrieben werden.

3.4 Masse und Schwerepotenzial

Wir betrachten das Wasserrad einer Wassermühle, Abb. 3.7. (Die Turbine eines modernen Flusskraftwerks hätte uns auch als Beispiel dienen können. Die Abbildung eines solchen Kraftwerks wäre aber nicht so durchsichtig wie die einer Wassermühle.)

Hier unser Problem: Wie viel Energie bekommt man vom Wasser? Wir verfolgen eine Wasserportion der Masse m auf ihrem Weg über das Wasserrad. Sie gibt auf diesem Weg aus der Höhe h_2 auf die Höhe h_1 den Energiebetrag

$$E = m \cdot g \cdot (h_2 - h_1) \quad (3.2)$$

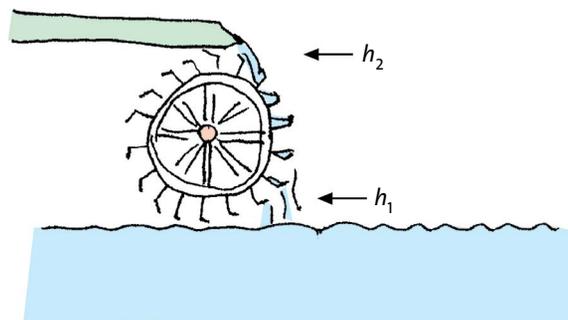


Abb. 3.7 Wasserrad. Während das Wasser aus der Höhe h_2 auf die Höhe h_1 hinuntergeht, gibt es Energie ans Wasserrad ab.

3.4 Masse und Schwerepotenzial

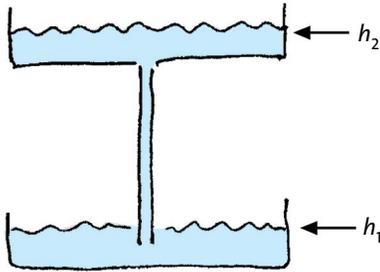


Abb. 3.8 Das Wasser fließt von der Höhe h_2 auf die Höhe h_1 . Antrieb ist die Differenz des Schwerepotenzials.

an das Wasserrad ab. Über das Rad läuft nun aber nicht nur diese Portion, sondern es fließt ein ständiger Wasserstrom, und mit diesem ein ständiger Massenstrom der Stromstärke

$$I_m = \frac{m}{t} \quad (3.3)$$

Und das Wasserrad bekommt nicht einmalig eine Energieportion, sondern es bekommt einen ständigen Energiestrom der Stromstärke

$$P = \frac{E}{t} \quad (3.4)$$

Mit den Gleichungen (3.3) und (3.4) wird aus Gleichung (3.2):

$$P = g \cdot (h_2 - h_1) \cdot I_m \quad (3.5)$$

Schließlich noch eine Namensgebung: Wir nennen das Produkt aus g und h das Schwerepotenzial und kürzen es ab durch den griechischen Buchstaben ψ (sprich „psi“). Es ist also:

$$\psi = g \cdot h \quad (3.6)$$

Damit wird aus Gleichung (3.5)

$$P = (\psi_2 - \psi_1) \cdot I_m.$$

Das ist wieder eine Gleichung von der Art der Gleichungen (1a) bis (1c) im vorigen Abschnitt.

Wir vergleichen sie mit

$$P = (T_2 - T_1) \cdot I_S$$

Hier war die Differenz $T_2 - T_1$ ein Antrieb für den Entropiestrom, der durch einen Wärmewiderstand fließt.

Wenn unsere neu entdeckte Gleichung von derselben Art ist, so wäre zu erwarten, dass $\psi_2 - \psi_1$ einen Antrieb für einen Massenstrom darstellt. Ein Massenstrom braucht dann einen Antrieb, wenn er behindert wird, das heißt, wenn ihm die Leitung, durch die er fließt, einen Widerstand entgegensetzt. Eine solche Leitung ist das Rohr in Abb. 3.8. Offensichtlich fließt hier die Masse von oben nach unten. Fließt sie denn dabei vom hohen zum niedrigen Schwerepotenzial? Ja, denn das Schwerepotenzial ist oben größer als unten. Je größer die Höhendifferenz $h_2 - h_1$ ist, desto größer wird die Stromstärke.

Wozu steht aber in Gleichung (3.6) noch der Ortsfaktor g ? Wenn das Rohr von Abb. 3.8 auf dem Mond stünde, würde das Wasser langsamer fließen, der Antrieb wäre geringer.

Die Vorrichtung von Abb. 3.8 sieht etwas unsinnig aus. Tatsächlich ist sie aber im Wesentlichen dasselbe wie ein ganz normaler Fluss oder Bach. Auch ein Fluss fließt von hoch nach tief und wird dabei durch das Flussbett gebremst. Das Flussbett stellt den Widerstand dar.

Aufgaben

1. An der Staustufe Iffezheim am Rhein steht ein Wasserkraftwerk. Es fließen hier in normaler Jahreszeit etwa 900 m^3 Wasser pro Sekunde. Die Staustufe hat eine Höhe von 11 m. Wie viel MW liefert das Kraftwerk?
2. Im Gebirge sind die Höhenunterschiede, die man in einem Kraftwerk ausnützen kann, viel größer. Ein Flüschen mit $10 \text{ m}^3/\text{s}$ wird durch Rohre zu den 300 m tiefer liegenden Turbinen geleitet. Welchen Energiestrom gibt das Kraftwerk ab?

4 STOFFMENGE UND CHEMISCHES POTENZIAL

Eine mengenartige Größe haben wir im letzten Kapitel nicht erwähnt: die Stoffmenge. Sie ist das wichtigste Mengenmaß der Chemie. Das bedeutet allerdings nicht, dass sie in der Physik keine Rolle spielt. Auf jeden Fall stellt sich die Frage, wie sie in die Systematik der anderen mengenartigen Größen hineinpasst. Wir werden sehen, dass es sich mit der Stoffmenge ganz ähnlich verhält, wie mit Entropie, Impuls, elektrischer Ladung und Masse: Es gibt auch zur Stoffmenge eine Antriebsgröße. Sie heißt chemisches Potenzial, ihr Symbol ist μ .

4.1 Die Stoffmenge

Wie der Name sagt, misst die Größe Stoffmenge, Symbol n , die Menge eines Stoffs. Ihre Maßeinheit ist das Mol.

Eine Stoffportion von 1 mol enthält $6,022 \cdot 10^{23}$ kleinste Teilchen.

Es ist nicht immer leicht zu entscheiden, welches die kleinsten Teilchen eines Stoffes sind.

Oft sind die kleinsten Teilchen Moleküle. So enthält 1 mol Wasserstoffgas $6,022 \cdot 10^{23}$ H_2 -Moleküle. Bei manchen Stoffen sind die kleinsten Teilchen Atome, bei Heliumgas zum Beispiel. 1 mol Helium besteht aus $6,022 \cdot 10^{23}$ He-Atomen. Etwas komplizierter ist die Situation bei den meisten Feststoffen. So müsste man einen Kochsalzkristall eigentlich als ein einziges Riesemolekül betrachten. Der Kristall bestünde also aus einem einzigen kleinsten Teilchen. Hier ist es aber üblich, als kleinstes Teilchen ein einziges Na-Ion zusammen mit einem einzigen Cl-Ion zu bezeichnen. Eine solche „NaCl-Formeleinheit“ ist aber streng genommen gar kein Molekül. Wenn wir in Zukunft von 1 mol

Kochsalz sprechen, meinen wir aber immer $6,022 \cdot 10^{23}$ solcher NaCl-Formeleinheiten.

Statt zu sagen, ein Stoff bestehe aus kleinsten Teilchen, kann man auch sagen, es gebe für ihn eine kleinste Portion, und die Menge dieser Portion kann man in mol ausdrücken. Wir nennen die kleinstmögliche Stoffmenge die *Elementarmenge*. Es gilt:

$$\begin{aligned} 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen} &: 1 \text{ mol} \\ 1 \text{ Teilchen} &: \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} \text{ mol} \\ &= 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol} \end{aligned}$$

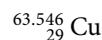
oder:

$$\text{Elementarmenge} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol.}$$

Du erinnerst dich, dass es auch für die elektrische Ladung eine kleinste Portion gibt, die *Elementarladung*:

$$\text{Elementarladung} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Wir haben zur Messung von Stoffmengenwerten nicht ein so einfaches Gerät wie zur Messung von Massenwerten. Um eine Stoffmenge zu bestimmen, muss man einen Umweg machen: Im Periodensystem der Elemente ist die Masse eines Mols jedes chemischen Grundstoffs aufgeführt. Die obere der beiden Zahlen vor dem Elementsymbol bedeutet die Masse pro Stoffmenge, d. h. den Quotienten aus Masse und Stoffmenge. Achtung: Dieser Wert ist nicht in kg/mol angegeben, sondern in g/mol. So steht zum Beispiel beim Kupfer:



Für Kupfer ist daher

$$m/n = 63,546 \text{ g/mol.}$$

4.2 Das chemische Potenzial

Das bedeutet, 1 mol Kupfer wiegt 63,546 g, oder in anderen Worten: Eine Stoffportion Kupfer, deren Stoffmenge 1 mol beträgt, hat eine Masse von 63,546 g.

Um die Masse eines Mols einer chemischen Verbindung zu bestimmen, zählt man die m/n -Werte der Grundstoffe, aus denen die Verbindung besteht, zusammen. Wenn in einem Molekül eine Atomsorte zweimal, dreimal etc. vorkommt, muss man die entsprechenden m/n -Werte zweimal, dreimal etc. zählen.

Beispiel

Welche Masse hat 1 mol Fe_2O_3 ?

Im Periodensystem steht bei Eisen



und bei Sauerstoff



Die Masse von 1 mol Fe_2O_3 ist daher

$$m = 2 \cdot 55,847 \text{ g} + 3 \cdot 15,999 \text{ g} \approx 159,7 \text{ g.}$$

Wie zu jeder anderen mengenartigen Größe, so gibt es auch zur Stoffmenge eine Stromstärke, die *Stoffstromstärke* I_n . Es ist

$$I_n = \frac{n}{t}.$$

Die Maßeinheit der Stoffstromstärke ist mol/s.

Aufgaben

1. Welche Masse hat 1 mol der folgenden Stoffe?
 H_2O (Wasser)
 O_2 (Sauerstoff)
 CO_2 (Kohlenstoffdioxid)
 Ag_2S (Silbersulfid)
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Bleinitrat)
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (Rohrzucker)
2. Wie viel mol Zucker enthalten 100 g Bonbons? (Bonbons bestehen zu praktisch 100 % aus Rohrzucker.)
3. Wie groß ist die Stoffmenge von 1 l Wasser?
4. Eine Gasflasche enthält 12 kg Propan (C_3H_8). Wie viel mol sind das?

4.2 Das chemische Potenzial

So wie eine Temperaturdifferenz einen Entropiestrom antreibt, oder eine elektrische Potenzialdifferenz einen

elektrischen Strom, so ist eine chemische Potenzialdifferenz ein Antrieb für einen Stoffmengenstrom. Wir wollen uns als Erstes ein Gefühl für die neue Größe beschaffen.

Wir betrachten zwei Orte A und B. Zwischen A und B soll es

- keine Temperaturdifferenz,
- keine elektrische Potenzialdifferenz,
- keine Geschwindigkeitsdifferenz und
- keine Schwerepotenzialdifferenz

geben. Alle diese Antriebe sind also null. Man könnte vermuten, dass darum auch keinerlei Strom von A nach B fließen kann. Wenn wir nun feststellen sollten, dass doch etwas von A nach B fließt, so bedeutet das, dass es einen Antrieb geben muss, der in unserer Aufzählung noch nicht vorkommt. Tatsächlich gibt es unzählige Situationen, in denen ein Strom fließt, obwohl die vier genannten Antriebe nicht vorhanden sind. Hier einige Beispiele.

Wenn man ein Stück Zwieback im Brotkasten zusammen mit frischem Brot aufbewahrt, so wird der Zwieback nach einiger Zeit weich und biegsam. Er nimmt vom Brot Wasser auf. Wasser hat sich vom Brot (A) zum Zwieback (B) bewegt.

Eine Apfelsine wird geschält. Nach kurzer Zeit riecht es im ganzen Zimmer nach Apfelsine. Die Aromastoffe haben sich „ausgebreitet“.

Die Aromastoffe aus frisch gemahlenem Kaffee entweichen, ebenso das Lösungsmittel des Klebstoffs oder das Wasser der Tinte kurz nach dem Schreiben.

In all diesen Fällen war der Antrieb für den Stofftransport eine Differenz des chemischen Potenzials.

Eine Differenz des chemischen Potenzials wirkt als Antrieb für einen Stoffmengenstrom.

4.3 Wovon das chemische Potenzial abhängt

Wenn wir voraussagen wollten, ob ein Stoffstrom fließt, müssten wir wissen, wovon das chemische Potenzial abhängt. Noch einmal zur Erinnerung: Beim Schwerepotenzial ψ war es einfach – solange der Ortsfaktor konstant ist, hängt ψ nur von der Höhe ab.

Wir müssen damit rechnen, dass es beim chemischen Potenzial komplizierter ist. Wir wollen versuchen, nur mit unserem gesunden Menschenverstand herauszufinden, wovon μ überhaupt abhängt. Erst später werden wir uns dann um die quantitativen Abhängigkeiten kümmern.

Abhängigkeit von der Konzentration

Eine Abhängigkeit liegt auf der Hand: Wir betrachten eine Schicht Farbe, die gerade am Trocknen ist, Abb. 4.1.

Das Lösungsmittel – nehmen wir an es sei Wasser – geht von unten nach oben, von A nach B. Der Fachausdruck für diesen Vorgang ist *Diffusion*. Man sagt das Wasser diffundiere von A nach B. Woher weiß das Wasser aber, in welche Richtung es diffundieren muss? Worin unterscheiden sich die Stellen A und B? In der Konzentration des Wassers. Unter der Konzentration *c* versteht man die Größe Stoffmenge *n* pro Volumen *V*:

$$c = \frac{n}{V}$$

Solange die Konzentration des Wassers bei A größer ist als bei B, diffundiert es von A nach B. Wir schließen also:

Das chemische Potenzial wächst mit zunehmender Konzentration.

Meist bemerkt man einen Diffusionsvorgang nur auf indirekte Art – irgendetwas trocknet langsam aus, irgendein Geruch breitet sich aus. Man kann aber einer Diffusion auch regelrecht zusehen. In Abb. 4.2 ist ein Experiment skizziert, das sich sehr leicht ausführen lässt.

Auf eine Glasplatte werden einige Tropfen Wasser gebracht, in das Wasser legt man ein kleines Kriställchen von Kaliumpermanganat, einem kräftig purpurfarbenem Salz. Auf das Ganze wird ein zweites Glasscheibchen gedrückt. Was passiert schaut man sich am besten in der Projektion an: Von dem Kristallkörnchen ausgehend diffundieren Permanganat-Ionen nach außen. Die zweite Glasplatte ist notwendig, um Konvektion, d.h. eine Strömung des Wassers zu verhindern.

Abhängigkeit vom Druck

Ebenso offensichtlich ist die Abhängigkeit vom Druck. Abb. 4.3 zeigt einen Ausschnitt aus einem Rohr, in dem Luft von links oben (A) nach rechts unten (B) strömt.

Alle vier im vorigen Abschnitt erwähnten Antriebe kommen nicht in Betracht. Früher hätten wir gesagt, dass der Druckunterschied der Antrieb ist. Diese Aussage ist sicher nicht falsch. Wir können aber auch so schließen:

1. Da ein Stoffstrom fließt, muss eine chemische Potenzialdifferenz vorliegen.
2. Das chemische Potenzial hängt vom Druck ab.

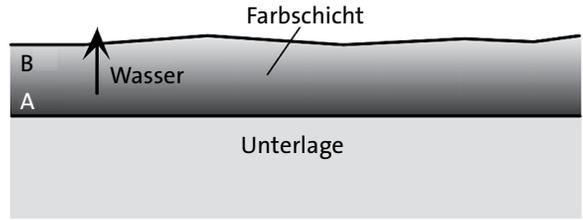


Abb. 4.1 Farbschicht, stark vergrößert. Das Lösungsmittel Wasser diffundiert von A nach B, solange die Wasserkonzentration bei A größer ist als bei B.

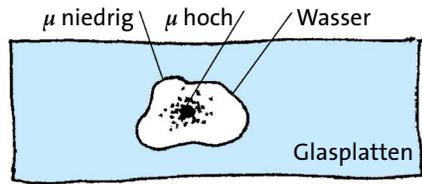


Abb. 4.2 Die Permanganat-Ionen diffundieren von dem $KMnO_4$ -Kristall weg nach außen.

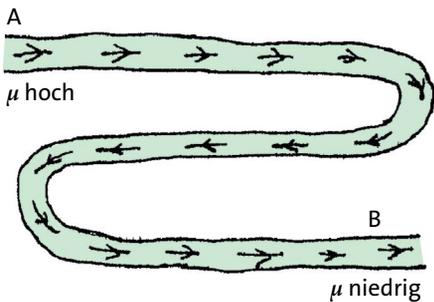


Abb. 4.3 Die Luft strömt von A (hoher Druck) nach B (niedriger Druck). Wir schließen, dass das chemische Potenzial mit wachsendem Druck zunimmt.

Wo der Druck höher ist, ist auch das chemische Potenzial höher. Im Grunde ist diese Feststellung nicht verschieden von der, dass das chemische Potenzial mit der Konzentration zunimmt. Denn aus der Gasgleichung folgt, dass die Konzentration n/V (bei fester Temperatur) proportional zum Druck ist:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

Das chemische Potenzial wächst mit zunehmendem Druck.

Im Augenblick sieht es noch so aus, als brauchten wir das chemische Potenzial im Grunde gar nicht. Man könnte doch einfach sagen, der Antrieb für einen Stoffstrom ist eine Konzentrationsdifferenz. Wir werden aber später sehen, dass es Situationen gibt, in de-

4.3 Wovon das chemische Potenzial abhängt

nen der Stoffstrom von der niedrigen zur hohen Konzentration fließt. Das heißt, die Konzentration kann nicht die richtige Antriebsgröße sein.

Abhängigkeit von der Natur des Stoffs

Beim Schwerepotenzial war es so: An einer Stelle ist das Potenzial hoch, an einer anderen niedrig – egal, welcher Stoff sich dort befindet: Wasser, Steine oder Luft. Anders beim chemischen Potenzial: An ein und derselben Stelle kann das chemische Potenzial eines Stoffs hoch, das eines anderen niedrig sein. So können zwei verschiedene Stoffe in entgegengesetzte Richtungen diffundieren, Abb. 4.4.

Wir schließen also:

Das chemische Potenzial hängt von der Natur des Stoffes ab.

Abhängigkeit vom Aggregatzustand des Stoffs

Auch diese Abhängigkeit hast du schon sehr, sehr oft beobachtet, auch wenn du noch nichts vom chemischen Potenzial wusstest. Das Wasser von der frisch gewischten Tafel verschwindet nach wenigen Minuten – es verdampft. Wir schließen, dass das chemische Potenzial im gasigen Zustand niedriger ist, als im flüssigen, Abb. 4.5. Es kann aber durchaus auch umgekehrt sein. Wenn die Konzentration des Wassers in der Luft hoch genug ist, kann das chemische Potenzial des Wasserdampfes höher werden als das des flüssigen Wassers. Die Folge: Der Wasserdampf kondensiert.

Wir haben hier ein Beispiel dafür, dass eine chemische Potenzialdifferenz den Stoffstrom von der niedrigen zur hohen Konzentration treibt.

Manchmal gefriert das flüssige Wasser, manchmal schmilzt Eis. Im ersten Fall ist das chemische Potenzial des flüssigen Wassers höher als das des festen, im zweiten Fall ist das chemische Potenzial des Eises höher als das des flüssigen Wassers. Das Wasser weicht also immer in den Aggregatzustand aus, in dem das chemische Potenzial den niedrigeren Wert hat. Außer dem festen, dem flüssigen und dem gasigen Aggregatzustand gibt es noch unzählige andere Phasen. So kommen feste Stoffe mit den verschiedensten Kristallstrukturen vor. Für jede dieser Phasen hat das chemische Potenzial einen anderen Wert.

Das chemische Potenzial hängt von der Phase ab.

Abhängigkeit von der stofflichen Umgebung

Diese Abhängigkeit ist nicht so offensichtlich, wie die bisher diskutierten. Es ist zweckmäßig zwei Fälle zu unterscheiden.

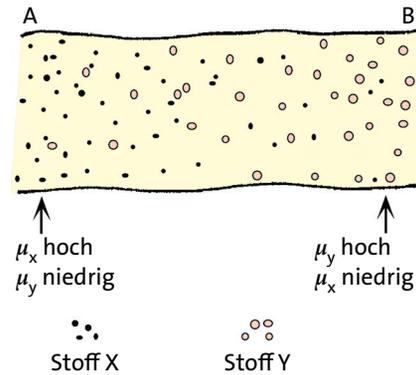


Abb. 4.4 Stoff X diffundiert von A nach B, Stoff Y von B nach A. Das chemische Potenzial hat für verschiedene Stoffe verschiedene Werte.



Abb. 4.5 Die Tafel trocknet: Das Wasser verdampft, weil sein chemisches Potenzial in der flüssigen Phase höher ist als in der gasigen.

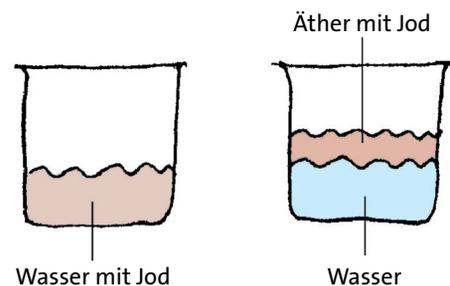


Abb. 4.6 (a) Durch das gelöste Jod ist das Wasser braun. (b) Das meiste Jod ist in den Äther gegangen, da dort sein chemisches Potenzial niedriger ist als im Wasser.

1. Abhängigkeit des chemischen Potenzials des Gelösten von der Natur des Lösungsmittels

Wir lösen etwas Jod in Wasser, Abb. 4.6. Die Lösung sieht braun aus. Wir schichten nun etwas Äther über das Wasser, rühren Wasser und Äther durcheinander

und warten. Der Äther sammelt sich wieder oberhalb der Wasseroberfläche. Das Wasser ist aber jetzt klar geworden und der Äther ist braun. Das Jod ist beim Umrühren vom Wasser in den Äther übergegangen. Wir schließen, dass das chemische Potenzial des Jods in der Umgebung „Äther“ niedriger ist als in der Umgebung „Wasser“.

Das chemische Potenzial hängt von der stofflichen Umgebung ab.

Diesen Effekt nützt man häufig aus. So kann man zum Trocknen von Luft Silica-Gel verwenden. Silica-Gel nimmt das Wasser aus der Luft auf, denn das chemische Potenzial des Wassers im Silica-Gel ist geringer als in der Luft.

2. Abhängigkeit des chemischen Potenzials des Lösungsmittels von der Konzentration des Gelösten

Ein Glasbehälter ist durch eine poröse Wand in zwei Abteilungen geteilt. Die Wand ist für Wasser durchlässig, nicht aber für Zuckermoleküle, da diese größer sind als die Poren, Abb. 4.7. Links von der Wand befindet sich reines Wasser, rechts Wasser mit gelöstem Zucker.

Man beobachtet, dass das Wasser durch die poröse Wand hindurchtritt, es strömt von links nach rechts. Der Antrieb für diesen Strom muss wieder eine chemische Potenzialdifferenz sein. Wir schließen, dass das chemische Potenzial des reinen Wassers höher ist als das chemische Potenzial des Wassers, in dem Zucker gelöst ist. Wir hatten schon gesehen, dass eine chemische Potenzialdifferenz einen Konzentrationsausgleich bewirkt. Dies ist, wie man sieht, auch hier der Fall. Nur strömt hier nicht das Gelöste, sondern das Lösungsmittel.

Die Potenzialdifferenz hängt hier nur davon ab, um wie viel sich die Konzentrationen des Gelösten rechts und links von der Wand unterscheiden. Sie hängt weder von der Natur des Lösungsmittels noch von der Natur des Gelösten ab.

Solche Wände, die einen Stoff durchlassen und einen anderen nicht, spielen in biologischen Systemen eine wichtige Rolle.

Da die poröse Wand einen hohen Widerstand für den Stoffstrom hat, läuft der Vorgang recht langsam ab. Das heißt aber nicht, dass er unwichtig wäre.

Abhängigkeit von der Temperatur

Schließlich sei noch erwähnt, dass das chemische Potenzial auch von der Temperatur abhängt. Die Untersuchung dieser Abhängigkeit ist aber komplizierter als

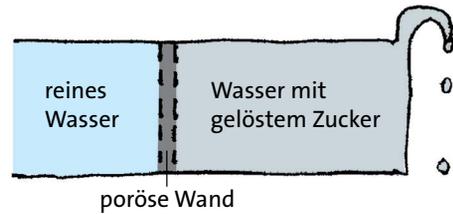


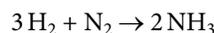
Abb. 4.7 Das reine Wasser (links) hat ein höheres chemisches Potenzial als das Wasser mit dem gelösten Zucker (rechts). Es strömt durch die poröse Wand nach rechts.

die der bisher betrachteten Abhängigkeiten, denn sobald man Temperaturdifferenzen zulässt, hat man außer dem chemischen immer noch einen thermischen Antrieb, und es ist nicht leicht, diese beiden Antriebe auseinanderzuhalten. Wir kommen später auf die Temperaturabhängigkeit von μ zurück.

Zum Schluss noch ein wichtiger Begriff, den wir später immer wieder brauchen werden: das *chemische Gleichgewicht*. Wir haben gesehen, dass ein Stoffmengenstrom von A nach B dadurch zustande kommt, dass das chemische Potenzial bei A höher ist als bei B. Falls das chemische Potenzial bei B höher ist als bei A, so resultiert ein Strom von B nach A. Sind die chemischen Potenziale bei A und B gleich, so fließt kein Strom und wir haben chemisches Gleichgewicht.

Chemische Reaktionen

Auch eine echte chemische Reaktion wird durch eine chemische Potenzialdifferenz angetrieben. Wir betrachten die Reaktion



Für jede der beiden Seiten der Reaktionsgleichung hat das chemische Potenzial einen bestimmten Wert. Da das chemische Potenzial von $3 \text{H}_2 + \text{N}_2$ größer ist als das von 2NH_3 , läuft die Reaktion von links nach rechts. Wäre das chemische Potenzial der rechten Seite höher, so lief die Reaktion nach links. Wenn linke und rechte Seite das gleiche Potenzial haben, läuft keine Reaktion, es herrscht chemisches Gleichgewicht. Wie man solche Reaktionen behandelt ist aber nicht unser Thema.

Wir kennen nun eine ganze Reihe von Vorgängen, bei denen das chemische Potenzial als Antrieb wirkt. Was aber noch fehlt, ist eine Vorstellung davon, wie man die Werte des chemischen Potenzials bestimmt. Auch kennen wir noch keine einzige Gleichung, in der das chemische Potenzial auftritt. Diesen Mängeln wird im Folgenden abgeholfen.

4.4 Die Stoffmenge als Energieträger

Eine Differenz des chemischen Potentials wirkt als Antrieb für Phasenwechsel und andere Stoffumwandlungen.

Aufgabe

1. Nenne Beispiele für Stoffströme, die durch eine Differenz des chemischen Potentials angetrieben werden.

4.4 Die Stoffmenge als Energieträger

Stoffe tragen Energie, und zwar unabhängig davon, ob sie sich im Schwerfeld bewegen, ob sie warm oder kalt sind, ob sie elektrisch geladen sind oder nicht. Ein Stoff trägt Energie, weil er der Stoff ist, der er ist. Das heißt verschiedene Stoffe tragen verschieden viel Energie. Als Maß für viel oder wenig Stoff hatten wir die Stoffmenge kennengelernt. Wir können daher sagen:

Die Stoffmenge ist ein Energieträger.

Nun kann ein Mol eines Stoffes mehr oder weniger Energie tragen. Energiestromstärke und Stoffstromstärke hängen daher über einen Proportionalitätsfaktor zusammen, der von Stoff zu Stoff verschieden ist und dessen Wert auch noch davon abhängt, in welchem Zustand sich der Stoff befindet. Dieser Proportionalitätsfaktor ist die Größe, mit der wir uns gerade beschäftigt haben – das chemische Potential. Es ist also:

$$P = \mu \cdot I_n$$

Also: Falls in einer Leitung ein Stoffstrom fließt, so fließt auch ein Energiestrom.

(Mit dem Stoffstrom ist im Allgemeinen auch noch ein Entropiestrom, manchmal auch ein elektrischer Ladungsstrom usw. verbunden. Dann kommen natürlich zum Energiestrom noch andere Beiträge hinzu.)

Falls es eine Hin- und eine Rückleitung gibt, gilt

$$P = (\mu_2 - \mu_1) \cdot I_n \quad (4.1)$$

wo μ_2 das chemische Potential in der Hinleitung und μ_1 das chemische Potential in der Rückleitung ist.

Wir hatten im vorangehenden Abschnitt das chemische Potential noch gar nicht definiert. Tatsächlich können wir Gleichung (4.1) als Definitionsgleichung des chemischen Potentials betrachten. Sie wird uns

auch dazu dienen, den Zusammenhang zwischen chemischem Potential und Druck zu berechnen.

Aus Gleichung (4.1) folgt die Maßeinheit des chemischen Potentials: Joule pro mol = J/mol. Wir benutzen hierfür eine Abkürzung: Gibbs (G). Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903) ist der Erfinder des chemischen Potentials. Wie beim elektrischen Potential können wir auch beim chemischen Potential den Nullpunkt beliebig festlegen. Dabei ist zu beachten, dass das chemische Potential davon abhängt, in welcher Phase sich der Stoff befindet.

Wir treffen die Festlegung:

$$\mu = 0 \text{ G} \quad \begin{array}{l} \text{für die stabilste Phase} \\ \text{bei } \vartheta = 25 \text{ °C und } p = 1 \text{ bar} \end{array}$$

Mit der stabilsten Phase ist diejenige Phase gemeint, bei der das chemische Potential am niedrigsten ist.

4.5 Der Zusammenhang zwischen chemischem Potential und Druck

Wir werden ihn uns besorgen, indem wir eine sogenannte Pressluftmaschine betrachten, Abb. 4.8 – eine

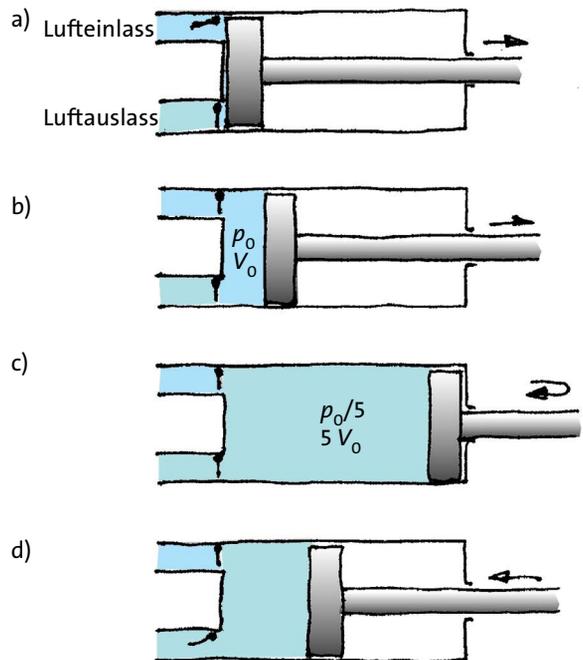


Abb. 4.8 Pressluftmaschine

Art Motor, mit dem man etwas antreiben kann. Eine Pressluftmaschine hat eine große Ähnlichkeit mit einer Kolbendampfmaschine. Statt eines Eingangs und eines Ausgangs für Wasserdampf hat sie einen Eingang und einen Ausgang für Luft. Am Eingang tritt Luft mit einem hohen Druck, sogenannte Pressluft, ein, und am Ausgang tritt die entspannte Luft, d. h. Luft auf einem niedrigeren Druck, aus. Pressluftantriebe werden in vielen Baumaschinen benutzt. Die Luft muss nicht unbedingt eine Drehbewegung erzeugen, es kann auch eine Hin- und Herbewegung sein. Ein Beispiel, das du sicher kennst, ist der Presslufthammer.

Wir wollen uns die Funktionsweise der Maschine von Abb. 4.8 klarmachen. Wir beginnen mit dem Zustand, in dem der Kolben ganz links steht, Abb. 4.8a. Der Luftauslass ist geschlossen, der Luftenlass geöffnet. Die Pressluft drückt den Kolben ein Stück nach rechts. Wenn er ein Fünftel der Strecke durchlaufen hat, wird der Luftenlass geschlossen, Abb. 4.8b. Der Kolben bewegt sich aber weiter, wobei sich die Luft entspannt. Das Volumen der eingesperrten Luft verfünffacht sich, der Druck nimmt auf ein Fünftel ab, Abb. 4.8c. Wir nehmen dabei an, der Wärmeausgleich mit den Zylinderwänden sei so gut, dass die Temperatur nicht abnimmt. Dann öffnet sich das Auslassventil und die Luft wird hinausgedrückt, Abb. 4.8d. Der Vorgang kann wieder von vorn beginnen.

Wir haben hier eine Maschine betrachtet, bei der die Luft auf ein Fünftel entspannt wird, z. B. von 5 bar auf 1 bar. Man kann die Steuerung der Ventile natürlich auch so einrichten, dass sich die Luft nur auf die Hälfte, oder auch auf ein Zwanzigstel entspannt. Gewöhnlich wird man die Luft auf Umgebungsdruck entspannen. Dann hat man die maximal mögliche Energiemenge aus ihr herausgeholt.

Die Luft am Eingang der Maschine hat einen hohen Druck, also auch ein hohes chemisches Potenzial, die am Ausgang hat einen niedrigen Druck, also ein niedriges chemisches Potenzial. Wir werden im Folgenden den Zusammenhang zwischen den beiden Größen untersuchen.

Wir nehmen an, uns stehen mehrere Pressluftmaschinen zur Verfügung. Sie sind alle gleich gebaut, also gleich groß und sie entspannen alle die Luft auf die Hälfte. Also: Aus einem Liter Luft von 20 bar hat, werden zwei Liter von 10 bar, oder aus einem Liter Luft von 2 bar werden 2 Liter von 1 bar.

Wir nehmen nun an, wir hätten eine Pressluftversorgung, die uns Luft mit einem Druck von 8 bar liefert. Wir möchten diesen Pressluftstrom zum Antrieb vollständig ausnutzen, d. h. die Luft soll von 8 auf 1 bar entspannt werden. (Da der Umgebungsdruck 1 bar ist,

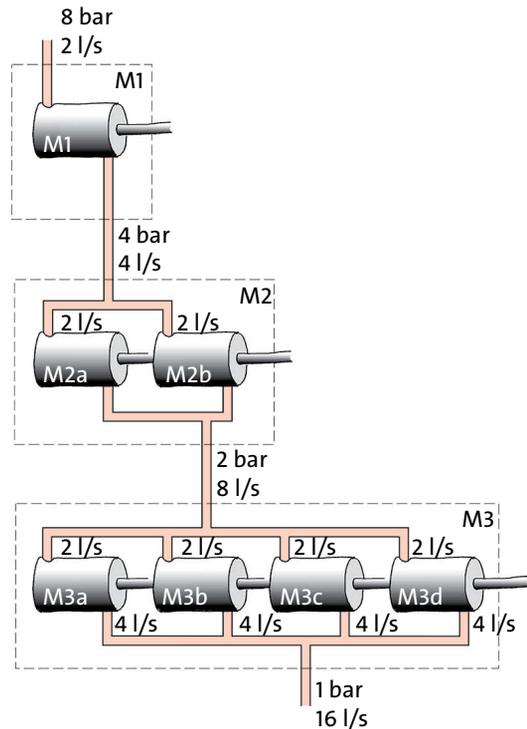


Abb. 4.9 Jedes Mal, wenn die Luft auf die Hälfte entspannt wird, gibt sie dieselbe Energie ab

können wir nicht weiter entspannen.) Wie können wir vorgehen? Wir haben ja nur Maschinen, die eine Entspannung auf die Hälfte machen. Wir entspannen in mehreren Schritten, Abb. 4.9.

Der erste Schritt ist einfach: Man leitet Luft von 8 bar in eine der Maschinen – wir nennen sie M1. Am Ausgang von M1 hat die Luft einen Druck von 4 bar. Sie ist also noch gut zum Antrieb von weiteren Pressluftmaschinen zu gebrauchen. Wir können aber nicht einfach eine weitere Maschine hinter die erste bauen, denn das Luftvolumen hat sich ja in M1 verdoppelt. Während 2 Liter Luft pro Sekunde in M1 eintreten, kommen 4 l/s heraus. Wenn die anschließenden Maschinen genauso schnell laufen sollten wie die erste, müssen wir zwei Maschinen M2a und M2b „parallel schalten“. Der Luftstrom von M1 verteilt sich jetzt auf M2a und M2b, jede bekommt 2 l/s. Wir fassen M2a und M2b in Gedanken zu einer Maschine M2 zusammen, in Abb. 4.9 durch den gestrichelten Kasten angedeutet.

Du siehst, wie es weitergeht. Die Luft am Ausgang von M2 hat einen Druck von 2 bar. Wir können sie noch einmal entspannen. Diesmal müssen wir vier Maschinen M3a bis M3d parallel schalten. Alle vier zusammengenommen nennen wir M3.

4.5 Der Zusammenhang zwischen chemischem Potenzial und Druck

Wir fragen nun danach, wie viel Energie die Maschinen liefern. Genauer: Wie viel liefert M1 im Vergleich mit M2 und M3?

Wir vergleichen zunächst die Energie, die M1 liefert mit der, die M2a liefert. Der Energiestrom, den eine Maschine über die Kolbenstange abgibt, berechnet sich nach

$$P = v \cdot F$$

Nun ist

$$F = p \cdot A$$

(A = Kolbenfläche, p = Druck).

Also ist

$$P = v \cdot p \cdot A$$

Der Druck in M2a ist bei entsprechenden Stellungen des Kolbens immer gerade halb so groß wie der in M1. Daher ist auch der Energiestrom, den M2a liefert, halb so groß wie der, den M1 liefert (denn v und A sind für beide Maschinen gleich).

M2a und M2b zusammen liefern daher genau so viel wie M1, und das heißt, M2 liefert genau so viel Energie wie M1:

$$P_1 = P_2$$

Aus dem entsprechenden Vergleich von M2 und M3 folgt, dass auch M2 und M3 gleich viel Energie liefern. Also gilt:

$$P_1 = P_2 = P_3$$

Beim Entspannen von 8 bar auf 4 bar liefert die Luft genau so viel Energie wie beim Entspannen von 4 auf 2 bar oder von 2 bar auf 1 bar. Dies ist ein wichtiges Ergebnis. Es lässt einen Schluss auf das chemische Potenzial zu.

Immer wenn ein Gas bei konstanter Temperatur auf den halben Druck entspannt wird, liefert es dieselbe Energie.

Wir erinnern uns an Gleichung (4.1):

$$P = (\mu_2 - \mu_1) \cdot I_n$$

Da durch die drei Maschinen M1, M2 und M3 derselbe Stoffstrom der Stromstärke I_n fließt, muss zwischen

p in bar	μ in kG
1	0
2	1,5
4	3
8	4,5

Tab. 4.1

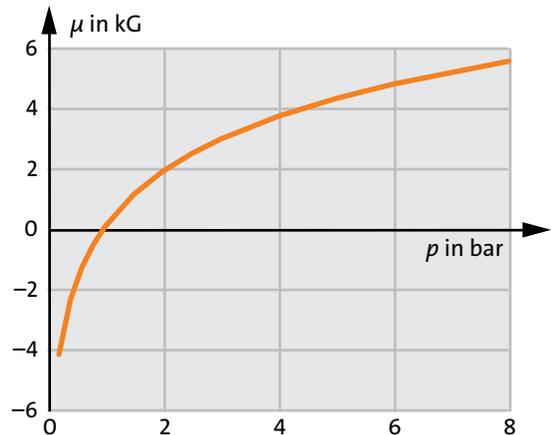


Abb. 4.10 Das chemische Potenzial eines Gases hängt logarithmisch vom Druck ab.

Eingang und Ausgang aller drei Maschinen dieselbe chemische Potenzialdifferenz herrschen.

Nehmen wir an, das chemische Potenzial am Ausgang von M3, d. h. für Luft von 1 bar, sei 0 kG, und das für Luft von 2 bar 1,5 kG, so wissen wir, dass das für Luft von 4 bar 3,0 kG sein muss, und das für Luft von 8 bar 4,5 kG, Tabelle 4.1.

Immer wenn der Druck eines Gases um denselben *Faktor* zunimmt, nimmt das chemische Potenzial um denselben *Summanden* zu.

Dies ist unser Ergebnis. Es ist allerdings noch auf eine ungewöhnliche Art formuliert. Normalerweise formuliert man so etwas mathematisch. Was für eine Funktion ist $\mu(p)$?

Abb. 4.10 zeigt μ als Funktion von p . Dies ist der Graph der Logarithmus-Funktion. Wir haben also gefunden, dass das chemische Potenzial proportional ist zum Logarithmus des Drucks.

Wir haben uns bei der Herleitung dieses Ergebnisses nicht um Faktoren gekümmert, die im μ - p -Zusammenhang noch auftreten. Die Überlegung wäre dann umständlicher geworden. Es sei daher das vollständige Ergebnis einfach angegeben:

$$\mu(p) - \mu(p_0) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (4.2)$$

Links steht die Differenz der chemischen Potenziale in zwei Zuständen mit den verschiedenen Drücken p und p_0 . Rechts steht der Logarithmus aus dem Quotienten der beiden Drücke. Davor stehen als Faktoren die Gaskonstante R und die Temperatur. Beachte, dass die Gleichung für konstante Temperatur gilt: Die Temperatur in den Zuständen mit p und p_0 muss dieselbe sein.

Wir wollen uns ein Gefühl dafür verschaffen, wie die Formel funktioniert:

1. Wir setzen zunächst $p = p_0$, das heißt, Anfangs- und Endzustand sind identisch. Dann steht in Gleichung (4.2) rechts

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \ln 1 = 0$$

Auf der linken Seite steht

$$\mu(p_0) - \mu(p_0) = 0,$$

wie zu erwarten war.

2. Wir betrachten die Differenz der chemischen Potenziale von zwei Gasen, von denen das eine einen Druck von 100 bar und das andere 50 bar hat:

$$\mu(100 \text{ bar}) - \mu(50 \text{ bar}) = R \cdot T \cdot \ln 2$$

Und nun die Differenz zwischen zwei Gasen mit 2 bar bzw. 1 bar:

$$\mu(2 \text{ bar}) - \mu(1 \text{ bar}) = R \cdot T \cdot \ln 2$$

Das Ergebnis ist also dasselbe. Die chemische Potentialdifferenz für zwei Zustände ist also immer dieselbe, wenn der Quotient der Drücke in den Zuständen derselbe ist. Die Formel gibt richtig wieder, was wir mit den Pressluftmaschinen herausgefunden hatten.

3. Wir werden es oft mit Prozessen zu tun haben, die bei Normaltemperatur ablaufen. Es lohnt deshalb, sich den Faktor vor dem Logarithmus für diesen Fall zu merken:

$$R \cdot T = 8.3144 \text{ Ct/mol} \cdot 298 \text{ K} = 2477,7 \text{ G}$$

oder

$$R \cdot T \approx 2,5 \text{ kG}$$

4. Wir hatten früher schon aus der Gasgleichung her-

geleitet, dass Druck und Konzentration zueinander proportional sind. Es ist nämlich

$$p = R \cdot T \cdot c$$

Für einen Prozess, bei dem sich der Druck von p auf p_0 ändert, die Temperatur aber konstant bleibt, ist der Quotient

$$\frac{p}{p_0} = \frac{R \cdot T \cdot c}{R \cdot T \cdot c_0} = \frac{c}{c_0}$$

Wir können also in Gleichung (4.2) p/p_0 ersetzen durch c/c_0 :

$$\mu(c) - \mu(c_0) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) \quad (4.3)$$

Diese Gleichung gilt nicht nur für Gase, sondern auch für gelöste Stoffe.

Wir fassen zusammen:

Das chemische Potenzial von Gasen und gelösten Stoffen ist proportional zum Logarithmus der Konzentration.

Aufgaben

- In zwei Stahlflaschen befindet sich Heliumgas von 60 bar bzw. 110 bar. Berechne die Differenz der chemischen Potenziale.
- Die Bestandteile eines Gasgemischs beeinflussen ihre chemischen Potenziale nicht gegenseitig. So hat reiner Sauerstoff dasselbe chemische Potenzial wie Sauerstoff, der mit Stickstoff gemischt ist, solange nur seine Konzentration dieselbe ist. Berechne das chemische Potenzial des Sauerstoffs und des Stickstoffs in normaler Luft.
- Ein Behälter wird an eine Vakuumpumpe angeschlossen, die Pumpe wird eingeschaltet. Was macht der Druck und was macht das chemische Potenzial, wenn die Pumpe immer länger und länger läuft?
- In einen mit Wasser gefüllten Behälter werden ein paar Tropfen Alkohol gebracht. Beschreibe qualitativ, wie der Alkohol (a) gleich am Anfang und (b) nach längerer Zeit im Wasser verteilt ist. Was für ein Vorgang läuft ab?
- Das chemische Potenzial von in Wasser gelöstem CO_2 beträgt für eine 1-molare Lösung 8,36 kG. a) Für welche Konzentration wird das chemische Potenzial 0 kG? b) Eine noch nicht geöffnete Mineralwasser-Flasche enthält in dem kleinen Gasraum über der Wasseroberfläche CO_2 mit einem Druck von 1,5 bar. Wie hoch ist die Konzentration des CO_2 im Mineralwasser?
- In einer Flasche befindet sich Wasser, und oberhalb der Wasseroberfläche CO_2 mit einem Druck von 2 bar. Im Wasser hat sich CO_2 gelöst, sodass für das CO_2 im Wasser und außerhalb chemisches Gleichgewicht herrscht. Der CO_2 -Druck wird nun auf 6 bar erhöht. Um welchen Faktor nimmt die CO_2 -Konzentration im Wasser zu?

4.6 Der Stoffwiderstand

Eine chemische Potenzialdifferenz führt dazu, dass ein Stoffstrom fließt. Der Stoffstrom versucht, die Potenzialdifferenz abzubauen. Die Stromstärke kann groß sein, sie kann aber auch klein oder sehr klein sein.

Es ist ähnlich wie bei einem Entropiestrom, der durch eine Temperaturdifferenz angetrieben wird, oder bei einem elektrischen Strom, der von einer elektrischen Potenzialdifferenz verursacht wird: Auch der Stoffstrom wird behindert, es gibt einen Stoffwiderstand. Je kleiner dieser Widerstand ist, desto schneller stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein.

Ein Diffusionsprozess, etwa wie in Abb. 4.2, läuft sehr langsam ab, der Stoffwiderstand ist groß. Wir werden später Phasenübergänge betrachten – Übergänge zwischen den Aggregatzuständen fest, flüssig und gasig. Für sie ist der Widerstand sehr klein.

Eine Flasche wird etwa zur Hälfte mit Leitungswasser gefüllt. Die andere Hälfte wird mit CO_2 aufgefüllt. Lässt man das CO_2 in die Flasche einfach hineinlaufen, so hat es denselben Druck, wie die Luft der Umgebung, d.h. 1 bar. Wir verschließen nun die Flasche vorsichtig. Wir öffnen sie wieder: Es passiert nichts – wie du es wahrscheinlich nicht anders erwartet hast. Wir verschließen sie noch einmal, schütteln dann kräftig und öffnen wieder. Man hört deutlich ein Zischen. Wenn man in den Verschluss ein Manometer einbaut, kann man noch besser verfolgen, was passiert. In der Flasche war durch das Schütteln ein Unterdruck entstanden; CO_2 hat sich im Wasser gelöst. In anderen Worten: Es hat sich das chemische Gleichgewicht eingestellt zwischen dem im Wasser gelösten CO_2 und dem CO_2 in der Gasphase. Dabei ist CO_2 aus der Gasphase in Lösung gegangen. Der Stoffwiderstand für diesen Prozess ist aber sehr groß. Durch das Schütteln wurde er vermindert.

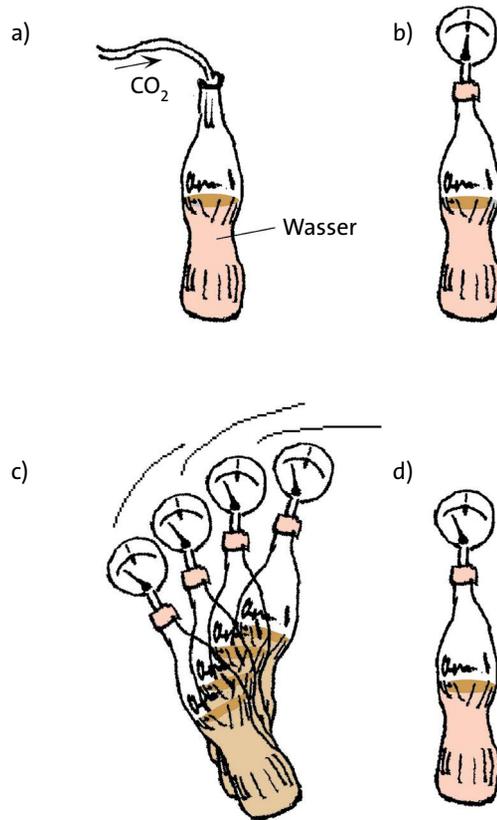


Abb. 4.11 (a) In der unteren Hälfte der Flasche befindet sich Leitungswasser, in der oberen CO_2 . (b) Der CO_2 -Druck beträgt 1 bar. (c) Durch das Schütteln stellt sich das chemische Gleichgewicht ein: CO_2 geht in Lösung. (d) Der CO_2 -Druck hat abgenommen.

Aufgabe

1. Aus einer Mineralwasserflasche wird die Hälfte ausgegossen (oder ausgetrunken). Die Flasche wird verschlossen, geschüttelt und wieder geöffnet. Was beobachtet man? Erkläre. Mach dazu Aussagen über das chemische Gleichgewicht.

5 PHASENÜBERGÄNGE

5.1 Was ist eine Phase?

Wir haben das Wort gelegentlich schon benutzt. Es ist eine Verallgemeinerung des Begriffs Aggregatzustand. So spricht man von der festen, der flüssigen und der gasigen (oder gasförmigen) Phase eines Stoffs.

In vielen Fällen gibt es zwischen zwei Phasen keinen stetigen Übergang. Beim Übergang vom festen zum flüssigen Wasser zum Beispiel ist das offensichtlich. Eis ist hart, flüssiges Wasser nicht. Und es gibt kein Wasser, dessen Härte irgendwo dazwischen liegt. Wenn Wasser siedet, geht es von der flüssigen in die gasige Phase über. Dabei ändert sich die Dichte sprunghaft – die des flüssigen Wassers ist 1 kg/Liter, die des Dampfes beträgt etwa 0,78 g/Liter.

Es gibt aber auch viele Stoffe, bei denen ein Phasenübergang stetig abläuft. Wenn man Glas erhitzt, geht es stetig vom festen in den flüssigen Zustand über. Es wird zunächst immer weicher, sodass man es nach einer Weile als dickflüssig bezeichnen kann, und schließlich wird es immer dünnflüssiger.

Auch der Übergang zwischen der flüssigen und der gasigen Phase kann stetig ablaufen. Er tut es immer dann, wenn der Druck sehr hoch ist.

Die interessanteren Phasenübergänge sind aber die unstetigen. Wir wollen uns im Folgenden auf sie beschränken. Ein solcher Phasenübergang ist im Wesentlichen dasselbe wie das, was in der Chemie eine Reaktion genannt wird. Es ist der einfachste Fall einer Reaktion: Ein Stoff A verwandelt sich in einen Stoff B, z. B. Eis (A) in flüssiges Wasser (B).

Noch etwas zur Sprechweise: Die gasige Phase nennt man auch *Dampf*. Unter Wasserdampf versteht man demnach gasförmiges Wasser. Auch für Übergänge zwischen den Phasen gibt es bestimmte Ausdrücke:

- fest → flüssig: schmelzen
- flüssig → fest: erstarren
- flüssig → gasig: verdampfen
- gasig → flüssig: kondensieren

Nicht nur Wasser tritt in verschiedenen Phasen auf, sondern auch andere Stoffe. Dass sich Metalle schmelzen lassen, weißt du sicher. Man kann sie aber sogar auch verdampfen. Alle Stoffe, die normalerweise gasförmig sind, lassen sich verflüssigen und in die feste Phase bringen.

Der feste, der flüssige und der gasige Zustand sind die drei bekanntesten Phasen von Stoffen. Es gibt aber noch viel mehr Phasen. So treten alle festen Stoffe in mehreren verschiedenen Kristallstrukturen auf. Auch diese bezeichnet man als verschiedene Phasen des entsprechenden Stoffs. Ein Beispiel ist der Kohlenstoff. Die eine feste Phase ist das Graphit, die andere der Diamant.

Wenn sich ein fester Stoff in einer Flüssigkeit löst, so geht er in eine andere Phase über: aus der festen in die gelöste Phase.

Auch der Übergang in den supraleitenden Zustand geht sprunghaft vor sich. Man spricht deshalb von der normalleitenden und der supraleiten-

5.2 Der Antrieb für Phasenübergänge

den Phase. Daneben gibt es noch unzählige Phasen, in denen die Stoffe unterschiedliche magnetische Eigenschaften haben.

5.2 Der Antrieb für Phasenübergänge

Warum verdampft Wasser? Manchmal verdampft es, aber manchmal kondensiert es auch. Warum?

Wir sind schon daran gewöhnt, solche Fragen anders zu formulieren: Welches ist der Antrieb für den Vorgang?

In unserem speziellen Fall wissen wir die Antwort schon – eine Differenz des chemischen Potentials. Ist das chemische Potenzial des Stoffes in der Gasphase höher als in der flüssigen, so kondensiert er, ist das chemische Potenzial in der flüssigen Phase höher, so verdampft er. Sind die Potentiale gleich, so passiert nichts, es herrscht *chemisches Gleichgewicht*.

$\mu_{\text{gasig}} > \mu_{\text{flüssig}}$	Der Stoff kondensiert.
$\mu_{\text{gasig}} < \mu_{\text{flüssig}}$	Der Stoff verdampft.
$\mu_{\text{gasig}} = \mu_{\text{flüssig}}$	Chemisches Gleichgewicht.

Entsprechendes gilt für alle anderen Phasenübergänge.

Tabelle 5.1 enthält das chemische Potenzial für verschiedene Phasen einiger Stoffe bei 25 °C.

Da das chemische Potenzial von Temperatur und Druck abhängt, kann eine Temperaturänderung oder eine Druckänderung einen Wechsel der Phase zur Folge haben.

Phasenübergang durch Temperaturänderung

Flüssiges Wasser, das man ins Gefrierfach stellt, wird zu Eis. Eis, das man ins Warme bringt, schmilzt.

Das chemische Potenzial nimmt mit wachsender Temperatur ab, und zwar für alle Stoffe und für alle Phasen. Wie stark es abnimmt, hängt aber von der Natur des Stoffes und von der Phase ab. Insbesondere ist die Abnahme bei Gasen stärker als bei Flüssigkeiten und bei Flüssigkeiten stärker als bei festen Stoffen. Aus diesem Grund müssen die μ - T -Kurven von zwei beliebigen Phasen einen Schnittpunkt haben.

Abb. 5.1 zeigt die Kurven für festes und flüssiges Wasser. Sie schneiden sich bei 0 °C. Bei dieser *Gleichgewichtstemperatur* ist das chemische Potenzial des festen gleich dem des flüssigen Wassers. Beide Phasen können gleichzeitig existieren, es herrscht chemisches Gleichgewicht.

	μ in kG
Wasser, H₂O	
flüssig (1 bar)	0
fest (1 bar)	0,59
gasig (1 bar)	8,59
Kohlenstoffdioxid, CO₂	
gasig (1 bar)	0
wässr. Lösung (1-mol)	8,36
Chlor, Cl₂	
gasig (1 bar)	0
wässr. Lösung (1-mol)	6,9
Wasserstoff	
H ₂ gasig (1 bar)	0
H gasig (1 bar)	203,26
Sauerstoff	
O ₂ gasig (1 bar)	0
O gasig (1 bar)	231,75
O ₃ (Ozon) gasig (1 bar)	163,18
Kohlenstoff, C	
Grafit	0
Diamant	2,9
Schwefel, S	
rhombisch	0
monoklin	0,04
Zinn, Sn	
weiß	0
grau	0,13

Tab. 5.1 Chemisches Potenzial einiger Stoffe in verschiedenen Phasen bei 25 °C. Für eine der Phasen wurde das chemische Potenzial willkürlich gleich null gesetzt.

Entsprechendes gilt für den Übergang zwischen flüssiger und gasiger Phase.

Die Gleichgewichtstemperatur für den Übergang fest-flüssig heißt auch *Schmelztemperatur*, die für den Übergang flüssig-gasig *Siedetemperatur*.

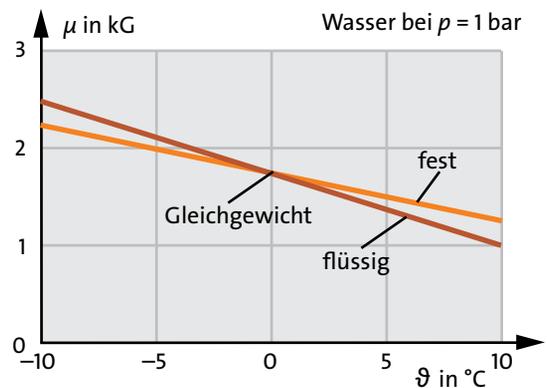


Abb. 5.1 Die μ - T -Kurven von zwei Phasen schneiden sich in einem Punkt. Hier befinden sich die beiden Phasen im chemischen Gleichgewicht.

Stoff	Schmelztemperatur in °C	Siedetemperatur in °C
Aluminium	660	2450
Kupfer	1083	2590
Eisen	1535	2880
Wasser	0	100
Ethanol	-114,5	78,3
Sauerstoff	-218,8	-183
Stickstoff	-210	-195,8
Wasserstoff	-259,2	-252,2

Tab. 5.2 Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig (= Schmelztemperatur) und Gleichgewichtstemperatur flüssig-gasig (= Siedetemperatur) bei $p = 1$ bar

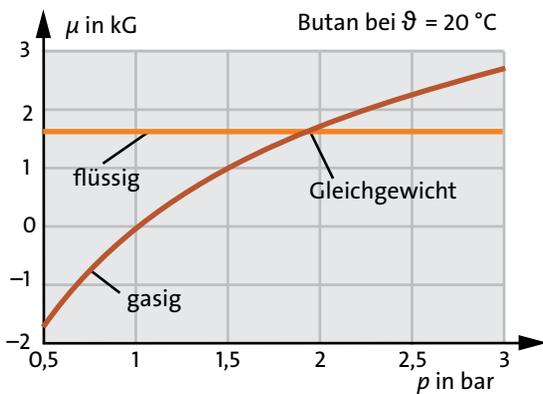


Abb. 5.2 Die μ - p -Kurven von zwei Phasen schneiden sich in einem Punkt. Hier befinden sich die beiden Phasen im chemischen Gleichgewicht.

Stoff	Sättigungsdruck in bar
Wasser	0,023
Kohlenstoffdioxid	57,3
Quecksilber	0,000 001 63
Ethanol	0,0587
Propan	7,9
Butan	2,01

Tab. 5.3 Gleichgewichtsdruck flüssig-gasig (= Sättigungsdruck) bei $T = 293$ K.

Da das chemische Potenzial auch vom Druck abhängt, ist die Lage des Schnittpunkts der μ - T -Kurven druckabhängig. Das heißt, dass Schmelz- und Siedetemperatur vom Druck abhängen. In Tabelle 5.2 sind beide Gleichgewichtstemperaturen für einige Stoffe bei Normaldruck aufgeführt.

Phasenübergang durch Druckänderung

In einem durchsichtigen Feuerzeug sieht man den flüssigen Brennstoff, das Butan. Lässt man es ausflie-

ßen, so verdampft es schnell. Im Feuerzeug steht es unter höherem Druck als außerhalb.

Das chemische Potenzial nimmt mit wachsendem Druck zu, für alle Stoffe und für alle Phasen. (Für Gase hatten wir die Abhängigkeit untersucht.) Wieder ist die Stärke der Zunahme für die unterschiedlichen Phasen verschieden, sodass auch die μ - p -Kurven von zwei beliebigen Phasen einen Schnittpunkt haben müssen. Abb. 5.2 zeigt die Kurven für flüssiges und gasiges Butan. Sie schneiden sich bei etwa 2 bar. Bei diesem *Gleichgewichtsdruck* ist das chemische Potenzial des flüssigen gleich dem des gasigen Butans. Beide Phasen können gleichzeitig existieren, es herrscht chemisches Gleichgewicht. Dieser Zustand herrscht im Innern des Feuerzeugs.

Im Fall des Gleichgewichts zwischen der flüssigen und der gasigen Phase nennt man den Druck, bei dem sich die μ - p -Kurven schneiden, den *Sättigungsdruck*. Die Erklärung für diesen merkwürdigen Namen erfährst du später.

In Tabelle 5.3 sind die Sättigungsdrücke für einige Stoffe bei Normaltemperatur aufgeführt.

So wie die Gleichgewichtstemperatur vom Druck abhängt, so hängt der Gleichgewichtsdruck von der Temperatur ab.

Die Gleichgewichtskurve

Wir beschränken uns im Folgenden auf Übergänge zwischen der flüssigen und der gasigen Phase, und wir beschränken uns auf Wasser. Alle unsere Ergebnisse sind aber sinngemäß übertragbar auf andere Phasenübergänge und auf andere Stoffe.

Wir hatten gesehen, dass der Gleichgewichtsdruck von der Temperatur abhängt, und die Gleichgewichtstemperatur vom Druck. Man müsste daher für den Gleichgewichtszustand den Druck als Funktion der Temperatur in einem Graphen darstellen können.

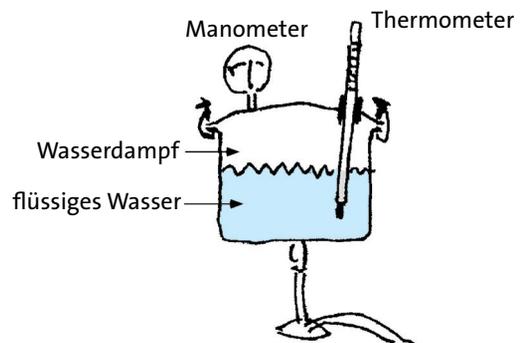


Abb. 5.3 Flüssiges Wasser und Wasserdampf stehen im chemischen Gleichgewicht. Der Gleichgewichtsdruck wird als Funktion der Temperatur gemessen.

5.3 Die Wärmebilanz bei Phasenübergängen

Tatsächlich ist die Messung dieser Funktion $p(\vartheta)$ gar nicht schwierig. Man füllt einen Behälter, der hohe Drücke aushält, teilweise mit Wasser, sorgt dafür, dass man Druck und Temperatur messen kann und erhitzt, Abb. 5.3.

Nur eine Schwierigkeit muss vorher ausgeräumt werden: In dem Behälter befindet sich über der Oberfläche des flüssigen Wassers zunächst nicht nur Wasserdampf, sondern auch Luft. Der Druck, den wir messen, wäre daher nicht der Druck des Wasserdampfes, sondern der des Gemischs aus Luft und Wasserdampf, und der interessiert uns nicht. Bevor wir die Messung beginnen, müssen wir daher die Luft abpumpen. Das ist aber mit einer Vakuumpumpe leicht zu machen.

Das Ergebnis der Messung enthält die Wertetafel, Tabelle 5.4.

Den Graphen zeigt Abb. 5.4 in zwei Maßstäben. Man nennt eine solche Abbildung auch ein *Zustandsdiagramm*. Der Name ist vernünftig – jeder Punkt in der p - ϑ -Ebene charakterisiert einen Zustand des Wassers.

In den Zuständen, die auf der *Gleichgewichtskurve* $p(\vartheta)$ liegen, sind flüssige und gasige Phase im chemischen Gleichgewicht. Beide Phasen können nebeneinander existieren. In den Zuständen oberhalb der Kurve ist das chemische Potenzial der gasigen Phase höher als das der flüssigen. Gasförmiges Wasser ist hier nicht stabil – das Wasser ist flüssig. Unterhalb der Kurve ist das chemische Potenzial des flüssigen Wassers höher als das des gasigen. Das Wasser liegt hier in der gasigen Phase vor.

ϑ in °C	p in bar
0	0,006107
20	0,02337
40	0,07374
60	0,1992
80	0,4736
100	1,013
120	1,9853
140	3,614
160	6,18
180	10,027
200	15,551
220	23,201
240	33,48
260	46,94
280	64,19
300	85,92

Tab. 5.4 Druck als Funktion der Temperatur für das Gleichgewicht zwischen flüssigem und gasigem Wasser

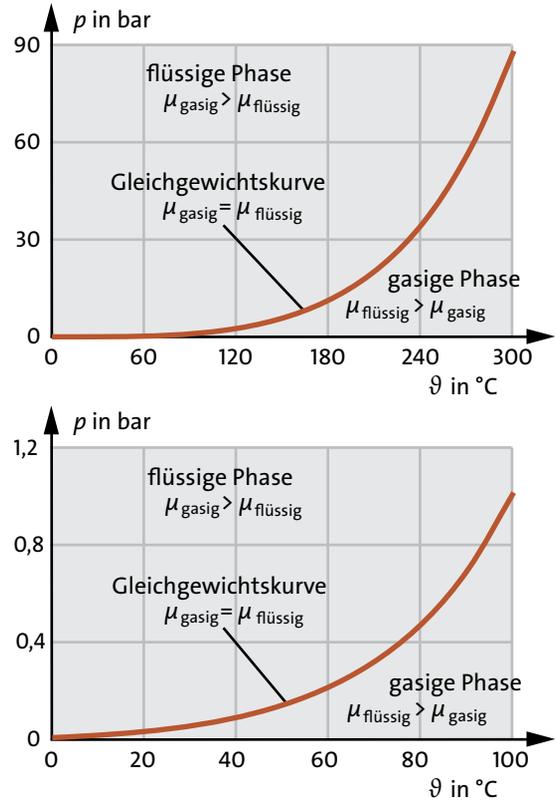


Abb. 5.4 Zustandsdiagramm des Wassers in zwei verschiedenen Maßstäben. Die Kurve $p(\vartheta)$ entspricht Zuständen, in denen flüssige und gasige Phase im chemischen Gleichgewicht sind.

5.3 Die Wärmebilanz bei Phasenübergängen

Wir hängen in ein Becherglas mit Wasser einen Tauchsieder hinein, schalten den Tauchsieder ein und messen die Temperatur des Wassers, Abb. 5.5. Während der Tauchsieder Entropie an das Wasser liefert, nimmt

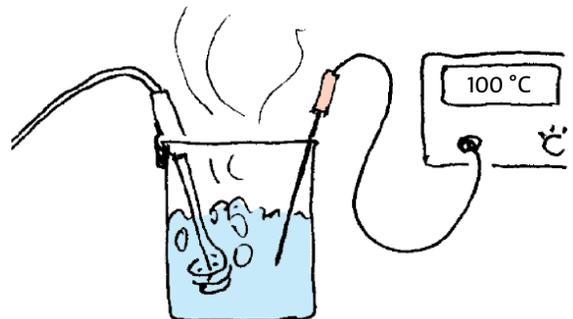


Abb. 5.5 Trotz weiterer Entropiezufuhr hört die Temperatur bei 100 °C auf zuzunehmen.

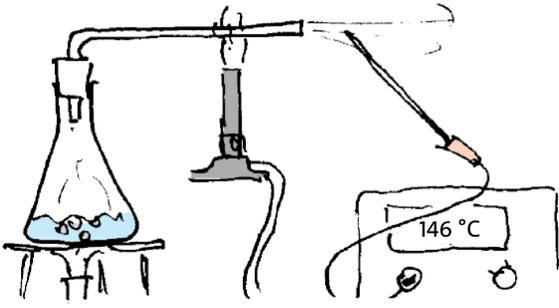


Abb. 5.6 Der Wasserdampf, der zunächst eine Temperatur von 100 °C hat, wird weiter erhitzt.

die Temperatur zu – zunächst wenigstens. Schließlich aber, wenn die Temperatur 100 °C erreicht hat, beginnt das Wasser zu sieden, und die Temperatur steigt nicht weiter an, obwohl der Tauchsieder weiter Entropie abgibt. Wie kommt das?

Beim Sieden verwandelt sich flüssiges Wasser in gasförmiges. Der Wasserdampf hat dieselbe Temperatur wie das flüssige Wasser, nämlich 100 °C. Die Entropie, die wir dem Wasser zuführen, wird offensichtlich dazu gebraucht, das Wasser zu verdampfen. Wir schließen daraus, dass Wasserdampf mehr Entropie enthält als flüssiges Wasser.

Den Dampf kann man danach noch weiter erhitzen. Man leitet ihn durch ein Rohr und erhitzt das Rohr von außen, Abb. 5.6.

In Abb. 5.7 ist die Temperatur von 1 kg Wasser über dem Entropieinhalt des Wassers aufgetragen. (Die Abbildung ist im Wesentlichen dieselbe wie Abb. 1.47; nur haben wir in Abb. 5.7 ein Kilogramm statt ein mol genommen.) Man entnimmt der Kurve, dass 1 kg Wasserdampf etwa 6000 Ct mehr enthält als 1 kg flüssiges Wasser. Der genaue Wert ist 6048 Ct.

Der Entropieinhalt von 1 kg Wasserdampf ist um etwa 6000 Ct größer als der von 1 kg flüssigem Wasser.

Das Diagramm zeigt außerdem, dass eine ähnliche Erscheinung beim Übergang fest → flüssig stattfindet. Flüssiges Wasser enthält 1222 Ct mehr als festes Wasser, d.h. Eis. Um 1 kg Eis von 0 °C in 1 kg flüssiges Wasser von 0 °C zu verwandeln (d.h. um 1 kg Eis zu schmelzen) muss man ihm die Entropiemenge 1222 Ct zuführen. Ebenso gilt: Um 1 kg flüssiges Wasser in 1 kg Eis zu verwandeln, muss man ihm 1222 Ct entziehen.

Der Entropieinhalt von 1 kg flüssigem Wasser ist um etwa 1200 Ct größer als der von 1 kg Eis.

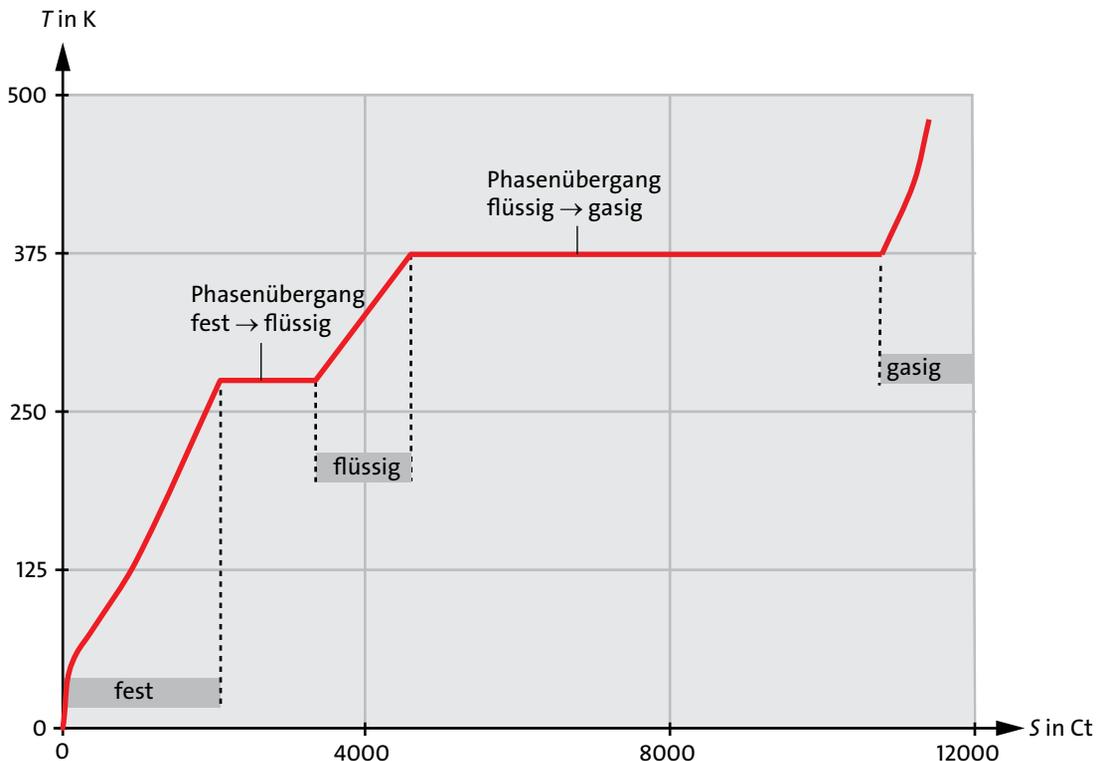


Abb. 5.7 T-S-Zusammenhang für 1 kg Wasser

5.4 Phasenübergang im Gedankenexperiment

Entsprechendes gilt für andere Stoffe und andere Phasenübergänge. Nur sind dann die Zahlenwerte anders.

Aufgaben

1. Entnimm Abb. 5.7, wie viel Entropie 1 kg Wasserdampf von 100 °C und wie viel Entropie 1 kg flüssiges Wasser von 100 °C hat. Um welchen Faktor ist der Wert für den Wasserdampf größer als der für die Flüssigkeit?
2. Wie viel Entropie wird gebraucht, um 10 l flüssiges Wasser von 90 °C in Dampf von 100 °C zu verwandeln?
3. Zum Schmelzen eines Eisklotzes werden 6000 Ct gebraucht. Welche Masse hatte der Eisklotz?
4. Ein Viertel Liter Mineralwasser wird mit Eiswürfeln von 20 °C auf 0 °C gekühlt. Wie viel Eis schmilzt bei diesem Vorgang?
5. Mit dem Dampfstrahl einer Espressomaschine wird ein Glas Milch (0,2 l) von 15 °C auf 60 °C erwärmt. Wie viel Gramm Dampf werden gebraucht? (Milch besteht im Wesentlichen aus Wasser.)

5.4 Phasenübergang im Gedankenexperiment

Wir haben im vorigen Abschnitt die Wärmebilanz des Phasenübergangs flüssig-gasig untersucht, allerdings unter etwas komplizierten Bedingungen. Wir haben Wasser erhitzt und beobachtet, dass das Wasser bei 100 °C verdampft. Tatsächlich verdampft aber Wasser bekanntlich schon bei Temperaturen unter 100 °C, es „verdunstet“. Das geht allerdings so langsam, dass wir es für die Betrachtungen des vorigen Abschnitts vernachlässigen konnten. Im Gegensatz zum Verdunsten nennt man das Verdampfen bei 100 °C „Sieden“. Dass es diese beiden unterschiedlichen Verdampfungsprozesse gibt, hat damit zu tun, dass außer dem Wasser noch Luft vorhanden ist. Um uns Klarheit darüber zu verschaffen, welche Rolle die Luft spielt, wollen wir die Wärmebilanz eines Phasenübergangs zunächst noch einmal in Abwesenheit der Luft, also unter etwas einfacheren Bedingungen betrachten.

Wir realisieren einen Phasenübergang auf zwei etwas unterschiedliche Arten: einmal bei konstant gehaltenem Druck und einmal bei konstant gehaltener Temperatur. (Wir hatten diese Unterscheidung schon in Abschnitt 5.2 gemacht.)

Was wir hier beschreiben, sind sogenannte Gedankenexperimente. Ein Gedankenexperiment ist ein Experiment, das man zwar im Prinzip, also ohne Verletzung irgendwelcher physikalischer Gesetze, ausführen kann, dessen Realisierung aber an technischen Schwierigkeiten scheitert. In unserem Fall bestehen die tech-

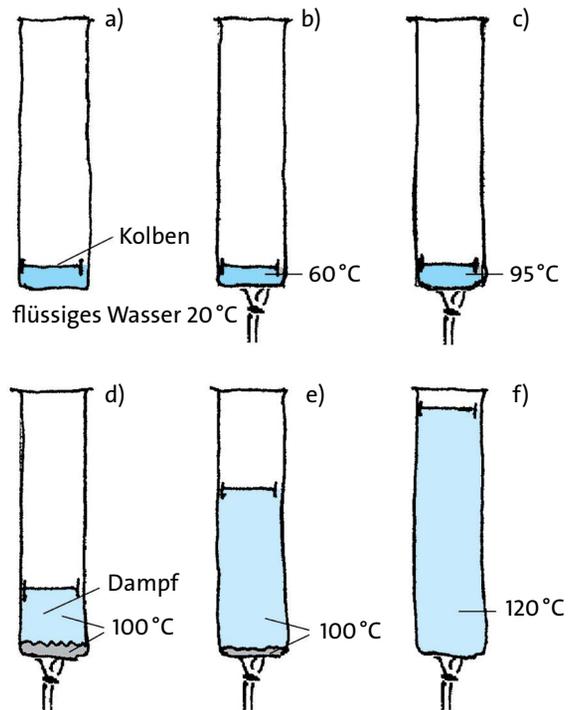


Abb. 5.8 Dem Wasser wird Entropie zugeführt, während der Druck konstant gehalten wird.

nischen Schwierigkeiten darin, dass es kaum zu schaffen ist, dass ein Kolben erstens ganz dicht ist und zweitens ganz reibungsfrei läuft.

Phasenübergang bei konstantem Druck

Der Kolben des Behälters von Abb. 5.8 ist frei beweglich. Er ist so leicht, dass wir sein Gewicht vernachlässigen können. Damit ist garantiert, dass der Druck im Innern immer gleich dem Außendruck ist. Wir nehmen an, er sei 101 300 Pa. Wir wollen dem Wasser Entropie zuführen und beobachten, was passiert.

Wir beginnen mit einer Temperatur von 20 °C, Abb. 5.8a. Das Phasendiagramm sagt uns, dass das Wasser bei dieser Temperatur flüssig ist. Vielleicht denkst du, das hättest du auch ohne Phasendiagramm gewusst. Beachte aber, dass Wasser von 20 °C, das nicht in einen Behälter eingesperrt ist, verdunstet, also durchaus nicht unbedingt flüssig sein muss. Unser Wasser ist aber eingesperrt, es hat einen Druck von 1 bar, und es ist daher flüssig.

Wir erwärmen es nun – wir führen Entropie zu. Die Folge: Die Temperatur des Wassers nimmt zu, Abb. 5.8b. Wir führen mehr Entropie zu – die Temperatur steigt weiter, Abb. 5.8c. Bis wir schließlich 100 °C erreichen. Dann bleibt die Temperatur, trotz weiterer Entropiezufuhr, stehen. Stattdessen entsteht jetzt Was-

erdampf, Abb. 5.8d. Wir führen mehr Entropie zu – es entsteht mehr Dampf, während die Temperatur 100 °C bleibt, Abb. 5.8e. Erst wenn alles Wasser verdampft ist, beginnt die Temperatur wieder zu steigen, Abb. 5.8f.

Wenn wir dem Wasser Entropie entziehen, durchlaufen wir diese Zustände wieder in der umgekehrten Reihenfolge.

Phasenübergang bei konstanter Temperatur

Der Kolben des Behälters von Abb. 5.9 ist nicht mehr frei beweglich, sondern wir bewegen ihn. Wir stellen uns diesmal vor, der thermische Kontakt mit der Umgebung sei so gut, dass zwischen dem Innern und der Umgebung ständig thermisches Gleichgewicht herrscht: Jede kleinste Temperaturerhöhung oder -erniedrigung im Innern führt zu einem Entropiestrom, der den Temperaturunterschied sofort ausgleicht. Wir nehmen an, die Temperatur sei 20 °C. Wir wollen das Volumen des Wassers verändern und beobachten, was passiert.

Wir beginnen bei einem Druck von 1000 Pa, Abb. 5.9a. Das Phasendiagramm und Tabelle 5.3 sagen uns, dass das Wasser bei diesem Druck gasförmig ist. Wir schieben nun den Kolben hinein. Die Folge: Der Druck des Wasserdampfes nimmt zu, Abb. 5.9b. Wir verkleinern das Volumen weiter – der Druck nimmt

weiter zu, Abb. 5.9c. Bis wir schließlich 2337 Pa erreichen. Dann bleibt der Druck, trotz weiterer Volumenverminderung, stehen. Stattdessen bilden sich Tröpfchen, der Dampf beginnt zu kondensieren, Abb. 5.9d. Wir verkleinern das Volumen noch weiter – es entsteht mehr flüssiges Wasser, während der Druck bei 2337 Pa stehen bleibt, Abb. 5.9e. Erst wenn der ganze Wasserdampf kondensiert ist, steigt der Druck wieder an, Abb. 5.9f.

Wenn wir das Volumen vergrößern, durchlaufen wir diese Zustände wieder in der umgekehrten Reihenfolge.

Aufgaben

1. Skizziere das erste Experiment (Phasenübergang bei konstantem Druck) in einem T-S-Diagramm, das zweite (Phasenübergang bei konstanter Temperatur) in einem p-V-Diagramm.
2. Du machst das Experiment (konstante Temperatur) mit geschlossenen Augen. Was spürst du beim Hineindrücken des Kolbens? Erkennst du, welchen Teilschritt des Prozesses du gerade ausführst?

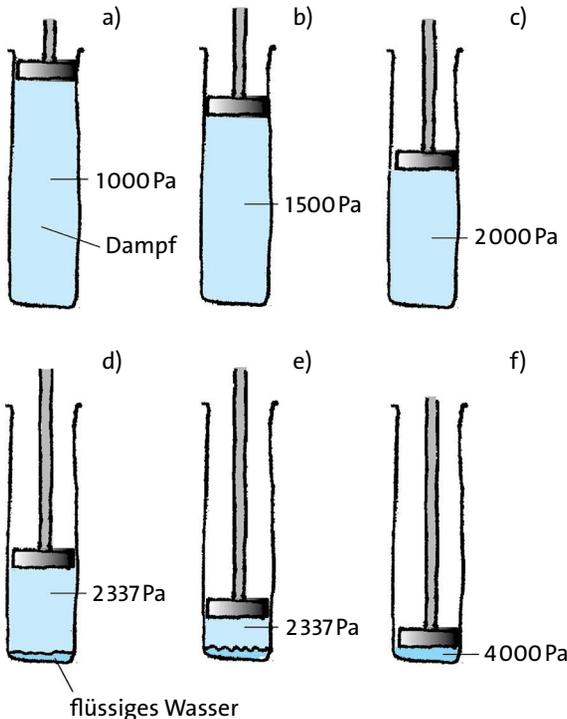


Abb. 5.9 Das Volumen des Wassers wird vermindert, während die Temperatur konstant gehalten wird.

5.5 Partialdruck und Luftfeuchtigkeit

In Behälter A von Abb. 5.10 befinden sich 3 mol Stickstoff, in Behälter B 2 mol Sauerstoff. Jeder der Behälter hat ein Volumen von 10 Liter = 0,01 m³. Die Temperatur in beiden sei 20 °C = 293 K.

Mithilfe der Gasgleichung können wir die Drücke berechnen:

$$p_{\text{Stickstoff}} = \frac{3 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ Ct/mol} \cdot 293 \text{ K}}{0,01 \text{ m}^3} = 7,30 \text{ bar}$$

$$p_{\text{Sauerstoff}} = \frac{2 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ Ct/mol} \cdot 293 \text{ K}}{0,01 \text{ m}^3} = 4,87 \text{ bar}$$

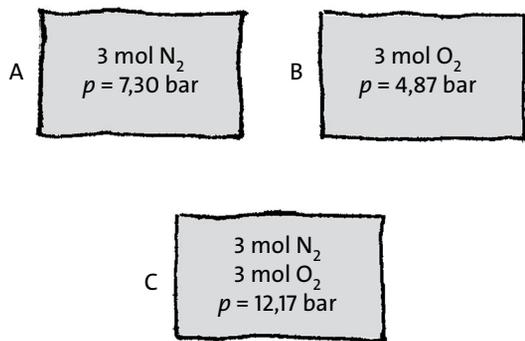


Abb. 5.10 Der Druck in Behälter C ist gleich der Summe der Drücke in den Behältern A und B.

5.6 Sieden und Verdunsten

In Behälter C, der auch ein Volumen von 10 Litern hat, befinden sich sowohl 3 mol Stickstoff als auch 2 mol Sauerstoff, also insgesamt 5 mol. Der Druck ergibt sich aus der Gasgleichung zu

$$p_{\text{Gemisch}} = \frac{5 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ Ct/mol} \cdot 293 \text{ K}}{0,01 \text{ m}^3} = 12,17 \text{ bar}$$

Das Ergebnis ist nicht überraschend: Der Druck des Stickstoff-Sauerstoff-Gemischs ist gleich der Summe aus dem Druck, den der Stickstoff hätte, wenn er in demselben Behälter allein wäre und dem Druck, den der Sauerstoff allein hätte:

$$7,30 \text{ bar} + 4,87 \text{ bar} = 12,17 \text{ bar}$$

Man sagt, der Stickstoff in Behälter C habe einen *Partialdruck* von 7,43 bar und der Sauerstoff einen Partialdruck von 4,95 bar.

Der Druck eines Gasgemischs ist gleich der Summe aus den Partialdrücken.

Interessanter wird es, wenn Wasser ins Spiel kommt. Wir machen wieder ein Gedankenexperiment. Wir werden aber später sehen, dass im Wesentlichen dasselbe auch in der Natur abläuft.

Der Kolben des Behälters von Abb. 5.11 ist gewichtslos und frei beweglich. Damit ist der Druck im Innern gleich dem Außendruck. Wir nehmen an, er sei genau 100 000 Pa. Die Temperatur sei wieder 20 °C.

In Abb. 5.11a befindet sich in dem Zylinder Luft. (78,09 % der Stoffmenge ist Stickstoff, 20,95 % Sauerstoff, 0,03 % Kohlenstoffdioxid, der Rest sind Edelgase).

In dem Zylinder von Abb. 5.11b befindet sich auch Luft, allerdings enthält diese, wie es auch bei normaler Luft gewöhnlich der Fall ist, etwas Wasserdampf. Der Partialdruck des Wasserdampfes sei 1200 Pa. Da der Gesamtdruck immer noch 100 000 Pa ist, bleiben für den Rest, also für Stickstoff, Sauerstoff usw. zusammen 98 800 Pa.

Der Zylinder von Abb. 5.11c enthält außer der Luft noch etwas flüssiges Wasser. In diesem Fall folgt zwangsläufig, dass die gasige Phase Wasserdampf enthalten muss, denn das flüssige Wasser steht mit dem Wasserdampf in der Luft im chemischen Gleichgewicht. Der Partialdruck des Wasserdampfes muss 2337 Pa betragen, siehe Tabelle 5.4. Man sagt, die Luft sei mit Wasserdampf gesättigt. Mehr Wasserdampf kann die Luft nicht enthalten, denn er würde sofort kondensieren. Sie kann natürlich weniger enthalten. Das war so in der Situation von Abb. 5.11b. Man gibt den Was-

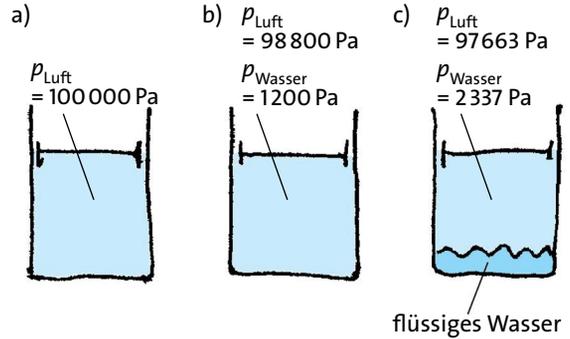


Abb. 5.11 (a) Die Luft enthält kein Wasser. (b) Die Luft enthält etwas Wasser, die relative Luftfeuchte ist kleiner als 100 %. (c) Die Luft ist mit Wasserdampf gesättigt, die relative Luftfeuchte beträgt 100 %.

sergehalt der Luft meist an in Prozent der maximalen Wasserkonzentration. Man nennt diesen Wert die *relative Luftfeuchte*.

Wenn die Luft mit Wasserdampf gesättigt ist, beträgt die *relative Luftfeuchte* 100 %.

Relative Luftfeuchte: Wasserkonzentration in der Luft in Prozent von der maximalen Konzentration.

Aufgabe

1. Temperatur 20 °C, relative Luftfeuchte 40 %. (a) Welchen Partialdruck hat der Wasserdampf in der Luft? (b) Wie viel Prozent der Moleküle der Luft sind Wassermoleküle? (c) Wie viel Gramm Wasser enthält ein Kubikmeter Luft?

5.6 Sieden und Verdunsten

Wir hatten gesehen, dass Wasser bei 100 °C siedet. In den gasförmigen Zustand geht es aber auch schon bei niedrigerer Temperatur über, nur langsamer. Man nennt diesen Vorgang „verdunsten“. Hier noch einmal die verschiedenen Ausdrücke: Der Übergang flüssig → gasförmig heißt immer „verdampfen“. Geschieht das Verdampfen bei der Siedetemperatur, d. h. schnell, so spricht man auch von „sieden“. Geschieht es unterhalb der Siedetemperatur, d. h. langsam, so sagt man, das Wasser verdunstet.

Warum geht nun aber das Verdunsten langsam und das Sieden schnell? Worin unterscheiden sich die beiden Vorgänge? Wir betrachten eine Wasseroberfläche bei verschiedenen Temperaturen, Abb. 5.12. Der Luftdruck betrage wieder 100 000 Pa. Wir beginnen mit 20 °C.

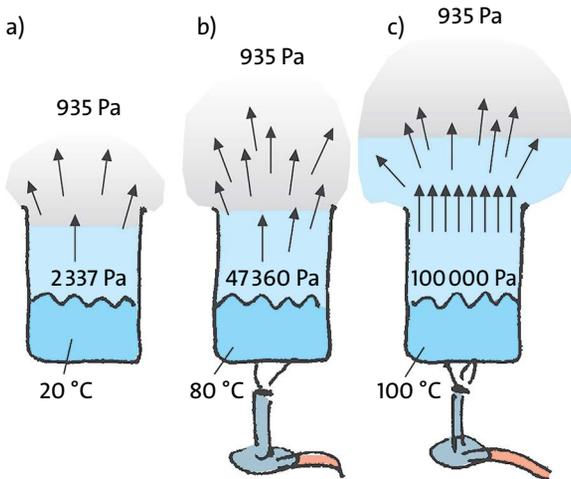


Abb. 5.12 (a) und (b): Der Wasserdampf, der an der Oberfläche des flüssigen Wassers entsteht diffundiert in die Umgebung. (c) Der Partialdruck des Wasserdampfes ist gleich dem Atmosphärendruck. Der Wasserdampf drückt die Luft wie einen Kolben weg.

Die Luft unmittelbar über der Wasseroberfläche ist mit Wasserdampf gesättigt. Der Wasserdampf steht im chemischen Gleichgewicht mit dem flüssigen Wasser. Der Partialdruck des Wasserdampfes ist daher gleich dem Sättigungsdruck bei 20 °C (Tabelle 5.4), nämlich

$$p_{\text{Wasser}} = 2337 \text{ Pa.}$$

Der Partialdruck der restlichen Bestandteile der Luft ist

$$100\,000 \text{ Pa} - 2337 \text{ Pa} = 97\,663 \text{ Pa}$$

Weit weg von der Wasseroberfläche hat die Luft eine niedrigere Feuchte. Nehmen wir an, die relative Luftfeuchte sei 40 % (ein recht typischer Wert), so ist dort der Partialdruck des Wasserdampfes 40 % des Sättigungsdruckes, nämlich

$$2337 \text{ Pa} \cdot \frac{40}{100} = 935 \text{ Pa.}$$

Die Restbestandteile der Luft haben einen Druck von

$$100\,000 \text{ Pa} - 935 \text{ Pa} = 99\,065 \text{ Pa.}$$

Zwischen der Wasseroberfläche und der fernerer Umgebung haben wir also ein Gefälle im Partialdruck des Wassers und damit ein chemisches Potenzialgefälle. Das bedeutet, dass der Wasserdampf von der Oberfläche aus wegdiffundiert. Der fehlende Wasserdampf über der Oberfläche wird nachgeliefert, indem Wasser verdampft.

Es verdampft also ständig Wasser – allerdings sehr langsam. Die Geschwindigkeit wird durch die Langsamkeit des Diffusionsprozesses begrenzt. Man nennt einen solchen Verdampfungsvorgang *Verdunsten*. Falls das Wasser nicht geheizt wird, nimmt es sich die zum Verdampfen benötigte Entropie aus der Umgebung.

Wir heizen nun das Wasser mit dem Bunsenbrenner. Dabei wird Entropie zugeführt, und zwar mehr, als für das Verdunsten gebraucht wird. Daher nimmt die Temperatur des Wassers zu. Wir betrachten, was bei einer höheren Temperatur passiert, etwa bei 80 °C. Wieder ist der Partialdruck des Wasserdampfes über der Oberfläche gleich dem Sättigungsdruck, diesmal 47360 Pa, siehe Tabelle 5.4. Das Wasserdampfdruckgefälle nach außen ist jetzt größer als vorher und damit auch das chemische Potenzialgefälle. Die Diffusion ist daher schneller und damit verdunstet das Wasser auch schneller.

Etwas Neues passiert nun, wenn der Partialdruck des Wassers gleich dem Gesamtdruck der Atmosphäre wird. Dann befindet sich über der Oberfläche gar keine Luft mehr. Die Folge ist, dass der Wasserdampf nicht mehr durch die Luft hindurchzudiffundieren braucht. Er schiebt die Luft einfach weg, so als wäre sie ein Kolben. Diesem Vorgang wird, im Gegensatz zur Diffusion, gar kein Widerstand mehr entgegengesetzt. Der Verdampfungsvorgang wird also nicht mehr durch Diffusion behindert. Er läuft von jetzt an sehr schnell, und zwar so schnell, wie die Entropie vom Bunsenbrenner nachgeliefert wird. Jetzt wird auch die ganze Entropie zum Verdampfen verwendet, sodass sich das Wasser nicht mehr weiter erwärmt. Dieses Verdampfen, das nicht mehr durch die Luft behindert wird, nennt man *Sieden*.

Verdunsten: Verdampfen, dessen Geschwindigkeit durch Diffusion bestimmt wird.

Sieden: Verdampfen, dessen Geschwindigkeit durch Entropienachlieferung bestimmt wird.

Wir können nun auch eine interessante Erscheinung verstehen: Ist der Luftdruck niedriger als 1 bar, so siedet Wasser bei einer Temperatur, die niedriger als 100 °C ist. Denn ist der Luftdruck niedriger, so schafft es der von der Oberfläche des flüssigen Wassers kommende Dampf schon früher, d. h. bei niedrigerer Temperatur, die Luft vollständig zu verdrängen.

Man beobachtet diese Erscheinung zum Beispiel im Gebirge: Auf einem hohen Berg, d. h. dort wo der Luftdruck geringer ist, ist auch die Siedetemperatur des Wassers niedriger als 100 °C.

Aufgabe

- In 5400 m Höhe beträgt der Luftdruck etwa 0,5 bar. Welches ist die Siedetemperatur des Wassers?

5.7 Der Stoffwiderstand bei Phasenübergängen

Die Übergänge zwischen dem festen, dem flüssigen und dem gasigen Zustand laufen meist ganz ungehemmt ab. Der Stoffwiderstand ist null. Bei Wasser ist das recht offensichtlich: Wenn man ein Stück Eis, also festes Wasser, erwärmt etwa von $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ an aufwärts, so beobachtet man, dass das Wasser zunächst fest bleibt. Bei genau $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnt es zu schmelzen. Solange nicht alles Eis geschmolzen ist, steigt die Temperatur nicht über $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wir haben uns so an dieses Verhalten gewöhnt, dass wir es für ganz normal halten. Eigentlich ist es aber eher überraschend. Wenn nämlich der Phasenübergang durch einen Widerstand behindert wäre, so würde man erwarten, dass das Eis eine Temperatur über $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ annehmen würde. Erst nach und nach würde es schmelzen. Ebenso würde flüssiges Wasser auch unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ existieren können. Oder flüssiges Wasser über $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Dampf unter $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tatsächlich kann man zum Beispiel Wasser über $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzen. Man muss allerdings mit größter Vorsicht verfahren: Das Wasser muss doppelt destilliert sein, das Erhitzen geschieht am besten in einem Ölbad. So kann man es erreichen, dass das Wasser bis zu über $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ flüssig bleibt, obwohl sein chemisches Potenzial in der Gasphase geringer ist.

Bei vielen anderen Phasenübergängen verhält es sich mit dem Stoffwiderstand ganz anders: Der Umwandlungswiderstand ist so hoch, dass der Phasenübergang praktisch gar nicht ablaufen kann. Ein Beispiel hierfür ist der Übergang vom Diamant zum Grafit. Das chemische Potenzial des Grafits ist bei Normalbedingungen definitionsgemäß gleich 0 kG . Das des Diamants ist höher, nämlich $2,9\text{ kG}$. Diamanten müssten sich also, wenn es allein nach dem chemischen Potenzial ginge, von selbst in Grafit verwandeln. Bekanntlich tun sie das nicht. Der Grund: Der Stoffwiderstand ist so hoch, dass der Prozess vollständig gehemmt ist.

In einigen selteneren Fällen ist auch der Phasenübergang flüssig \rightarrow fest stark gehemmt. Die Schmelztemperatur von Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ist $48,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entzieht man der Schmelze Entropie, so nimmt die Temperatur stetig ab, und zwar bis weit unter $48,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, ohne dass der Phasenübergang beginnt.

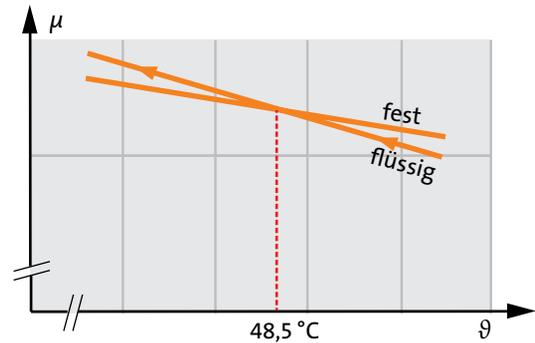


Abb. 5.13 Das chemische Potenzial der flüssigen bzw. der festen Phase als Funktion der Temperatur. Beim Abkühlen unter $48,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bleibt das Natriumthiosulfat flüssig, obwohl das chemische Potenzial der festen Phase niedriger ist.

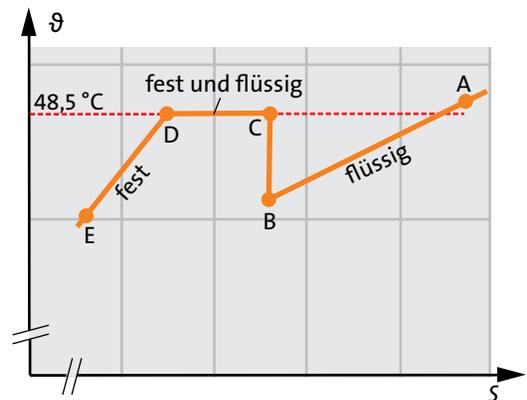


Abb. 5.14 Beim Entzug von Entropie läuft das Natriumthiosulfat zunächst von A nach B. Es bleibt dabei flüssig. In B wird der Erstarrungsprozess ausgelöst. Ein Teil des Natriumthiosulfats erstarrt. Die übrige Entropie bewirkt ein Ansteigen der Temperatur auf die Gleichgewichtstemperatur.

Das chemische Potenzial dieser Flüssigkeit ist höher als das des festen Stoffs bei derselben Temperatur, Abb. 5.13. Der Phasenübergang findet nicht statt, weil der Umwandlungswiderstand „unendlich hoch“ ist.

Man kann nun aber die Reaktion „einschalten“, indem man einen kleinen Kristall festes Natriumthiosulfat in die Schmelze gibt. Ausgehend von diesem Kristall beginnt die Flüssigkeit zu erstarren. Abb. 5.14 zeigt den Vorgang im T - S -Diagramm. Wir beginnen bei Punkt A: Das Natriumthiosulfat ist flüssig, seine Temperatur ist über $48,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wir entziehen der Flüssigkeit Entropie, die Temperatur nimmt ab, und zwar bis weit unter $48,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wenn wir nun bei B den Auslöserkristall in die Flüssigkeit geben, so geht das System sehr schnell über in den Zustand C: Ein Teil der Schmelze erstarrt, die Temperatur nimmt zu, bis sie die Gleich-

gewichtstemperatur erreicht hat. Wenn man weiter Entropie entzieht, so geht die Entwicklung weiter über die Punkte D und E.

Man wendet diesen Effekt an in Wärmespeichern. Solange man die Erstarrung nicht auslöst, ist die Entropie in der nichterstarrten flüssigen Phase gespeichert und kann nicht entweichen. Wenn man sie herauslassen möchte, löst man einfach den Erstarrungsprozess aus. Vielleicht ist dir ein solcher Entropiespeicher schon einmal in Form eines „Handwärmers“ begegnet.

5.8 Alles verdunstet, alles löst sich

Einen wichtigen Phasenübergang haben wir bisher kaum beachtet. Er findet statt, wenn sich ein Stoff löst. Kochsalzkristalle in Wasser gebracht lösen sich auf. Der feste Zustand des Salzes ist die eine Phase, der gelöste die andere. Der Lösungsvorgang läuft sehr langsam ab. Es ist wie beim Verdunsten: Direkt über der Oberfläche der Salzkristalle herrscht chemisches Gleichgewicht zwischen festem und gelöstem Kochsalz, Abb. 5.15.

Die Konzentration hat den höchsten Wert, den sie überhaupt annehmen kann: die *Sättigungskonzentration*. Das gelöste Salz diffundiert von dort aus weg zu Stellen, wo die Konzentration geringer ist. Dadurch entsteht Platz, sodass sich weiteres Salz lösen kann. Da die Diffusion sehr langsam geht, geht auch das Lösen langsam. Hat man genügend Salz in den Wasserbehälter getan, so kommt der Lösungsvorgang irgendwann

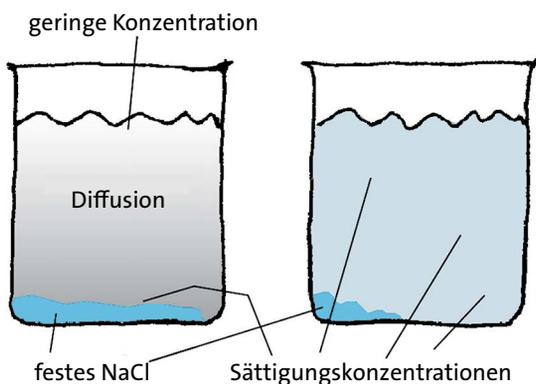


Abb. 5.15 (a) Über der Oberfläche der Kochsalzkristalle ist die Salzlösung gesättigt: das chemische Potenzial ist gleich dem des festen NaCl. In größerer Entfernung ist das chemische Potenzial geringer. Daher diffundiert das gelöste Kochsalz weg. (b) Die Sättigungskonzentration ist überall erreicht. Der Phasenübergang ist zum Stillstand gekommen.

zum Stillstand: wenn die Salzlösung überall gesättigt ist. Jetzt hat das chemische Potenzial des NaCl überall – an allen Stellen der Lösung, so wie im festen Salz – denselben Wert.

Für das gut lösliche NaCl ist die Sättigungskonzentration in kaltem Wasser 6,1 mol/Liter, für das schlecht lösliche Kalziumkarbonat ist sie 0,000 14 mol/Liter.

Wir kommen nun zu einer interessanten Frage: Es gibt doch wohl Stoffe, die sich in anderen Stoffen gar nicht lösen. Glas löst sich nicht in Wasser, denn bekanntlich löst sich ja ein Wasserglas nicht auf in dem Wasser, das wir hineingießen. Der Benzintank löst sich nicht im Benzin auf und das Schnapsglas nicht im Alkohol. Nun sind diese selbstverständlichen Feststellungen aber nicht verträglich mit dem was wir über das chemische Potenzial gelernt haben. Warum nicht?

Wir erinnern uns an die Gleichung, die das chemische Potenzial eines gelösten Stoffes als Funktion der Konzentration beschreibt:

$$\mu(c) - \mu(c_0) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{c}{c_0}\right).$$

Abb. 5.16 zeigt noch einmal den Graphen dazu.

Man sieht, dass für $c \rightarrow 0$ das chemische Potenzial gegen minus unendlich geht, es wird beliebig klein. Diese Tatsache hat nun eine interessante Konsequenz: Wenn wir irgendeinen festen Stoff A in einen flüssigen Stoff B bringen, so ist das chemische Potenzial von A in der Lösung zunächst unendlich niedrig, da ja seine Konzentration null ist. Das bedeutet aber, dass es einen Antrieb gibt für den Übergang aus der festen in die gelöste Phase. Es muss sich also etwas von A lösen. Es kann sein, dass eine winzige Menge reicht, um das chemische Potenzial von A in der gelösten Phase auf den Wert in der festen Phase zu bringen. Aber die Konzentration darf nicht null bleiben. Mit anderen Worten:

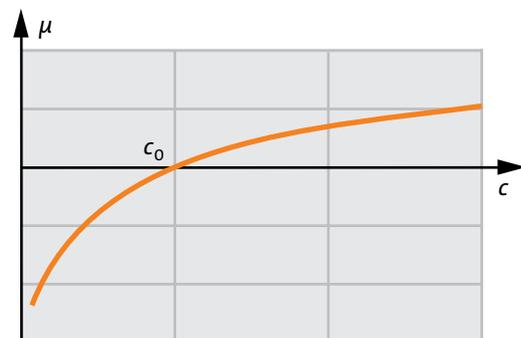


Abb. 5.16 Wenn die Konzentration gegen null geht, geht das chemische Potenzial gegen minus unendlich.

5.9 Phasenübergänge in Natur und Technik

Jeder Stoff löst sich in jedem anderen Stoff.

Der Unterschied zwischen einem gut löslichen, einem schlecht löslichen und einem „nicht löslichen“ Stoff ist nur die Sättigungskonzentration. Bei „nicht löslichen“ Stoffen kann die Sättigungskonzentration sehr, sehr niedrig sein.

Diese Einsicht können wir auch auf andere Phasenübergänge übertragen.

Es gibt Flüssigkeiten, die leicht verdunsten, Äther oder Alkohol zum Beispiel. Es gibt Flüssigkeiten, die nicht so leicht verdunsten, etwa Wasser. Und es scheint Flüssigkeiten zu geben, die gar nicht verdunsten: dickflüssiges Öl, oder Quecksilber. Tatsächlich verdunsten aber auch diese. Nur ist ihre Sättigungskonzentration so gering, dass man davon fast nichts merkt.

Es gibt Flüssigkeiten, die sich scheinbar nicht mit bestimmten anderen Flüssigkeiten mischen. Gießt man Benzin und Wasser zusammen, so bildet sich eine Trennfläche aus – unten das Wasser, oben das Benzin, Abb. 5.17.

Tatsächlich löst sich aber in dem Wasser etwas Benzin, und zwar so viel, dass das chemische Potenzial des Benzins oberhalb der Trennfläche gleich ist dem chemischen Potenzial des Benzins, das im Wasser gelöst ist. Außerdem ist aber aus demselben Grunde in dem Benzin oberhalb der Trennfläche etwas Wasser gelöst.

Abb. 5.18 zeigt noch einmal einen nach oben offenen Behälter mit Wasser.

Bisher haben wir nur das Wasser betrachtet. Nicht nur unter der sichtbaren Oberfläche ist Wasser, sondern auch darüber, in der Gasphase. Die Luft, d. h. der Sauerstoff und der Stickstoff, befindet sich, so schien es, nur oberhalb der Grenzfläche. Nach unseren neuen Erkenntnissen ist das nicht richtig: Im Wasser muss Sauerstoff und Stickstoff gelöst sein – sonst wäre dort

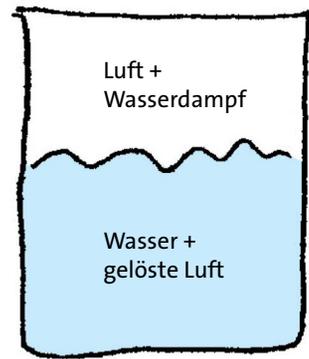


Abb. 5.18 Über der Oberfläche des flüssigen Wassers befindet sich Wasserdampf. Im flüssigen Wasser ist Luft, d. h. Stickstoff und Sauerstoff gelöst.

ja das chemische Potenzial dieser Stoffe minus unendlich, wir hätten kein chemisches Gleichgewicht.

Das gilt natürlich überall, wo Wasser im Kontakt mit Luft steht, d. h. auch überall in der Natur. Das Wasser des Regens, der Flüsse und der Meere enthält Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und andere Gase, aus denen die Atmosphäre besteht. Den im Wasser gelösten Sauerstoff brauchen die Fische.

Für viele Zwecke braucht man ultrareine Stoffe. Wir verstehen jetzt, warum es unmöglich ist, ganz reine Stoffe herzustellen.

Aufgabe

1. Normale Luft enthält 0,03 % CO_2 (Stoffmengenanteil).
(a) Berechne das chemische Potenzial des CO_2 bei Normaltemperatur. Das Wasser eines Sees sei im chemischen Gleichgewicht mit der Luft. (b) Wie hoch ist die CO_2 -Konzentration im Wasser?



Abb. 5.17 In dem Benzin (oben) ist etwas Wasser gelöst und in dem Wasser (unten) etwas Benzin.

5.9 Phasenübergänge in Natur und Technik

Bei einem Phasenübergang nimmt ein Stoff bei festbleibender Temperatur Entropie auf oder er gibt sie ab – je nach der Richtung, in der der Phasenübergang abläuft. Diese Tatsache wird technisch viel angewendet, und sie ist die Erklärung einiger interessanter Naturerscheinungen.

Die Verdunstungskälte

Wenn du aus dem Schwimmbecken steigst, und besonders wenn sich zusätzlich noch die Luft bewegt, frierst du. Das Wasser auf deiner Haut verdunstet.

Dazu braucht es Entropie, und diese entzieht es deinem Körper. Das Verdunsten geht besonders schnell, wenn das bereits verdunstete Wasser durch die bewegte Luft weggetragen wird.

Heißer Dampf ist gefährlicher als heißes Wasser!

Es ist längst nicht so schlimm, wenn dein Finger etwas Wasser von 100 °C abbekommt, als wenn er mit Dampf von 100 °C in Berührung kommt. In beiden Fällen wird Entropie auf den Finger übertragen, was eine Verbrennung zur Folge haben kann. Beim Dampf ist die Gefahr aber viel größer, denn der Dampf kondensiert am Finger und gibt dabei einen zusätzlichen, großen Entropiebetrag an den Finger ab.

Entropiespeicher

Man würde gern die im Sommer reichlich zur Verfügung stehende Entropie speichern und für den Winter aufheben.

Eine aussichtsreiche Methode hierfür nutzt einen Phasenübergang aus. Man wählt einen Stoff, der einen Phasenübergang fest → flüssig bei einer passenden Temperatur hat. Etwa 50 °C wären günstig. (Es darf kein Phasenübergang flüssig → gasförmig sein, denn Gase nehmen zu viel Platz ein.) Man schmilzt nun im Sommer eine große Menge des Stoffs mithilfe von Sonnenenergie. Im Winter holt man Entropie und Energie heraus und heizt damit ein Haus.

Wenn die Energiepreise in der Zukunft stark steigen, könnte dieses Verfahren der Nutzung von Sonnenenergie konkurrenzfähig werden.

Das Kühlen von Getränken mit Eis

Um eine Cola zu kühlen, kann man sie in den Kühlschrank stellen. Die Wärmepumpe des Kühlschranks pumpt die Entropie aus der Cola heraus. Nun möchte man aber oft eine Cola kühlen, während sie auf dem Tisch steht, oder sie wenigstens kühl halten. Du weißt, wie man es macht: Man wirft ein paar Eiswürfel hinein. Warum gießt man aber stattdessen nicht einfach etwas kaltes Wasser in die Cola? Die Wirkung wäre viel geringer. Das Eis in der Cola schmilzt. Zum Schmelzen braucht es Entropie, und die entzieht es der Cola. Das Schmelzen dauert so lange, bis die Temperatur der Cola 0 °C erreicht hat (vorausgesetzt es ist genug Eis drin).

Flüssiger Stickstoff

Wenn man etwas auf eine viel tiefere Temperatur bringen will, aber keine entsprechende Kühlmaschine hat, kühlt man mit flüssigem Stickstoff, den man billig kaufen kann.

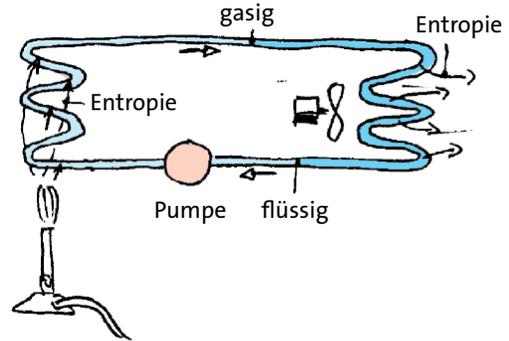


Abb. 5.19 Links wird ein Stoff verdampft. Dabei nimmt er viel Entropie auf. Diese gibt er rechts, beim Kondensieren, wieder ab.

Die Siedetemperatur von Stickstoff ist 77 K (−196 °C). Wie kann aber flüssiger Stickstoff überhaupt existieren, da doch die Umgebung eine viel höhere Temperatur hat? Man bewahrt den Stickstoff in einem gut wärmeisolierenden Behälter auf. Die wenige Entropie, die durch die Isolation hindurchgeht, hat ein ständiges, sehr langsames Sieden des Stickstoffs zur Folge. Die Temperatur des zurückbleibenden flüssigen Stickstoffs bleibt immer gleich 77 K, genauso wie siedendes Wasser seine Temperatur von 100 °C behält. So kann man den flüssigen Stickstoff tagelang aufbewahren.

Entropietransport mit Phasenübergängen

Wir hatten früher gesehen, dass Entropietransport durch Konvektion viel wirksamer ist als durch Wärmeleitung. Es gibt nun ein Transportverfahren, das noch besser funktioniert als die gewöhnliche Konvektion, Abb. 5.19. Der Stoff, der sich in den Rohren befindet, wird links, bei der Entropiequelle verdampft. Dabei nimmt er viel Entropie auf. Er fließt dann durch die obere Leitung nach rechts. In der rechten Rohrschlange kondensiert er, wobei er die vorher aufgenommene Entropie wieder abgibt. Früher funktionierten Zentralheizungen nach diesem Prinzip – die sogenannten Dampfheizungen. Sie hatten allerdings einige Nachteile: Sie waren schwer zu regeln, und durch das Kondensieren des Dampfes entstanden in den Heizkörpern unangenehme Geräusche.

Heute wird das Verfahren unter anderem bei Wärmepumpen angewendet, etwa im Kühlschrank. In der Rohrschlange im Innern des Kühlschranks verdampft die Kühlflüssigkeit. Dabei nimmt sie Entropie auf. In der Rohrschlange außen kondensiert sie und gibt dabei Entropie ab. (Damit sie an der wärmeren Stelle kondensiert und an der kälteren verdampft,

5.9 Phasenübergänge in Natur und Technik

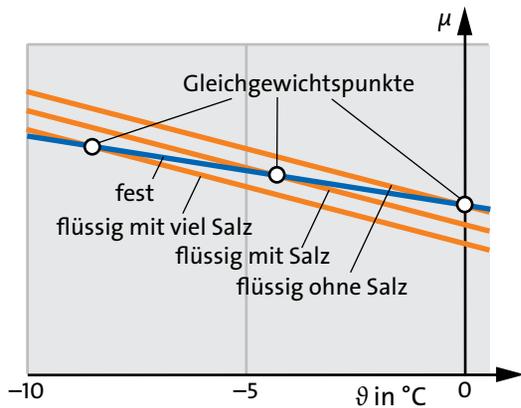


Abb. 5.20 Die μ - ϑ -Kurve des Wassers liegt um so tiefer, je höher die Salzkonzentration ist.

muss an der wärmeren Stelle der Druck höher sein als an der kälteren, und dafür sorgt ein Kompressor.)

Auch die Natur nutzt dieses Verfahren des Entropietransports aus. In der Atmosphäre laufen ständig Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge ab. Wenn Wasser an einer Stelle verdunstet, wird es dort kälter. Der Wasserdampf wird mit der Luft an eine andere Stelle getragen, wo er kondensiert. Dort wird es wärmer.

Kältemischungen

Wir hatten früher gesehen, dass das chemische Potenzial einer Flüssigkeit abnimmt, wenn man einen anderen Stoff in ihr löst. Salzwasser hat ein niedrigeres chemisches Potenzial als reines Wasser. Daher liegt die ganze μ - ϑ -Kurve des Wassers umso tiefer, je mehr Salz gelöst ist, Abb. 5.20. Als Folge davon verschiebt sich der Schnittpunkt der μ - ϑ -Kurven von flüssiger und fester Phase zu tieferen Temperaturen, wenn man dem Wasser Salz zusetzt. Und das bedeutet, dass der Schmelzpunkt davon abhängt, ob und wie viel Salz in dem Wasser gelöst ist.

Löst man in einer Flüssigkeit einen Fremdstoff, so sinkt die Schmelztemperatur.

Diese Tatsache nutzt man aus, wenn man im Winter Salz streut. Das Eis auf der Straße schmilzt, obwohl die Temperatur unter 0 °C ist.

Man kann den Effekt auch ausnutzen, um auf sehr bequeme Art tiefe Temperaturen zu erzeugen.

Stell eine Eis-Wassermischung her aus flüssigem Wasser und in kleine Stücke geschlagenem Eis oder Schnee. Da feste und flüssige Phasen im Gleichgewicht sind, beträgt die Temperatur 0 °C . Gib nun eine große-

re Menge Kochsalz hinzu und rühr um. Die Temperatur sinkt bis unter -10 °C . Durch die Zugabe des Salzes sinkt das chemische Potenzial des flüssigen Wassers. Als Folge davon schmilzt Eis. Da es dazu Entropie braucht und wir von außen keine Entropie nachliefern, nimmt die Temperatur ab. Die Temperaturabnahme führt zu einer Zunahme des chemischen Potenzials des Salzwassers. Der Schmelzvorgang kommt zum Stillstand, wenn das chemische Potenzial des Salzwassers gleich dem des festen Wassers geworden ist.

6 GEKOPPELTE STRÖME

6.1 Ein Stoff – mehrere Energieträger

Energie ist immer an einen Energieträger gekoppelt. Wir haben daher Energietransporte schematisch so dargestellt, wie es Abb. 6.1 zeigt: ein Pfeil für die Energie, einen für den Träger. Der Energieträger ist eine der mengenartigen Größen

- Impuls p
- Masse m
- Stoffmenge n
- Entropie S
- elektrische Ladung Q .

Wir haben uns bisher auf Energietransporte beschränkt, bei denen nur ein einziger Energieträger eine Rolle spielt, also *entweder* Impuls *oder* Entropie *oder* elektrische Ladung... Die Stärke des Energiesstroms berechnete sich nach einer der Gleichungen:

- $P = v \cdot F$
- $P = \psi \cdot I_m$
- $P = \mu \cdot I_n$
- $P = T \cdot I_S$
- $P = \varphi \cdot I$.

Wir haben so getan, als bestünde der ganze Vorgang darin, dass nur zwei physikalische Größen strömen: die Energie und *ein* Energieträger.

Tatsächlich müssten wir eigentlich damit rechnen, dass mehr als nur ein Energieträger existiert, ja dass alle Energieträger gleichzeitig zum Energiestrom be-

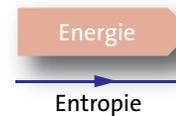


Abb. 6.1 Schematische Darstellung eines Energietransports: ein Pfeil für die Energie, ein Pfeil für den Energieträger

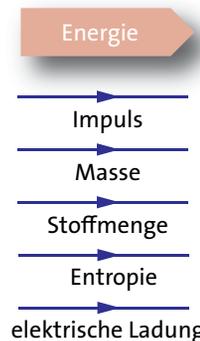


Abb. 6.2 Im Allgemeinen gibt es mehrere Energieträger

itragen, Abb. 6.2. Der Energiestrom ist dann die Summe aus den Ausdrücken $v \cdot F$, $\psi \cdot I_m$, usw.:

$$P = v \cdot F + \psi \cdot I_m + \mu \cdot I_n + T \cdot I_S + \varphi \cdot I. \quad (6.1)$$

Tatsächlich sind aber in vielen Fällen von praktischer Bedeutung einige oder fast alle der Summanden gleich null. Ein solcher Summand kann dabei auf zwei Arten

6.1 Ein Stoff – mehrere Energieträger

zu null werden: Entweder weil die Stromstärke (der zweite Faktor) null ist, oder weil die Antriebsgröße (der erste Faktor) null ist.

Beispiel

Wärmeleitung in einem Metallstab

Es fließt ein Entropiestrom, die Temperatur ist von null verschieden, der Summand $T \cdot I_S$ in Gleichung (6.1) ist also von null verschieden.

Es fließt aber keine Masse, kein Impuls und keine elektrische Ladung. Daher verschwinden die Summanden $v \cdot F$, $\psi \cdot I_m$ und $\varphi \cdot I$. Einen Stoffmengenstrom gibt es zwar, denn mit der Entropie fließen Teilchen, die sogenannten Phononen. Deren chemisches Potenzial ist aber null, sodass auch der Term $\mu \cdot I_n$ nicht zum Energiestrom beiträgt.

Nun gibt es aber noch einen anderen Grund dafür, dass sich die Gleichung (6.1) vereinfacht. Um diesen zu verstehen, betrachten wir die Energieversorgung eines elektrischen Gerätes, also ein Problem, das wir eigentlich längst „im Griff“ haben, Abb. 6.3.

Wir wollen uns aber jetzt nicht nur um den Strom der beiden physikalischen Größen elektrische Ladung und Energie kümmern. In den Leitungen fließt ja ein Strom von negativ geladenen Teilchen, den Elektronen. Die Elektronen tragen aber nicht nur Ladung und Energie, sie haben auch Masse, Stoffmenge, Entropie und Impuls. Mit dem Elektronenstrom verbunden ist daher ein ganzes „Bündel“ von Strömen mengenartiger Größen:

- ein Energiestrom
- ein Ladungsstrom
- ein Massestrom
- ein Stoffmengenstrom
- ein Entropiestrom
- ein Impulsstrom.

Wenn wir den Energiestrom berechnen wollen, der mit dem Elektronenstrom fließt, so müssen wir zunächst einmal alle mitfließenden Energieträger berücksichtigen. Alle Summanden von Gleichung (6.1) liefern einen Beitrag zum Energiestrom.

Vom Beitrag des Massestroms können wir nun absehen, da die Masse der Elektronen sehr klein ist, und aus demselben Grund vom Impulsstrom. Zu berücksichtigen bleiben aber immer noch der elektrische Strom (Ladungsstrom), der Stoffmengenstrom und der Entropiestrom.

Nun führen aber zu unserem elektrischen Gerät zwei Leitungen, die Hin- und die Rückleitung für die Elektronen. In beiden fließt ein Energiestrom. In der Hinleitung

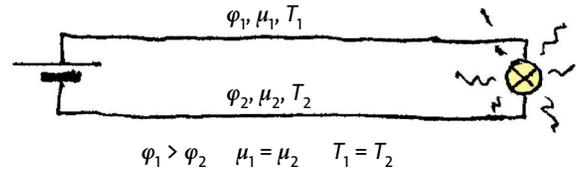


Abb. 6.3 Da chemisches Potenzial und Temperatur der Elektronen in Hin- und Rückleitung gleich sind, tragen Stoffmenge und Entropie zum Netto-Energiestrom nicht bei.

$$P_1 = \varphi_1 \cdot I + \mu_1 \cdot I_n + T_1 \cdot I_S$$

und in der Rückleitung

$$P_2 = \varphi_2 \cdot I + \mu_2 \cdot I_n + T_2 \cdot I_S$$

Die gesamte an das Gerät abgegebene Energie ist die Differenz aus hin- und wegfließendem Energiestrom:

$$P = P_1 - P_2 = (\varphi_1 - \varphi_2) \cdot I + (T_1 - T_2) \cdot I_S + (\mu_1 - \mu_2) \cdot I_n \quad (6.2)$$

Nun haben aber die Elektronen am Ausgang des Geräts:

- dieselbe Temperatur
 - dasselbe chemische Potenzial
- wie am Eingang.

Es ist also

$$T_1 = T_2$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

und damit bleibt von Gleichung (6.2) nur

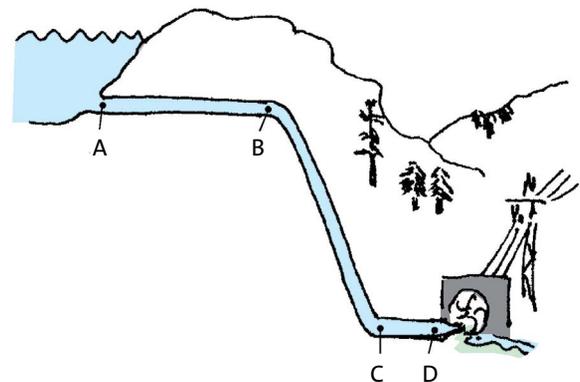


Abb. 6.4 Zwischen A und B ist die Masse Energieträger, zwischen B und C wird der Energieträger gewechselt. Zwischen C und D ist die Stoffmenge Energieträger.

$$P = (\varphi_1 - \varphi_2) \cdot I,$$

die bekannte Gleichung für den elektrischen Energiestrom.

Oft wird bei ein und demselben Stoffstrom die Energie zwischen den verschiedenen Energieträgern, die zu dem Stoff gehören, hin- und hergeschoben. Ein besonders übersichtliches Beispiel hierfür ist die Energieversorgung eines Wasserkraftwerks, das einen großen Höhenunterschied ausnutzt, also ein Kraftwerk im Gebirge, Abb. 6.4. Wir verfolgen das Wasser auf seinem Weg aus dem Stausee bis zum Schaufelrad der Turbine.

Da die Temperatur des Wassers unverändert bleibt, interessiert uns die Entropie nicht. Die elektrische Ladung spielt keine Rolle, da das Wasser ungeladen ist. Von Bedeutung sind die drei Energieträger Masse, Stoffmenge und Impuls. Gleichung (6.1) reduziert sich daher auf

$$P = v \cdot F + \mu \cdot I_n + \psi \cdot I_m \quad (6.3)$$

Auf dem Weg von A nach B ist die Geschwindigkeit gering. Da der Druck klein ist, ist auch das chemische Potenzial klein. Nur das Schwerepotenzial ist hoch – die Leitung verläuft ja in großer Höhe. Wir können daher die beiden ersten Terme auf der rechten Seite von Gleichung (6.3) gegen den dritten vernachlässigen und es bleibt

$$P = \psi \cdot I_m$$

Das Wasser trägt zwischen A und B Energie, weil sein Schwerepotenzial hoch ist. Energieträger ist die Masse.

Auf dem Wege von B nach C nimmt sein Schwerepotenzial ab. Legen wir den Nullpunkt der Höhe dorthin, wo das Kraftwerk steht, so ist dort auch das Schwerepotenzial null. An der Geschwindigkeit hat sich auf dem Weg von B nach C nichts geändert, aber der Druck, und damit das chemische Potenzial, hat zugenommen. Aus Gleichung (6.3) wird also:

$$P = \mu \cdot I_n.$$

Das Wasser trägt zwischen C und D Energie, weil sein chemisches Potenzial hoch ist. Energieträger ist die Stoffmenge.

Den verbleibenden Weg des Wassers durch die Düse, von D nach E, betrachten wir in der Vergrößerung, Abb. 6.5. In der Düse wird das Wasser beschleunigt. Dabei nimmt sein Druck ab. Wenn es aus der Düse austritt, hat er auf den normalen Umge-

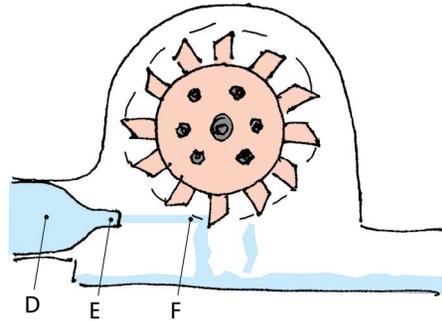


Abb. 6.5 Ausschnitt aus Abb. 6.4. Zwischen D und E wird der Energieträger gewechselt. Zwischen E und F ist der Impuls Energieträger.

bungsdruck abgenommen. Das ist gegen den Druck vor der Düse vernachlässigbar.

Aus Gleichung (6.3) wird also:

$$P = v \cdot F$$

Das Wasser trägt von E nach F Energie, weil seine Geschwindigkeit hoch ist. Energieträger ist der Impuls.

Auf seinem Weg von A nach F vom Stausee zur Turbine hat das Wasser Energie transportiert. Die Energie hat dabei drei verschiedene Träger gehabt. Sie hat zweimal den Träger gewechselt.

Wir können den ersten dieser Trägerwechsel, den zwischen den Punkten B und C, benutzen, um eine wichtige allgemeine Beziehung herzuleiten: das chemische Potenzial als Funktion des Druckes in Flüssigkeiten. (Für Gase hatten wir die entsprechende Beziehung schon kennengelernt: μ hängt logarithmisch vom Druck ab.)

Wir verfolgen eine Wasserportion der Masse Δm auf ihrem Weg von B nach C. Sie trägt bei B die Energie

$$\Delta E = \psi \cdot \Delta m = g \cdot h \cdot \Delta m$$

(Das Schwerepotenzial ist $\psi = g \cdot h$.)

Unten angekommen trägt sie dieselbe Energie. Diese berechnet sich hier aber nach

$$\Delta E = \mu \cdot \Delta n$$

Wir setzen die beiden Energiewerte gleich:

$$g \cdot h \cdot \Delta m = \mu \cdot \Delta n$$

und bringen das chemische Potenzial auf die linke Seite:

6.2 Mehrere Antriebe

$$\mu = g \cdot h \cdot \frac{\Delta m}{\Delta n}$$

Wir benutzen die Gleichung für den Schweredruck, um die Höhe h durch den Druck p zu ersetzen. Der Schweredruck ist

$$p = \rho \cdot g \cdot h$$

Wir ersetzen auch gleich ρ durch $\Delta m / \Delta V$.

$$\mu(p) = p \cdot \frac{\Delta V}{\Delta m} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta n}$$

Nach Kürzen von Δm bleibt:

$$\mu(p) = p \cdot \frac{\Delta V}{\Delta n}$$

Das chemische Potenzial ist für Flüssigkeiten proportional zum Druck. Der Proportionalitätsfaktor ist das molare Volumen $\Delta V / \Delta n$.

Aufgaben

1. Welche mengenartigen Größen strömen mit dem Wasser das eine Wassermühle antreibt? Welche dieser Größen ist für die Energieübergabe auf das Wasserrad zuständig? Warum spielen die anderen keine Rolle?
2. Was für ein „Motor“ lädt Energie von Wasser ab, sodass sich nur die Geschwindigkeit des Wassers ändert? (Es gibt solche Maschinen. Falls du sie nicht kennst, versuche sie zu erfinden.) Welches ist der zuständige Energieträger?
3. Bei der Pressluftmaschine in Kapitel 4.5 brauchte man zur Berechnung der umgeladenen Energie nur den chemischen Term $(\mu_1 - \mu_2) \cdot I_n$ zu berücksichtigen. Warum?
4. Eine Pumpe drückt 12 Liter Wasser pro Sekunde in ein Wasserleitungsnetz, in dem ein Überdruck von 4,5 bar herrscht. Wie viel Energie verbraucht die Pumpe? (Berechne zunächst den Stoffmengenstrom, sowie die chemischen Potentiale am Eingang und am Ausgang der Pumpe.)

6.2 Mehrere Antriebe

Wenn ein Strom fließen soll, der durch einen Widerstand behindert wird, braucht man einen Antrieb.

Eine elektrische Potenzialdifferenz ist ein Antrieb für einen elektrischen Strom, eine Temperaturdifferenz ist ein Antrieb für einen Entropiestrom usw.

Was für einen Antrieb braucht man nun aber, wenn man ein ganzes Bündel solcher Ströme antreiben will.

Nehmen wir wieder Wasser. Zu Wasser gehören die Energieträgergrößen Masse, Stoffmenge, Entropie und Impuls. Um den Wasserstrom in Bewegung zu setzen, können wir nun an einer beliebigen dieser Größen „ziehen“ – oder wir können es wenigstens versuchen. Etwa an der Masse, Abb. 6.6a, und es funktioniert: das Wasser fließt den Berg hinunter, weil ein Schwerepotenzialgefälle an der Masse des Wassers zieht. Oder an der Stoffmenge. Auch das funktioniert, Abb. 6.6b: Das Wasser fließt von links, wo das chemische Potenzial hoch ist (denn der Druck ist hoch), nach rechts, wo es niedrig ist. Versuchen wir es noch mit der Entropie, Abb. 6.6c. Der Temperaturunterschied bewirkt zwar einen Entropiestrom, aber dieser fließt einfach durch das Wasser hindurch, er nimmt das Wasser nicht mit.

Wir sehen daran, dass die verschiedenen mengenartigen Größen unterschiedlich stark aneinander gekoppelt sind. So ist die Kopplung zwischen Stoffmenge und Masse fest. Die Masse des Wassers kann sich nicht bewegen, ohne dass sie die Stoffmenge mitnimmt. Die Entropie dagegen kann über Masse und Stoffmenge einfach „hinweggleiten“. Es scheint gar keine Kopplung zu geben. Wir werden später sehen, dass es auch hier einen Mitnahmeeffekt gibt. Allerdings ist dieser viel schwächer als der zwischen Masse und Stoffmenge. Es gibt also eine *lose* Kopplung. Bei geladenen Stoffen, wie Elektronen und Ionen, ist auch die

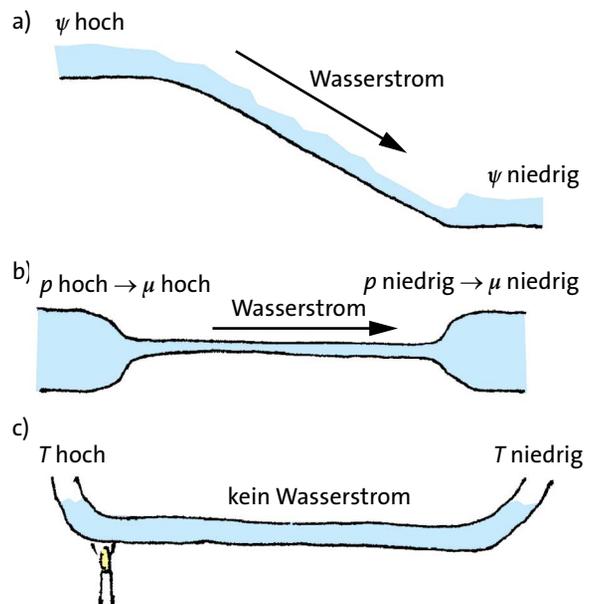


Abb. 6.6 (a) Ein Schwerepotenzialgefälle zieht an der Masse des Wassers. (b) Ein chemisches Potenzialgefälle zieht an der Stoffmenge des Wassers. (c) Ein Temperaturgefälle bewirkt keinen Wasserstrom.

Kopplung zwischen Stoffmenge und elektrischer Ladung fest.

Wir betrachten noch ein konkretes Beispiel. Bei einer Zentralheizung muss Entropie vom Heizkessel zu den Heizkörpern transportiert werden. Man erhitzt dazu im Heizkessel Wasser, d. h. man belädt es mit Entropie. Das Wasser muss dann zu den Heizkörpern gelangen. Das erreicht man mit einer Pumpe. Die Pumpe erzeugt einen Druckunterschied, und damit einen chemischen Potenzialunterschied. Dieser greift an der Stoffmenge an und treibt das Wasser durch die Rohre. Dabei wird die Entropie mitgenommen. Sie würde nicht mitgenommen, wenn es nicht eine, wenn auch schwache, Kopplung zwischen Stoffmenge und Entropie gäbe. Weil die Kopplung schwach ist, kann man aber die Entropie erstens im Kessel leicht auf das Wasser draufladen, und zweitens in den Heizkörpern leicht wieder herunterholen.

6.3 Gleichgewichte

Gewöhnliche Gleichgewichte

Bei den Gleichgewichten, die uns bisher begegnet waren, waren immer zwei Teilsysteme A und B im Spiel.

Wenn sich zwischen zwei Körpern A und B eine wärmeleitende Verbindung befindet, fließt ein Entropiestrom, und zwar so lange, bis sich die Temperaturen von A und B angeglichen haben. Der Zustand, der dann erreicht ist, heißt *thermisches Gleichgewicht*.

Entsprechend hatten wir definiert, was wir unter elektrischem und chemischem Gleichgewicht verstehen: den Zustand, in dem sich zwei elektrische Potentiale bzw. zwei chemische Potentiale angeglichen haben.

Nun müssen wir uns keineswegs darauf beschränken, dass es nur zwei Temperaturwerte, elektrische Potenzialwerte oder chemische Potenzialwerte gibt. Der Stab von Abb. 6.7a hat an jeder Stelle x eine andere Temperatur. Überlassen wir ihn eine Weile sich selbst, so gleichen sich die Temperaturen an. Am Ende sind alle Temperaturwerte untereinander gleich, Abb. 6.7b. Es herrscht thermisches Gleichgewicht zwischen allen Teilen des Stabes.

Thermisches Gleichgewicht: $T(x) = \text{const}$

Ebenso können wir die Definition des chemischen und des elektrischen Gleichgewichts verallgemeinern:

Chemisches Gleichgewicht: $\mu(x) = \text{const}$
Elektrisches Gleichgewicht: $\varphi(x) = \text{const}$

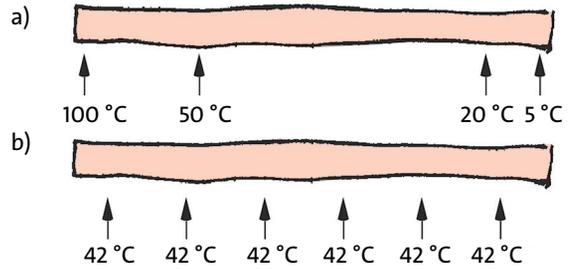


Abb. 6.7 (a) Der Stab hat an jeder Stelle x eine andere Temperatur. (b) Nach einer Weile ist die Temperatur überall gleich: $T(x) = \text{const}$.

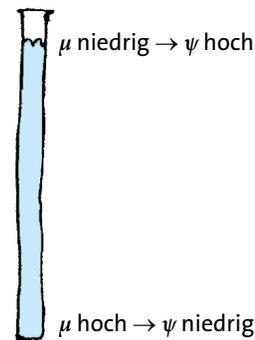


Abb. 6.8 Das chemische Potenzialgefälle zieht jede Wasserportion nach oben, das Schwerepotenzialgefälle nach unten. Der Gesamtantrieb ist null, es herrscht gravito-chemisches Gleichgewicht.

Auch das Schwerepotenzial kann sich ausgleichen, so dass ein Gleichgewicht entsteht. Wir nennen es *Gravitationsgleichgewicht*.

Gravitationsgleichgewicht: $\psi(x) = \text{const}$

Das gravito-chemische Gleichgewicht

Bei der Definition der verschiedenen Gleichgewichte haben wir wieder außer Acht gelassen, dass die verschiedenen mengenartigen Größen aneinander gekoppelt sind. In den betrachteten Beispielen war das erlaubt. Es gibt aber Vorgänge, bei denen diese Kopplung sich auf das Einstellen eines Gleichgewichts auf merkwürdige Art auswirkt.

Abb. 6.8 zeigt einen Behälter mit Wasser: ein senkrecht stehendes, unten geschlossenes Rohr. Warum fließt das Wasser in dem Rohr eigentlich nicht nach oben? Unten ist doch der Druck höher als oben. Man könnte diese Frage abtun und sagen, das sei doch Unsinn. Aber damit ist sie nicht beantwortet. Schließlich glauben wir doch an die allgemeine Gültigkeit der physikalischen Gesetze.

6.3 Gleichgewichte

Man kann aber die Frage einfach mit einer zweiten Frage beantworten: Warum fällt denn das Wasser in dem Rohr nicht hinunter? Das Schwerepotenzial ist doch oben höher als unten.

Du siehst, dass beide Fragen zusammen die Antwort ergeben. An dem Wasser ziehen zwei Antriebe: Das chemische Potenzialgefälle zieht nach oben, das Schwerepotenzialgefälle nach unten. Beide Antriebe heben sich gerade auf. Jede Wasserportion ist weder im chemischen, noch im Gravitationsgleichgewicht. Sie ist in einem Gleichgewichtszustand, der sich aus dem Zusammenwirken von Schwere und chemischem Antrieb ergibt. Man sagt, das Wasser befinde sich im *gravito-chemischen Gleichgewicht*.

Auch für das gravito-chemische Gleichgewicht kann man eine Bedingung aufstellen, wie wir es für die einfachen Gleichgewichte am Anfang dieses Abschnitts gemacht haben.

Es gilt

Gravito-chemisches Gleichgewicht:

$$\mu(x) + M \cdot \psi(x) = \text{const}$$

Auf der linken Seite steht im Wesentlichen die Summe aus chemischem Potenzial und Schwerepotenzial.

Der Faktor $M = m/n$, die molare Masse, sorgt dafür, dass die Maßeinheiten der beiden Summanden auf der linken Seite gleich werden.

Wir wenden die Bedingung für das gravito-chemische Gleichgewicht auf die Luft der Atmosphäre an. Wir nehmen dazu an, die Temperatur sei überall in der Atmosphäre dieselbe. (Diese Annahme ist nicht sehr realistisch. Bekanntlich nimmt die Temperatur nach oben hin stark ab. Trotzdem ist das Ergebnis recht gut.)

Wir nennen die Ortskoordinate h und schreiben die Gleichgewichtsbedingung so:

$$\mu(h) + M \cdot \psi(h) = \mu(h_0) + M \cdot \psi(h_0)$$

Hier ist h_0 der Höhenwert der Erdoberfläche. Wir setzen für das Schwerepotenzial

$$\psi(h) - \psi(h_0) = g \cdot (h - h_0)$$

und für das chemische Potenzial

$$\mu(h) - \mu(h_0) = \mu(p) - \mu(p_0) = R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0}$$

und erhalten

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0} = -M \cdot g \cdot (h - h_0)$$

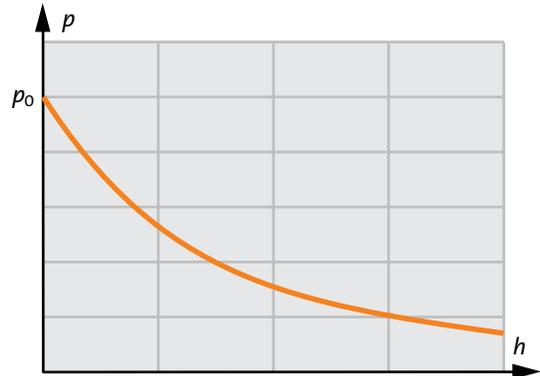


Abb. 6.9 Der Luftdruck als Funktion der Höhe

Division durch $R \cdot T$ ergibt

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-M \cdot g \cdot (h - h_0)}{R \cdot T}$$

Wir setzen nun die linke und die rechte Seite als Argument in die Exponentialfunktion ein (wir bilden „e hoch linke Seite gleich e hoch rechte Seite“):

$$e^{\ln \frac{p}{p_0}} = e^{\frac{-M \cdot g \cdot (h - h_0)}{R \cdot T}}$$

Die linke Seite vereinfacht sich:

$$\frac{p}{p_0} = e^{\frac{-M \cdot g \cdot (h - h_0)}{R \cdot T}}$$

Wir machen nun noch Gebrauch davon, dass wir den Nullpunkt der Höhenkoordinate beliebig festlegen können. Wir setzen fest, dass die Erdoberfläche der Höhennullpunkt ist. Es ist also,

$$h_0 = 0.$$

Außerdem multiplizieren wir die letzte Gleichung noch mit p_0 und erhalten schließlich unser Ergebnis:

$$p = p_0 \cdot e^{\frac{-M \cdot g \cdot h}{R \cdot T}}$$

Der Luftdruck nimmt exponentiell mit der Höhe ab.

Abb. 6.9 zeigt den Graphen von $p(h)$.

Das elektro-chemische Gleichgewicht

Abb. 6.10 zeigt zwei elektrische Leiter, die sich berühren. Der linke ist aus Kupfer, der rechte aus Aluminium. In beiden Leitern befinden sich frei bewegliche Ladungsträger, die Elektronen.

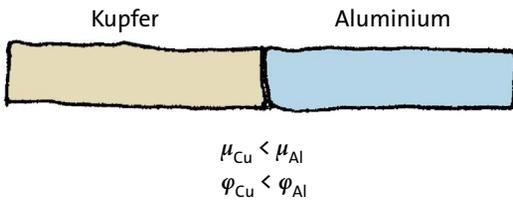


Abb. 6.10 Im Kupfer ist das chemische Potenzial der Elektronen niedriger als im Aluminium. Es fließen Elektronen vom Aluminium zum Kupfer bis der elektrische Antrieb dem chemischen die Waage hält.

Nun ist das chemische Potenzial der Elektronen in den beiden verschiedenen Umgebungen verschieden, siehe Tabelle 6.1: Es ist im Kupfer um etwa 15 kG niedriger als im Aluminium. Sollte dann nicht ein Elektronenstrom von rechts nach links, vom Aluminium zum Kupfer fließen?

Genau das passiert auch in dem Augenblick, in dem man das Kupfer mit dem Aluminium in Kontakt bringt – allerdings fließt der Strom nur für eine sehr, sehr kurze Zeit. Weil Elektronen von dem ursprünglich neutralen Aluminium zum ursprünglich neutralen Kupfer fließen, laden sich beide Metalle elektrisch auf – das Kupfer negativ, das Aluminium positiv. Damit entsteht aber eine elektrische Potenzialdifferenz, und diese zieht nun an den Elektronen in der entgegengesetzten Richtung wie die chemische Potenzialdifferenz. Es fließen nur so lange Elektronen vom Aluminium zum Kupfer, bis der entstehende elektrische Antrieb den chemischen gerade die Waage hält. Obwohl eine elektrische Spannung herrscht, fließt kein elektrischer Strom. Man nennt diese Art von elektrischer Spannung *Kontaktspannung*.

Es entsteht also ein Gleichgewichtszustand, der sich aus dem Zusammenwirken von elektrischem und chemischem Antrieb ergibt. Man sagt, die Elektronen befinden sich im *elektro-chemischen Gleichgewicht*.

Wieder lässt sich eine Gleichgewichtsbedingung aufstellen.

Es gilt

Elektro-chemisches Gleichgewicht:

$$\mu(x) + q \cdot \varphi(x) = \text{const}$$

Auf der linken Seite steht im Wesentlichen die Summe aus chemischem und elektrischem Potenzial.

Der Faktor $q = Q/n$, die molare Ladung, sorgt dafür, dass die Maßeinheiten der beiden Summanden auf der linken Seite gleich werden.

q hängt eng zusammen mit einer Größe, die du vielleicht aus dem Chemieunterricht kennst.

	μ in kG
Cu	0
Na	198
Mg	73
Al	14,4
Fe	8,68
Zn	15,4
Ag	9,65
Pb	38,6

Tab. 6.1 Chemisches Potenzial von Elektronen in verschiedenen Metallen.

Wir betrachten einen elektrisch geladenen Stoff, dessen Teilchen eine positive Elementarladung tragen, z. B. H^+ -Ionen. Für diesen Stoff ist

$$q = \frac{\text{Elementarladung}}{\text{Elementarmenge}} = \frac{1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol}} = 96500 \text{ C/mol.}$$

Man nennt diese Konstante

Faradaykonstante: $F = 96500 \text{ C/mol}$

Für Stoffe, deren Teilchen eine negative Elementarladung tragen, wie zum Beispiel Elektronen, wird

$$q = -F,$$

für Stoffe, deren Teilchen 2 (positive) Elementarladungen tragen wird

$$q = 2 F$$

usw. Allgemein ist also

$$q = z \cdot F$$

wo z eine positive oder negative ganze Zahl ist, die angibt, wie viele Elementarladungen die Teilchen tragen.

Für Elektronen ist $z = -1$, für H^+ -Ionen ist $z = +1$ und für Ca^{2+} -Ionen ist $z = +2$.

Wir schreiben die Bedingung für das elektro-chemische Gleichgewicht unter Verwendung der Faradaykonstante:

$$\mu(x) + z \cdot F \cdot \varphi(x) = \text{const} \quad (6.4)$$

Mithilfe dieser Beziehung können wir die elektrische Potenzialdifferenz zwischen zwei sich berührenden

6.4 Thermoelektrische Energieumwandler

Körpern berechnen, wenn wir die chemische Potenzi-
aldifferenz kennen.

Aufgaben

- Beschreibe einen Vorgang, bei dem sich $\mu(x) = \text{const}$ einstellt.
- Beschreibe einen Vorgang, bei dem sich $\varphi(x) = \text{const}$ einstellt.
- Beschreibe einen Vorgang, bei dem sich $\psi(x) = \text{const}$ einstellt.
- Man kann auch ein Bewegungsgleichgewicht definieren. Wie lautet die Bedingung? Beschreibe einen Vorgang, bei dem sich dieses Gleichgewicht einstellt.
- Prüfe die Gültigkeit der Bedingung für das gravito-chemische Gleichgewicht in Flüssigkeiten. Benutze dazu die Formel für die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials am Ende von Abschnitt 6.1, sowie die Gleichung für den Schweredruck.
- Skizziere den Luftdruck als Funktion der Höhe. Wie ändert sich der Graph $p(h)$ für eine Atmosphäre auf einem anderen Planeten? (Nimm an, der Druck am Boden sei derselbe wie auf der Erde.) Wie sähe der Graph aus, wenn die Atmosphäre aus reinem CO_2 bestünde? (Nimm wieder denselben Druck am Boden.) Wie verändert sich der Graph, wenn die Temperatur höher wird? Beantworte diese Fragen qualitativ.
- Berechne den Druck der Luft in 4000 m Höhe.
- Tab. 6.1 enthält das chemische Potenzial von Elektronen in verschiedenen Metallen. Der Nullpunkt des chemischen Potentials wurde so gewählt, dass für Kupfer $\mu = 0$ ist. Berechne die Kontaktspannung zwischen einem Stück Kupfer und einem Stück Natrium, die sich berühren. Berechne die Spannung zwischen Aluminium und Blei.
- Jemand schlägt ein Perpetuum Mobile vor: Ein Körper aus Kupfer und ein Körper aus Aluminium werden miteinander in Kontakt gebracht. Zwischen den beiden entsteht eine elektrische Kontaktspannung. Man schließt nun zwischen den Körpern ein Lämpchen an. Das Lämpchen – so wird behauptet – leuchtet.

6.4 Thermoelektrische Energieumwandler

Während Stoffmenge n , Masse m und elektrische Ladung Q fest aneinanderhängen, kann die Entropie über die anderen Größen „hinwegrutschen“. Das heißt aber nicht, dass sie mit diesen gar nicht verbunden ist. Sie ist an sie gekoppelt – nur eben nicht sehr fest. Ähnliches gilt für den Impuls. Es gibt nun viele Erscheinungen, die auf solchen losen Kopplungen beruhen. Wir betrachten von diesen nur eine Einzige, den *thermoelektrischen Effekt*.

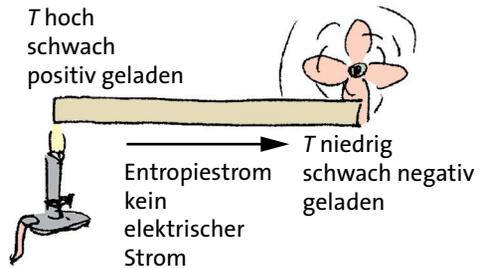


Abb. 6.11 Ein Entropiestrom fließt von links nach rechts. Während er „über die Elektronen hinwegrutscht“, verschiebt er sie etwas nach rechts: der Stab lädt sich am rechten Ende negativ, am linken positiv auf.



Abb. 6.12 Der Besen ist nur schwach an den Schmutz gekoppelt. Deshalb muss man ihn mehrere Male über den Boden bewegen.

Ein elektrischer Leiter wird an einem Ende erhitzt und am anderen gekühlt, Abb. 6.11. Als Folge davon fließt ein Entropiestrom von heiß nach kalt. Dieser Entropiestrom ist nun, wenn auch schwach, an die Elektronen gekoppelt. Er versucht die Elektronen, samt ihrer elektrischen Ladung, Masse und Stoffmenge mitzunehmen.

Man kann sich den Vorgang so vorstellen, Abb. 6.12: Du bist dabei, einen etwas rauhen Fußboden zu kehren. Der Besen nimmt den Schmutz mit, aber nicht vollständig. „Besenstrom“ und „Schmutzstrom“ sind aneinander gekoppelt, aber die Kopplung ist lose. Damit du den ganzen Schmutz wegbekommst, musst du den Besen mehrere Male über den Boden bewegen. Siehst du die Entsprechung? Besen \leftrightarrow Entropie und Schmutz \leftrightarrow elektrische Ladung.

Was passiert nun im Fall unseres elektrischen Leiters? Die Entropie nimmt die elektrische Ladung zunächst etwas mit. Dadurch baut sich aber zwischen den Enden des Leiters eine elektrische Potentialdifferenz auf, die einen Gegenantrieb für die Elektronen darstellt. Wenn thermischer und elektrischer Antrieb

gleich geworden sind, was nach sehr kurzer Zeit passiert, so hören die Elektronen auf, sich zu bewegen. Die Entropie dagegen fließt weiter, sie ist ja nicht fest an die Elektronen gekoppelt.

Wir versuchen, aus dieser Erscheinung etwas Nützliches zu machen: eine elektrische Energiequelle. Man brauchte doch nur, so könnte man denken, an die beiden Enden des Leiters zwei Drähte anzuschließen, die zum Beispiel zu einer Lampe gehen, und diese Lampe müsste leuchten, Abb. 6.13a. Wirklich?

Wir nehmen zunächst das Lämpchen aus dem Stromkreis heraus, Abb. 6.13b. Dann haben wir ja, nach unserer Erwartung, einen kurzgeschlossenen Stromkreis, in dem ein elektrischer Strom fließen sollte. Das ist nun aber ganz und gar nicht der Fall. In der unteren Verbindung B passiert nämlich genau dasselbe wie in der oberen Verbindung A: Die Entropie versucht die Ladung von links nach rechts, d. h. vom heißen zum kalten Ende mitzunehmen. Wir haben also sowohl im Teil A, als auch im Teil B des Stromkreises einen Antrieb von heiß nach kalt. Der Antrieb in A versucht, die Elektronen im Stromkreis im Uhrzeigersinn zu bewegen. Der Antrieb in B versucht, sie gegen den Uhrzeigersinn zu bewegen. Die beiden Wirkungen heben sich gegenseitig auf. Die Elektronen stauen sich etwas am kalten Ende, werden aber nicht im Kreis herumgedrückt. Unsere Erfindung funktioniert also nicht.

Es fehlt allerdings nur wenig, um sie zum Funktionieren zu bringen. Wir brauchen nur die Verbindungen A und B aus verschiedenen Metallen zu machen, z. B. A aus Eisen und B aus Kupfer, Abb. 6.13c. Die Antriebe in A und in B sind jetzt nicht mehr gleich stark, denn die Kopplung der Entropie an die elektrische Ladung ist in den beiden Materialien unterschiedlich. In unserem Fall ist sie im Eisen fast zehnmal so stark wie im Kupfer. An den Elektronen im Eisenteil des Weges zieht die Entropie stärker als im Kupferteil. Der Antrieb im Eisendraht „gewinnt“ gegenüber dem im Kupferdraht. Die Elektronen setzen sich im Uhrzeigersinn in Bewegung.

Falls du die Sache noch nicht vollständig verstanden hast, noch einmal ein Vergleich, Abb. 6.14. Über eine Rolle hängt ein geschlossenes Seil. Du versuchst, das Seil in Bewegung zu setzen, indem du deine Hände von oben nach unten über das Seil wegleiten lässt. Dabei packst du auf beiden Seiten gleich stark zu. Da du gleichzeitig links und rechts ziehst, und zwar gleich stark, bewegt sich das Seil nicht.

Mach nun die Kopplung zwischen Hand und Seil rechts und links unterschiedlich, indem du rechts etwas stärker zupackst. Der Mitnahmeeffekt der rechten

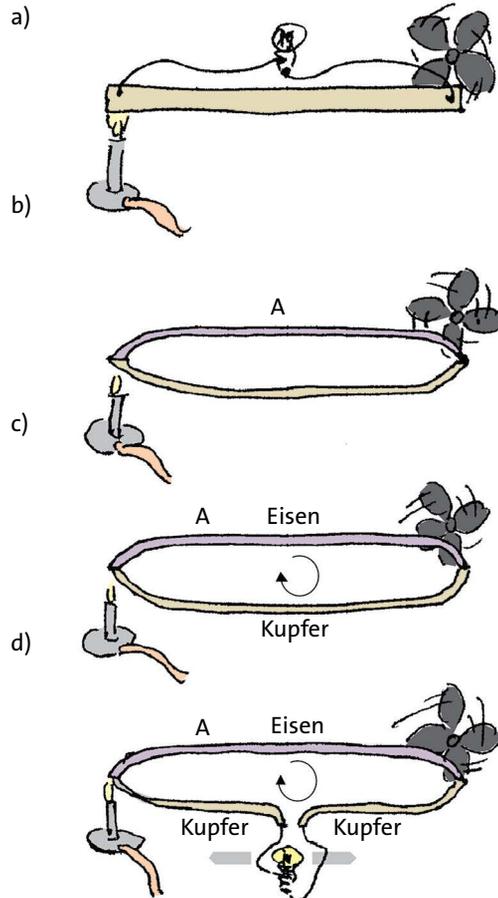


Abb. 6.13 (a) Der Stromkreis ist geschlossen. Leuchtet das Lämpchen? (b) Stromkreis ohne Lämpchen. Sowohl im unteren, als auch im oberen Arm des Stromkreises werden die Elektronen nach rechts getrieben. Es gibt keinen Antrieb, der die Elektronen im Kreis herumdrückt. (c) Die Kopplung zwischen Entropie und elektrischer Ladung ist im Eisen stärker als im Kupfer. Die Elektronen werden im Uhrzeigersinn mitgenommen. (d) Das Lämpchen leuchtet.

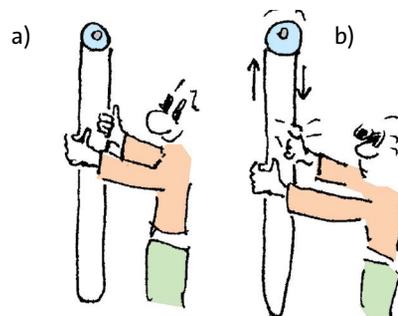


Abb. 6.14 Das Männchen zieht die Hände rechts und links über das Seil. (a) Der Mitnahmeeffekt ist rechts und links gleich, das Seil bewegt sich nicht. (b) Rechts ist der Mitnahmeeffekt stärker, das Seil bewegt sich im Uhrzeigersinn.

6.5 Elektrochemische Energieumloader

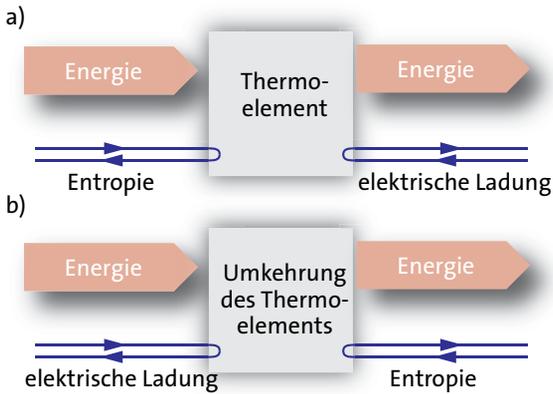


Abb. 6.15 Das Thermoelement (a) und seine Umkehrung (b) als Energieumloader.

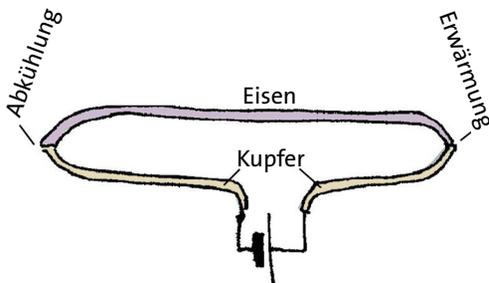


Abb. 6.16 Der elektrische Strom versucht die Entropie mitzunehmen. Die Kopplung ist oben stärker als unten. Am rechten Kontakt häuft sich Entropie an, am linken zieht der Elektronenstrom Entropie ab.

Hand ist nun stärker, und das Seil beginnt, sich im Uhrzeigersinn zu bewegen.

Siehst du die Entsprechung? Hände \leftrightarrow Entropie und Seil \leftrightarrow elektrische Ladung.

Der Mitnahmeeffekt zwischen Entropie und elektrischer Ladung heißt *thermoelektrischer Effekt*, die Vorrichtung von Abb. 6.13d Thermoelement.

Die Spannungen, die man mit einem Thermoelement erzeugt, sind allerdings nur einige mV. Um tatsächlich ein Lämpchen zu betreiben, muss man viele Thermoelemente hintereinander schalten.

Das Thermoelement ist ein Energieumloader, Abb. 6.15a. Die Energie fließt hinein mit Entropie und kommt heraus mit elektrischer Ladung.

Das Gerät funktioniert auch in der umgekehrten Richtung, Abb. 6.15b: Lässt man durch einen Stromkreis, der aus zwei Teilen aus unterschiedlichen Materialien besteht einen elektrischen Strom fließen, Abb. 6.16, so erwärmt sich die eine Kontaktstelle, die andere kühlt sich ab. Die Anordnung arbeitet also als Wärmepumpe.

Thermoelemente haben gegenüber anderen thermoelektrischen Energieumladern einige Vorteile: Sie sind leicht herzustellen und sie sind robust. Ein entscheidender Nachteil ist ihr schlechter Wirkungsgrad. Sie erreichen nur etwa 10 %.

Die wichtigste Anwendung des thermoelektrischen Effekts, in der Richtung, die Abbildung 6.15a entspricht, findet man in Sensoren für Thermometer: Der eine Kontakt befindet sich auf der als bekannt angenommenen Umgebungstemperatur, der andere Kontakt ist der eigentliche Sensor. Ein großer Vorteil gegenüber anderen Thermometern ist, dass ein solcher Kontakt von zwei Drähten sehr hohe und auch sehr tiefe Temperaturen aushält.

Auch für die Umkehrung, Abb. 6.15b, gibt es Anwendungen. Man benutzt den thermoelektrischen Effekt zum Kühlen. Wenn kleine Kühlleistungen gefragt sind, spielt der ungünstige Wirkungsgrad keine Rolle. Dagegen ist es sehr wichtig, dass das Gerät billig ist, geräuschlos arbeitet und keiner Pflege darf.

Aufgabe

1. Es gibt elektrische Leiter, deren Ladungsträger positiv geladen sind. (Es sind die sogenannten Defektelektronen, die du vielleicht bei einer anderen Gelegenheit kennen gelernt hast.) Man kann diese Tatsache ausnutzen, um bessere Thermoelemente als die im Text beschriebenen zu bauen. Warum?

6.5 Elektrochemische Energieumloader

Elektrochemische Zellen sind Geräte, die Energie zwischen den Energieträgern Stoffmenge und elektrische Ladung umladen, und zwar in beiden Richtungen, Abb. 6.17. Es gibt sie in unzähligen Varianten, und sie tragen viele verschiedene Namen. Arbeitet eine solche Zelle so wie es der Abbildung 6.17a entspricht, so nennt man sie Elektrolysezelle. Verschiedene Realisierungen von Abb. 6.17b heißen Flachbatterie, Monozelle etc. Manche dieser Geräte lässt man abwechselnd in die eine oder andere Richtung laufen. Ein Beispiel ist der Akkumulator im Auto.

Alle diese Geräte oder „Zellen“ sind etwas unterschiedlich aufgebaut. Das Wesentliche ihrer Funktionsweise ist aber in allen Fällen gleich. Wir versuchen es im Folgenden zu verstehen anhand eines Systems, das aus technischen Gründen schwer zu realisieren ist, das aber sehr übersichtlich ist, sodass man die Funktionsweise leicht durchschaut.

Die Zelle ist ein elektrochemischer Energieumloader. Sie nutzt die chemische Potenzialdifferenz die ein Gas – in unserem Fall Wasserstoff – durchläuft, wenn es sich entspannt, Abb. 6.18.

In einem Reservoir befindet sich Wasserstoff auf hohem Druck, zum Beispiel 10 bar. In einem zweiten Reservoir ist der Wasserstoffdruck 1 bar.

Die Zelle hat an ihrem linken Ende einen Einlass für den Wasserstoff auf hohem Druck, und am rechten einen Auslass für den Wasserstoff auf niedrigem Druck. Wegen der Druckdifferenz, und damit der chemischen Potenzialdifferenz möchte der Wasserstoff durch die Zelle hindurchströmen. Das wird ihm aber nicht ganz leicht gemacht.

Hinter dem Einlass befindet sich zunächst eine Wand aus Platin, eine sogenannte *Elektrode*. Ebenso vor dem Ausgang.

Platin hat die Eigenschaft, dass es Wasserstoff aufnehmen kann. Zwischen den Platinatomen ist zwar nicht genug Platz für die recht großen Wasserstoffmoleküle. Beim Eintreten zerfallen aber die Wasserstoffmoleküle in Elektronen und Protonen, und diese Teilchen können sich im Platin relativ frei bewegen.

Zwischen den Platinelektroden befindet sich eine Säure, z. B. Schwefelsäure, und durch diese kann der Wasserstoff nicht hindurch – oder wenigstens nicht, ohne einen Trick anzuwenden. Wir müssen die folgende Eigenschaft von Säuren berücksichtigen:

Säuren sind Leiter für Protonen und Nichtleiter für Elektronen.

Der Wasserstoff möchte von links nach rechts. Zu jedem Wasserstoffatom gehören ein Proton und ein Elektron. Proton und Elektron liegen im Platin getrennt voneinander vor. Die Elektronen können nun durch die Säure nicht hindurch. Aber könnten nicht wenigstens die Protonen dem chemischen Antrieb folgen und nach rechts strömen? Tatsächlich passiert etwas, was wir schon kennen: Ganz am Anfang wird eine kleine Menge Protonen durch die Säure von der linken zur rechten Platinelektrode fließen. Dadurch wird aber eine elektrische Potenzialdifferenz aufgebaut, die für die Protonen einen Antrieb in die entgegengesetzte Richtung darstellt. Nach sehr kurzer Zeit heben sich die beiden Antriebe auf, und der Protonenstrom hört auf zu fließen. Für die Protonen herrscht elektro-chemisches Gleichgewicht. Das bedeutet, dass das elektrische Potenzial der rechten Platinelektrode höher ist als das der linken.

Es ist nun aber ganz einfach, auch für die Elektronen einen Weg von links nach rechts zu öffnen: Wir

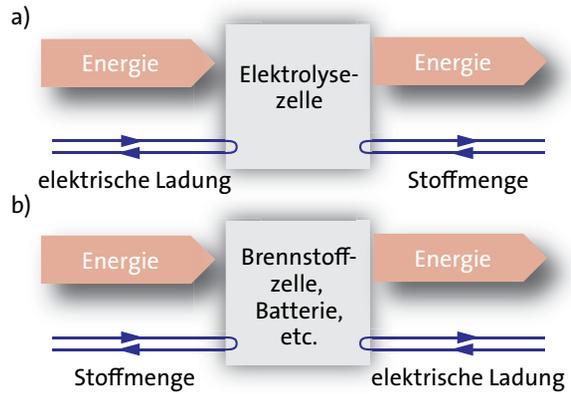


Abb. 6.17 Elektrolysezelle (a) und ihre Umkehrung (b) als Energieumloader

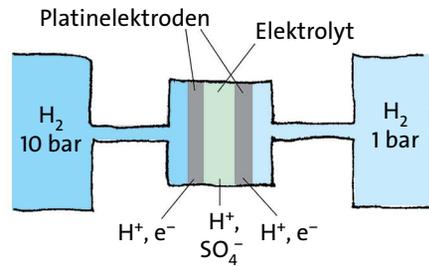


Abb. 6.18 Elektrochemische Zelle. Das chemische Potenzial des Wasserstoffs ist im linken Reservoir höher als im rechten.

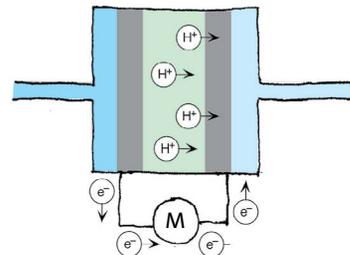


Abb. 6.19 Der elektrische Stromkreis ist geschlossen.

brauchen nur die Platinelektroden über einen Kupferdraht zu verbinden.

Die meisten Metalle sind Leiter für Elektronen und Nichtleiter für Protonen.

(Wir hatten gerade Platin als Ausnahme kennengelernt, es leitet sowohl Elektronen als auch Protonen.)

Diesen Elektronenstrom kann man nun durch irgendeinen elektrischen Energieverbraucher leiten, Abb. 6.19.

6.5 Elektrochemische Energieumwandler

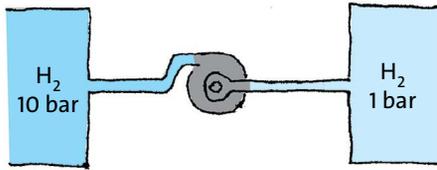


Abb. 6.20 Man kann die chemische Potenzialdifferenz direkt mit einer Turbine ausnutzen.

Man hätte die beiden Wasserstoffreservoirs auch über eine Turbine miteinander verbinden können. Dann hätte man die Energie, die dem chemischen Potenzialunterschied entspricht, mit der Turbine abgezapft, Abb. 6.20.

Tatsächlich haben wir den Druckausgleich anders realisiert: Wir haben die beiden Komponenten des Wasserstoffs – die Protonen und die Elektronen – getrennte Wege gehen lassen und die ganze Energie in der einen Leitung abgezapft.

Praktisch funktioniert die hier beschriebene Zelle deshalb sehr schlecht, weil das Platin für die Protonen kein so guter Leiter ist, wie wir angenommen haben.

Eine Zelle, die unserer sehr ähnlich ist, ist die Konzentrationszelle. Sie nützt die chemische Potenzialdifferenz von gelösten Stoffen unterschiedlicher Konzentration aus. Konzentrationszellen funktionieren zwar, haben aber einen sehr schlechten Wirkungsgrad. Die wirklich guten Zellen – Autobatterien, die verschiedensten käuflichen Monozellen usw. – nutzen kompliziertere chemische Reaktionen aus. Eine chemische Reaktion wird auch von einer chemischen Potenzialdifferenz angetrieben. Man richtet es nun bei diesen Zellen so ein, dass die Edukte räumlich voneinander getrennt sind. Sie können nur zueinander kommen, indem einer der Stoffe in oder an einer Elektrode zerlegt wird in Elektronen plus Ionen. Die Ionen gehen durch den Elektrolyten, die Elektronen durch die Leitung des äußeren Teils des Stromkreises.

Es ist nicht schwer, die elektrische Spannung zu berechnen, die unsere Wasserstoffzelle erzeugt. Wir betrachten die Zelle bei nicht geschlossenem Stromkreis. Die Protonen befinden sich dann im elektro-chemischen Gleichgewicht und wir können Gleichung (6.4) anwenden. Die Summe

$$\mu + z \cdot F \cdot \varphi$$

muss für die linke und die rechte Platinelektrode denselben Wert haben:

$$\mu_{\text{links}} + z \cdot F \cdot \varphi_{\text{links}} = \mu_{\text{rechts}} + z \cdot F \cdot \varphi_{\text{rechts}}$$

Wir nennen die Potenzialdifferenzen

$$\mu_{\text{links}} - \mu_{\text{rechts}} = \Delta\mu, \quad \varphi_{\text{links}} - \varphi_{\text{rechts}} = \Delta\varphi$$

Damit wird

$$\Delta\varphi = -\frac{\Delta\mu}{z \cdot F}$$

Die chemische Potenzialdifferenz ist nach unserer Logarithmus-Formel

$$\Delta\mu = R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0}$$

Mit $p = 10 \text{ bar}$, $p_0 = 1 \text{ bar}$, $R \cdot T = 2500 \text{ G}$, $z = 1$, $F = 96500 \text{ C/mol}$ ergibt sich $\Delta\varphi = 0,06 \text{ V}$.

Aufgabe

1. Die Wasserstoffzelle, die wir als Beispiel betrachtet hatten, erzeugt eine enttäuschend kleine elektrische Spannung. Wie müssten die Drücke der Reservoirs sein, damit eine Spannung von 1 V entsteht?

7 THERMISCHE STRAHLUNG

7.1 Licht hat Entropie

Ein heißer Gegenstand, z. B. ein Metallklotz wird von selbst kalt, seine Entropie fließt in die Umgebung ab – in die Luft und in die Unterlage, auf der er liegt. Wir wollen nun versuchen, dieses Abkühlen zu verhindern. Sehr einfach, könnte man denken: Wir bringen den Klotz ins Vakuum, Abb. 7.1. Durch die Luft kann die Entropie dann nicht mehr entweichen. Außerdem hängen wir ihn an dünnen Fäden auf, die nur ein geringes Wärmeleck darstellen.

Man beobachtet nun etwas Merkwürdiges: Trotz unserer Vorsichtsmaßnahmen wird erstens die Vakuumglocke deutlich spürbar warm, und zweitens kühlt sich der Klotz ab (was wir feststellen können, wenn wir ihn wieder herausholen). In anderen Worten: Sowohl die Entropie als auch die Energie des Körpers haben abgenommen. Da nun weder die eine noch die andere Größe vernichtet werden kann, müssen beide auf irgendeinem Wege vom Klotz weggekommen sein.

Falls du Zweifel hast und meinst, die Aufhängung sei doch nicht so perfekt wärmeisolierend: Man könnte den Klotz im Prinzip auch in den luftleeren Weltraum bringen. Auch hier würde er sich abkühlen.

Entropie- und Energiestrom müssen also durch irgendeine unsichtbare Verbindung oder mit einem unsichtbaren Träger durch den luftleeren Raum hindurchgehen können. Wie diese Verbindung zustande kommt, wer der Träger ist, entdeckt man, wenn man den Klotz etwas stärker erhitzt, nämlich so stark, dass er glüht. Wenn er glüht, sendet er etwas aus, das wir alle kennen: Licht. Und Licht geht durch den luftleeren Raum sogar besonders gut hindurch. Es durchquert ja

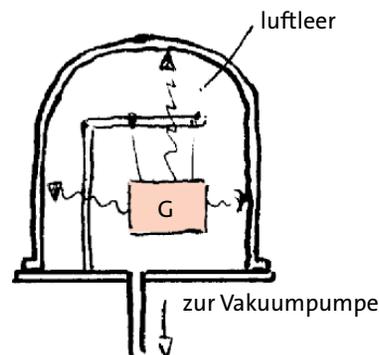


Abb. 7.1 Ein Gegenstand ist im Vakuum aufgehängt. Obwohl praktisch keine wärmeleitende Verbindung zur Außenwelt existiert, kühlt er sich schnell ab.

zum Beispiel die 150 Millionen Kilometer zwischen Sonne und Erde fast ohne Verluste. Auch wenn die Temperatur unseres Gegenstandes noch niedriger ist, sodass er noch nicht glüht, sendet er eine Art Licht aus, nämlich Infrarotlicht – elektromagnetische Strahlung, deren Wellenlänge größer ist als die des sichtbaren Lichts. Wir schließen also, dass elektromagnetische Strahlung außer Energie (das wussten wir schon) auch noch Entropie hat – wenigstens unter den Bedingungen unseres Versuchs.

Tatsächlich ist es richtig, diese Einschränkung zu machen. Du hast wahrscheinlich im Rahmen der Elektrodynamik schon etwas über elektromagnetische Wellen gelernt. Von Entropie war dort aber nie die Rede. Die elektromagnetischen Felder, die wir im Rahmen der Elektrodynamik betrachtet haben, waren nur eine sehr kleine Auswahl von Feldern: Sie waren sehr

7.2 Das Lichtgas – thermische Strahlung

einfach, und ihr Entropieinhalt war null. Kein Wunder also, dass man von der Entropie nichts gemerkt hat.

Elektromagnetische Felder enthalten (im Allgemeinen) Entropie.

7.2 Das Lichtgas – thermische Strahlung

Die ebene Sinuswelle ist ein besonders einfacher Zustand des elektromagnetischen Feldes. Da sie keine Entropie trägt, ist sie für die Thermodynamik aber uninteressant. Es gibt einen anderen, wieder sehr einfachen Zustand des elektromagnetischen Feldes, der für eine thermodynamische Behandlung besonders geeignet ist: das Lichtgas. Mit dem Lichtgas kann die Elektrodynamik wiederum nicht viel anfangen: Die Feldstärkeverteilungen sind zu kompliziert. Das Lichtgas ist wichtig, weil es uns im täglichen Leben oft begegnet. Um eine Vorstellung davon zu bekommen, was ein Lichtgas ist, beginnen wir am besten mit einem Gedankenexperiment: Wir erzeugen ein Lichtgas unter sehr einfachen, wenn auch etwas unrealistischen Bedingungen.

Wir kommen aber zunächst noch einmal zurück zum gewöhnlichen, materiellen Gas. Wenn wir von einem solchen Gas, das sich in einem Behälter befinden soll, sagen, es habe die Temperatur T und den Druck p , so setzen wir voraus, dass alle Teile des Gases miteinander im *thermischen* und im *chemischen* Gleichgewicht stehen. Ein solches *inneres* Gleichgewicht stellt sich bei einem materiellen Gas sehr schnell von selbst ein.

Stell dir vor, in einem Behälter befinden sich Moleküle, die sich alle mit derselben Geschwindigkeit in dieselbe Richtung bewegen, Abb. 7.2a. Diese Moleküle befinden sich natürlich nicht im inneren Gleichgewicht. Nach kürzester Zeit werden ihre Bewegungen aber ganz durcheinandergeraten: Es kommen schließlich alle Bewegungsrichtungen vor, es kommen die verschiedensten Geschwindigkeitsbeträge vor, und der ganze Raum des Behälters ist gleichmäßig ausgefüllt, Abb. 7.2b. Das innere Gleichgewicht hat sich eingestellt. Die Moleküle bilden ein Gas. Vorher hätte man vielleicht gesagt, sie bilden einen Strahl.

Zurück zum Licht. Wir wollen Licht in einen Behälter abfüllen. Damit man es aufbewahren kann, müssen die Innenseiten der Wände des Behälters ideal verspiegelt sein. Reale Spiegel kommen nicht infrage, da jeder

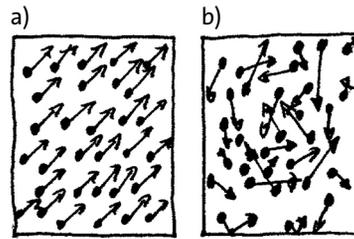


Abb. 7.2 (a) Die Moleküle befinden sich nicht im inneren Gleichgewicht. (b) Nach kurzer Zeit hat sich das Gleichgewicht eingestellt.

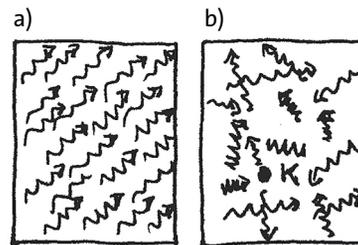


Abb. 7.3 (a) Die Photonen befinden sich nicht im inneren Gleichgewicht. (b) Nach kurzer Zeit hat sich das Gleichgewicht eingestellt.

echte Spiegel einen kleinen Anteil des Lichts absorbiert. Schon nach kurzer Zeit hätte das Licht so viele Reflexionen gemacht, dass nichts mehr von ihm übrig wäre.

Nun taucht allerdings ein Problem auf: In unserem Spiegelkasten kann sich kein inneres Gleichgewicht einstellen, da die Lichtteilchen (die Photonen) – im Gegensatz zu den Molekülen eines materiellen Gases – untereinander fast keine Energie und keinen Impuls austauschen. Sie durchdringen sich praktisch ungestört. Hier ist aber leicht Abhilfe zu schaffen – wenigstens in unserem Gedankenexperiment: Man bringt in den Behälter einen winzig kleinen Körper K , der Photonen aller Frequenzen absorbiert und emittieren kann. Dieses Körperchen sorgt dafür, dass sich im Licht das innere Gleichgewicht einstellt. Der Körper K soll klein sein, damit sein Entropieinhalt immer vernachlässigbar ist gegenüber dem Entropieinhalt des Lichts.

Wir können nun dieselbe Überlegung wie beim materiellen Gas anstellen. Wir bringen in Gedanken Licht in den Kasten, das eine einheitliche Richtung und eine einzige Wellenlänge hat, und das nur auf einen Teil des Kastens konzentriert ist, Abb. 7.3a.

Durch das Körperchen K wird nun Licht absorbiert und emittiert. Das emittierte Licht hat aber eine andere Richtung und eine andere Wellenlänge als das absorbierte. So wird das Licht im Kasten nach kürzester

Zeit auf alle Richtungen, alle Orte und die verschiedensten Wellenlängen verteilt, Abb. 7.3b, und in diesem Zustand bleibt es dann. Es bleibt gleichmäßig auf alle Richtungen verteilt, es bleibt gleichmäßig auf den ganzen Kasten verteilt, und – das Bemerkenswerteste – sein Spektrum ändert sich nicht mehr. Es hat jetzt eine einheitliche Temperatur, nämlich dieselbe wie der Körper K . Sobald das der Fall ist, wird der Körper K nicht mehr gebraucht. Das Licht, das er emittiert und das, welches er absorbiert, sind jetzt gleich.

Das Spektrum des Lichtgases hängt nur von der Temperatur des Lichts ab, nicht aber etwa von der Größe oder der Form des Behälters. In den Abbildungen 7.4 und 7.5 ist das Spektrum für verschiedene Temperaturen dargestellt.

Lichtgas in einem Behälter:

- Das Licht ist gleichmäßig über den ganzen Behälter verteilt.
- Die Lichtstrahlen sind gleichmäßig über alle Richtungen verteilt.
- Das Spektrum hängt nur von der Temperatur des Lichts ab.

Um Licht zu untersuchen, ist es bequem, sich einen Lichtstrahl oder ein Lichtbündel zu verschaffen. Man braucht dazu nur ein Loch in der Behälterwand zu öffnen, sodass Licht austreten kann. Man nennt solches Licht *thermische Strahlung*.

Soweit unser Gedankenexperiment. Es sieht danach so aus, als wären ein Lichtgas und thermische Strahlung etwas sehr seltenes und sehr künstliches: Schließlich gibt es in Wirklichkeit ja keine Kästen mit ideal verspiegelten Wänden.

Tatsächlich entsteht aber thermische Strahlung auch unter viel realistischeren Bedingungen.

Eine Möglichkeit, ein Lichtgas einheitlicher Temperatur zu erzeugen, zeigt Abb. 7.6.

Wieder haben wir einen Behälter. Dieser hat aber Wände, die Licht aller Wellenlängen absorbieren können und die eine einheitliche Temperatur haben. In einem solchen Behälter befindet sich ein Lichtgas, das dieselbe Temperatur hat, wie die Wände. Während die Photonen im Lichtgas des Gedankenexperiments von Abb. 7.3b sich in dem Kasten hin und herbewegen, werden sie hier von den Wänden ständig absorbiert, und die Wände emittieren neue Photonen, die aber dasselbe Spektrum haben wie die absorbierten, sodass das Gas von dem Absorptions- und Emissionsvorgang gar nichts merkt.

Auch aus diesem Kasten tritt thermische Strahlung aus, wenn er ein Loch hat. Nun kann man thermische

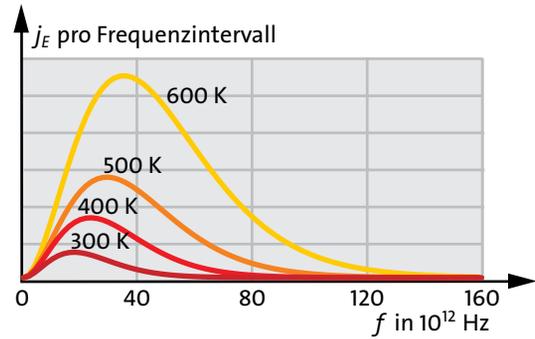


Abb. 7.4 Spektren des Lichtgases für 4 verschiedene Temperaturen des Strahlers. Hochachse: Energiestromdichte pro Frequenzintervall. Rechtsachse: Frequenz in Einheiten von 10^{12} Hz

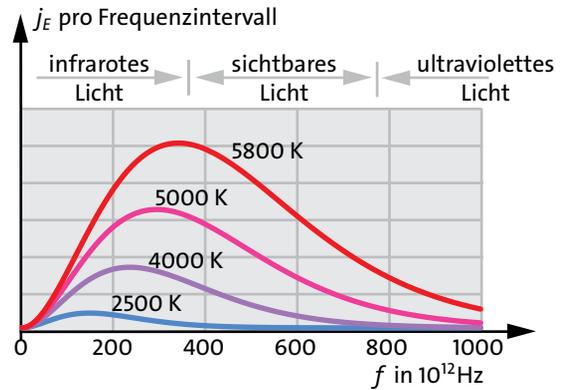


Abb. 7.5 Spektren des Lichtgases für 4 verschiedene Temperaturen des Strahlers. Die obere Kurve entspricht dem Sonnenlicht (5800 K), die untere einer Glühlampe (2500 K).

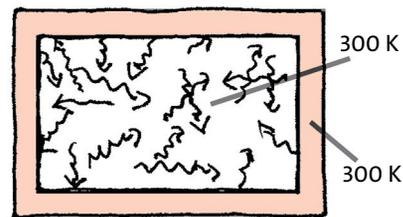


Abb. 7.6 Das Lichtgas in diesem Behälter hat dieselbe Temperatur wie die Wände.

Strahlung aber auf noch einfachere Art erzeugen. Von den Innenwänden des Kastens von Abb. 7.6 wird ja ständig thermische Strahlung absorbiert, und es wird die gleiche Strahlung emittiert. Das heißt also, dass eine Wand oder die Oberfläche eines Körpers, der Licht aller Wellenlängen absorbieren kann und der eine einheitliche Temperatur hat, auch thermische Strahlung emittiert, Abb. 7.7. Solche thermische Strah-

7.3 Emission und Absorption, schwarze Körper

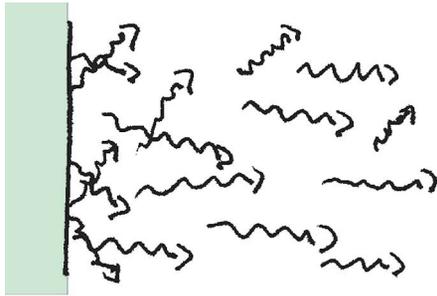


Abb. 7.7 Die Oberfläche eines Körpers, der Licht aller Wellenlängen absorbieren kann, emittiert thermische Strahlung.

lung ist eine sehr bekannte Erscheinung: Viele Körper emittieren thermische Strahlung, wenn sie glühen. Der Leuchtfaden einer Glühlampe, die glühende Kohle im Grill, die Flamme einer Kerze, aber auch die Sonne und die Sterne emittieren thermische Strahlung.

Wir wollen die Ergebnisse unserer Überlegungen festhalten:

In jedem Behälter, dessen Innenwände Licht aller Wellenlängen absorbieren, befindet sich ein Lichtgas.

Ein Körper, der Licht aller Wellenlängen absorbieren kann und der eine einheitliche Temperatur hat, emittiert thermische Strahlung.

Wir wollen noch einen Blick auf die Spektren der thermischen Strahlung werfen, Abbn. 7.4 und 7.5.

1. Es sind kontinuierliche Spektren, d.h. das Licht enthält Beiträge aller Frequenzen, allerdings für die verschiedenen Frequenzbereiche nicht gleich viel. Das Spektrum hat ein einziges Maximum (im Gegensatz zu den Spektren von Leuchtröhren, die viele sehr scharfe Spitzen haben).

2. Wir vergleichen die Spektren von Lichtquellen verschiedener Temperatur: Das Maximum verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen. Man findet:

$$f_{\max} = 0,588 \cdot 10^{11} T \frac{\text{Hz}}{\text{K}} \quad (7.1)$$

Die Frequenz, bei der das Maximum des Spektrums liegt, ist also proportional zur Temperatur. Man kann daher am Spektrum des emittierten Lichts die Temperatur des Körpers ablesen.

3. Die Energiestromdichte j_E , d.h. die Energie, die pro Zeit und pro Fläche emittiert wird, nimmt mit der Temperatur stark zu. (Die Fläche unter den Kurven sind ein Maß dafür.) Es gilt

$$j_E = \sigma \cdot T^4$$

mit

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$$

Das Spektrum der thermischen Strahlung hängt nur von der Temperatur des Strahlers ab. Die Energiestromdichte nimmt mit T^4 zu. Die Lage des Maximums des Spektrums auf der Frequenzachse ist proportional zur Temperatur.

Wie sich diese Gesetze qualitativ auswirken, sieht man gut, wenn man etwa einen Nagel in der Bunsenbrennerflamme erhitzt. Bei nicht zu hohen Temperaturen glüht der Nagel rot. Mit steigender Temperatur beobachtet man:

- Die Helligkeit nimmt sehr stark zu.
- Die Farbe des Lichts verändert sich von Rot über Gelb und Orange zu Weiß.

Aufgabe

1. Berechne die Frequenz, bei der das Maximum für thermische Strahlung liegt, die von einem Strahler mit einer Temperatur von 500 K kommt. Vergleiche mit Abb. 7.4. Welche Wellenlänge hat das Licht, das dem Maximum entspricht?

7.3 Emission und Absorption, schwarze Körper

Wir kommen auf eine Bemerkung im vorigen Abschnitt zurück, die dir vielleicht als etwas nebensächlich erschienen war. Damit ein Körper thermische Strahlung emittiert, muss er Licht *aller* Frequenzen (oder – damit gleichbedeutend – aller Wellenlängen) absorbieren können. Was bedeutet das?

Jedes Photon der Frequenz f_0 hat eine Energie von $h \cdot f_0$. Hier ist h die Plancksche Konstante

$$h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js.}$$

Damit ein System Licht der Frequenz f_0 absorbieren kann, muss es einen Zustand geben, der auf der Energieleiter den Abstand $h \cdot f_0$ vom Grundzustand hat, Abb. 7.8. Wenn das der Fall ist, so kann es aber auch Licht dieser Frequenz emittieren.

Befindet sich das System (ein Atom, ein Molekül oder ein Festkörper) im Grundzustand, und kommt

ein passendes Photon, so wird das Photon absorbiert, und das System geht über in den angeregten Zustand. Befindet sich das System im angeregten Zustand, so kann es unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand zurückkehren.

Ein System, das Photonen der Frequenz f absorbieren kann, kann auch Photonen der Frequenz f emittieren.

Wenn nun ein Körper Licht *aller* Frequenzen absorbieren kann, so kann er auch Licht *aller* Frequenzen emittieren.

Damit ein Körper thermische Strahlung emittiert, muss er Licht aller Frequenzen absorbieren können. Es sieht so aus, als wäre diese Bedingung nie erfüllt, denn jeder Körper absorbiert (und emittiert) doch nur Licht bestimmter Frequenzen oder Frequenzbereiche. Tatsächlich ist aber die Bedingung gar nicht so ernst zu nehmen, wie sie hier formuliert wurde. Praktisch braucht der Körper nur in dem Spektralbereich zu absorbieren, in dem die Spektralfunktion von Abb. 7.4 und Abb. 7.5 deutlich von null verschieden ist. Das ist je nach Temperatur ein anderer Bereich.

Glühende Gegenstände

Kann ein Körper bei allen Wellenlängen des sichtbaren Lichts absorbieren, so beginnt er bei etwa 525 °C rot zu glühen. Bei ungefähr 1000 °C wird das emittierte Licht gelb und ab 1200 °C weiß. Man sieht also einem glühenden Körper seine Temperatur an. Der Glühfaden einer Glühlampe hat eine Temperatur von ungefähr 2500 °K . Abb. 7.5 zeigt, dass bei dieser Temperatur das meiste Licht Infrarotlicht ist. Das erklärt, warum Glühlampen einen so schlechten Wirkungsgrad haben.

Wir hatten geschlossen, dass ein Körper beim Erhitzen nur solches Licht emittiert, das er auch absorbieren kann. Stoffe, die durchsichtig oder weiß sind, absorbieren im sichtbaren Spektralbereich kein Licht. Sie können daher im sichtbaren Spektralbereich auch nicht emittieren. Sie dürften demnach auch nicht glühen können.

Bringe kleine Proben verschiedener Materialien in eine heiße Flamme, die möglichst wenig selbst leuchtet, z. B. die Flamme eines Propanbrenners, wie man ihn zum Hartlöten verwendet, Abb. 7.9. Wir empfehlen, es mit den folgenden Materialien zu versuchen: Eisen, Kohle, Silizium, weiße Kieselsteine, schwarze Kieselsteine, Quarzglas, Saphir. Die meisten der Proben glühen. Das Saphirstück und das Quarzglas dagegen glühen nicht. Was der weiße Kieselstein tut, hängt

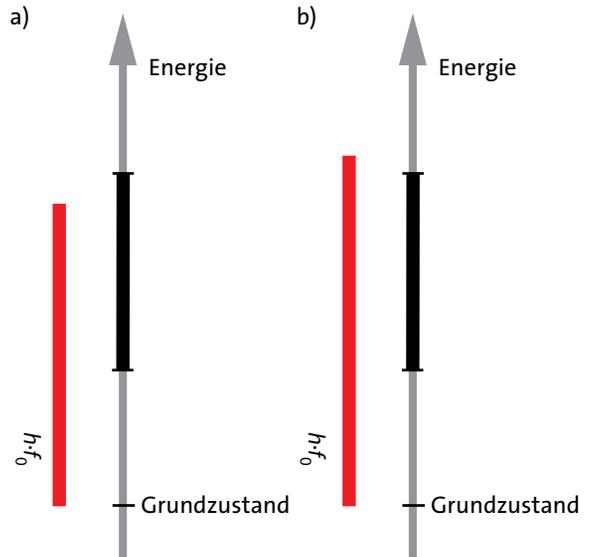


Abb. 7.8 Verschiedene Energieleiter. Das System mit der Energieleiter a) kann Photonen der Energie $h \cdot f_0$ absorbieren und emittieren. Das System mit der Energieleiter b) kann es nicht.

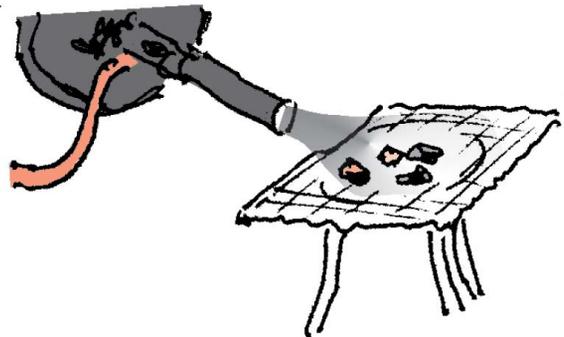


Abb. 7.9 Verschiedene kleine Proben werden erhitzt. Obwohl alle dieselbe Temperatur haben, glühen einige und einige glühen nicht.

davon ab, wie rein er ist. Ist er wirklich sehr weiß und rein, so glüht er nicht. Es kann sein, dass er an einigen Stellen verunreinigt ist. Dann glüht er an diesen Stellen.

Infrarotstrahlung

Zurück zu den absorbierenden Materialien. Auch wenn die Temperatur eines Körpers nicht so hoch ist, dass er glüht, emittiert er thermische Strahlung. Nur liegt dann praktisch das ganze Spektrum im Infraroten, und man sieht die Strahlung nicht. Man kann sie aber spüren. Sicher kennst du Beispiele für diese Erscheinung. Wenn du die Hand über eine eingeschaltete

7.3 Emission und Absorption, schwarze Körper

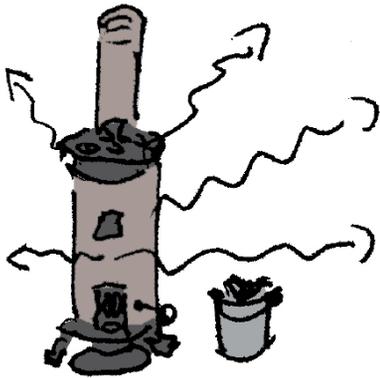


Abb. 7.10 Der Ofen gibt die Entropie mit Infrarotstrahlung ab.

te Herdplatte hältst oder in dichtem Abstand von der Unterseite eines Bügeleisens, spürst du die Infrarotstrahlung. Auch ein gusseiserner geheizter Ofen gibt seine Entropie mit thermischer Infrarotstrahlung ab, Abb. 7.10.

Manche Öfen sind so gebaut, dass möglichst viel Entropie durch Strahlung weggeht, bei anderen Ofentypen hat man sich angestrengt, möglichst viel Entropie mit heißer Luft, durch Konvektion in dem zu heizenden Zimmer zu verteilen. Dasselbe gilt für Heizkörper der Zentralheizung. Man unterscheidet sogenannte Radiatoren (Strahler) und Konvektoren. Damit ein Heizkörper gut strahlt, sollte er doch, nach dem, was wir inzwischen gelernt haben, schwarz sein. Tatsächlich sind die meisten Heizkörper aber weiß. Haben vielleicht die Heizungsbauer die Physik nicht verstanden? Doch, das haben sie. Sie wissen, dass die Heizkörper nur in dem Spektralbereich „schwarz“ sein müssen, in dem der größte Teil der Strahlung anfällt, und das ist bei der Heizung der Infrarotbereich. Tatsächlich ist ein weiß gestrichener Heizkörper „im Infraroten schwarz“.

Emission und Absorption bei Normaltemperatur

Wenn unsere Strahlungsgesetze zutreffen – und das tun sie – dann muss ein Körper nicht nur strahlen, wenn er eine hohe Temperatur hat, sondern auch bei niedrigen Temperaturen, ja bei jeder Temperatur, außer bei $T = 0$ K. Insbesondere muss auch jeder Gegenstand um uns herum strahlen. Für das Spektrum ergibt sich allerdings, dass es vollständig im infraroten Spektralbereich liegt. Das ist einer der Gründe dafür, dass man nichts sieht. (Es gibt noch einen zweiten Grund.)

Einsetzen der Normaltemperatur 298 K in Gleichung (7.1) liefert für das Maximum des Spektrums

$$f_{\max} = 17,5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$$

Dem entspricht eine Wellenlänge von $17 \mu\text{m}$. Das Strahlungsmaximum liegt also weit im Infraroten.

Wenn aber tatsächlich alle Körper mit Normaltemperatur strahlen – müssten sie sich dann nicht abkühlen? Schließlich verlieren sie ja Energie und Entropie. Es ist richtig, dass alle Körper strahlen. Da aber *alle* strahlen, ist unsere Umgebung voll mit thermischer Strahlung, und jeder Körper, der emittiert, absorbiert auch diese *Umgebungsstrahlung*. Jeder Körper emittiert genauso viel Energie und Entropie, wie er absorbiert. Netto sind also Energie- und Entropiebilanz ausgeglichen.

Damit haben wir auch den zweiten Grund dafür, dass man das Infrarotlicht der Umgebungsstrahlung nicht sehen kann. Von diesem Licht geht genauso viel in unsere Augen hinein, wie aus den Augen herauskommt.

Ein Körper, dessen Temperatur niedriger ist als die der Umgebung, wird sich langsam aufwärmen, auch wenn es keine Wärme leitende Verbindung zu einem wärmeren Körper gibt. Der Temperatenausgleich kommt dann dadurch zustande, dass er mit der thermischen Strahlung aus der Umgebung mehr Energie bekommt, als er mit seiner eigenen thermischen Strahlung an die Umgebung abgibt.

Die kosmische Hintergrundstrahlung

Sie ist das schönste Beispiel für ein Lichtgas. Kurz nach dem Urknall ist ein Lichtgas entstanden, welches (im Gegensatz zu allem Licht auf der Erde, das ja nach kürzester Zeit von irgendeinem Körper absorbiert wird) schon mehr als 10 Milliarden Jahre lang „lebt“. Seine ursprüngliche Temperatur war allerdings viel höher als die, die es heute hat: Bei seiner Entstehung war die Temperatur etwa 3000 K, heute ist sie nicht mehr weit weg vom absoluten Nullpunkt, es ist

$$T = 2,7 \text{ K.}$$

Diese Temperaturabnahme ist zustande gekommen durch einen Prozess, den du von den materiellen Gasen her kennst: Das Universum expandiert (es dehnt sich aus), seit es im Urknall entstanden ist. Die Entropie des Lichts im Universum ist dabei nahezu konstant geblieben. Genauso wie die Temperatur eines materiellen Gases abnimmt, wenn es sich (bei konstanter Entropie) ausdehnt, so nimmt auch die Tem-

peratur eines Lichtgases ab, wenn es sich (bei konstanter Entropie) ausdehnt.

Die Sonne und andere Sterne

Auch die Sonne und die anderen Sterne emittieren thermische Strahlung. Es ist daher nicht schwer, die Oberflächentemperatur dieser Objekte von der Erde aus zu bestimmen: Man nimmt das Spektrum auf und schließt aus der Lage des Maximums direkt auf die Temperatur. So findet man für die Oberflächentemperatur der Sonne etwa 5800 K. Bei dieser Temperatur besteht der größte Teil der Strahlung aus sichtbarem Licht. Die Oberflächentemperaturen der anderen Sterne liegen zwischen 3000 K und 20 000 K, Abb. 7.11.

Viel höher sind die Temperaturen im Innern der Sterne. Im Innern der Sonne etwa, dort wo die Kernreaktion abläuft, und von wo die Energie kommt, die die Sonne abgibt, herrscht eine Temperatur von 15 Millionen Kelvin. Und dort befindet sich thermische Strahlung dieser Temperatur. Auf ihrem Weg nach draußen, der etwa 500 000 km lang ist, muss die Strahlung einen sehr großen Wärmewiderstand überwinden. Deshalb hat sich der große Temperaturunterschied zwischen innen und außen aufgebaut.

Aufgaben

1. Das Maximum des Spektrums des Sterns Sirius liegt bei einer Frequenz von $6,5 \cdot 10^{14}$ Hz. Welche Oberflächentemperatur hat Sirius?
2. Es gibt elektrische Heizker, die die Energie konvektiv abgeben, indem sie Luft direkt erwärmen, und es gibt andere, die ihre Energie mit thermischer Strahlung abgeben. Wahrscheinlich hast du beide Heizertypen schon gesehen. Beschreibe sie.
3. Berechne die Energie, die die Sonne pro Sekunde abgibt. Wie groß ist der Energiestrom, der die Erde erreicht? Sonnenradius: $7 \cdot 10^5$ km; Erdradius: 6371 km; Abstand Sonne-Erde: $1,5 \cdot 10^8$ km

7.4 Reversible und irreversible Prozesse mit Licht

Ein Prozess, bei dem Entropie erzeugt wird, kann nicht rückwärts laufen, er ist *irreversibel*. Die Umkehrung würde ja bedeuten, dass Entropie vernichtet wird, und das geht nicht. Wir wollen in diesem Abschnitt einige Prozesse, an denen Licht beteiligt ist, darauf hin untersuchen, ob Entropie erzeugt wird oder nicht.

Tatsächlich gibt es in der Natur keinen Vorgang, bei dem gar keine Entropie erzeugt wird. Es gibt aber Pro-

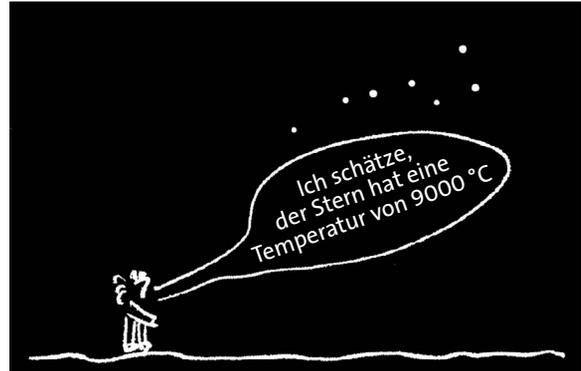


Abb. 7.11 Man kann die Temperatur eines thermischen Strahlers mit den bloßen Augen abschätzen.

zesse, bei denen die Entropieerzeugung sehr gering ist. So kann man die mechanische Reibung oder den elektrischen Widerstand sehr stark vermindern, sodass man von der Entropieerzeugung fast nichts mehr merkt. Ist ein solcher Prozess *reversibel*? Genau genommen nicht. Allerdings kann man zwei Prozesse realisieren, von denen der eine fast die Umkehrung des anderen ist. Wenn wir im Folgenden danach fragen, ob ein Vorgang reversibel ist, so meinen wir also eigentlich immer nur: Ist er stark irreversibel oder ist er schwach irreversibel?

Emission und Absorption

Ein Körper, dessen Temperatur nicht 0 K ist, emittiert elektromagnetische Strahlung. Das bedeutet aber noch nicht, dass seine Energie abnimmt, denn im Allgemeinen wird der Körper gleichzeitig elektromagnetische Strahlung absorbieren. Wie die Energiebilanz ist, hängt davon ab, ob er mehr emittiert als er absorbiert oder umgekehrt.

Wir betrachten zwei Körper A und B, die sich gegenüberstehen, Abb. 7.12. Der linke habe eine höhere Temperatur gegenüber dem rechten, es ist also:

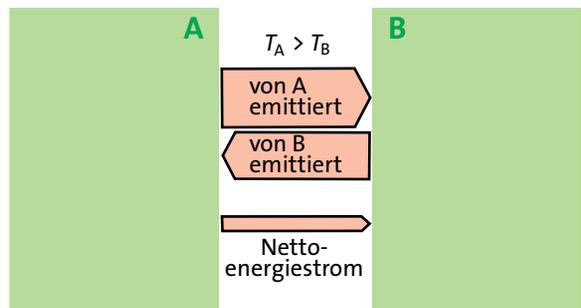


Abb. 7.12 Der Energiestrom von A nach B ist größer als der von B nach A. Es fließt also ein Nettoenergiestrom von A nach B.

7.4 Reversible und irreversible Prozesse mit Licht

$$T_A > T_B.$$

Die vom linken pro Zeit und pro Fläche nach rechts abgestrahlte Energie ist $\sigma \cdot T_A^4$, die vom rechten abgestrahlte ist $\sigma \cdot T_B^4$.

Als Nettoenergiestromdichte ergibt sich:

$$j_E = \sigma \cdot (T_A^4 - T_B^4)$$

Da mehr Energie von links nach rechts geht als von rechts nach links, haben wir einen Nettoenergiestrom von A nach B, vom wärmeren zum kälteren Körper – wie es zu erwarten war. Wenn $T_A = T_B$ wäre, würde netto keine Energie fließen, weder von A nach B, noch von B nach A.

Wir nehmen nun an, dass die Energie, die netto von A nach B fließt, von links her zur Oberfläche von A nachgeliefert wird, und dass sie in B von dessen Oberfläche nach rechts hin wegfließt. Die entsprechenden Stromstärken müssen gleich groß sein. Es muss also

$$P_A = P_B \quad (7.2)$$

sein. Wir können nun sowohl P_A als auch P_B durch Temperatur und Entropiestrom ausdrücken:

$$P_A = T_A \cdot I_{SA}$$

und

$$P_B = T_B \cdot I_{SB}.$$

Mit Gleichung (7.2) folgt

$$T_A \cdot I_{SA} = T_B \cdot I_{SB}.$$

Da $T_A > T_B$ ist, können wir schließen:

$$I_{SA} < I_{SB}.$$

Der Entropiestrom hat auf dem Weg von A nach B zugenommen. Bei dem Emissions-Absorptions-Prozess ist Entropie erzeugt worden, Abb. 7.13.

Die Entropie wird erzeugt sowohl beim Austritt der Energie aus A, als auch beim Eintritt in B, nicht aber auf dem Weg zwischen A und B. Wie sich die Erzeugung auf A und B verteilt, ist eine schwierigere Frage. Wir können ihr hier nicht im Einzelnen nachgehen. Ist der Temperaturunterschied sehr groß, wie etwa zwischen Sonne und Erde, so findet praktisch die ganze Entropieerzeugung bei der Absorption statt.

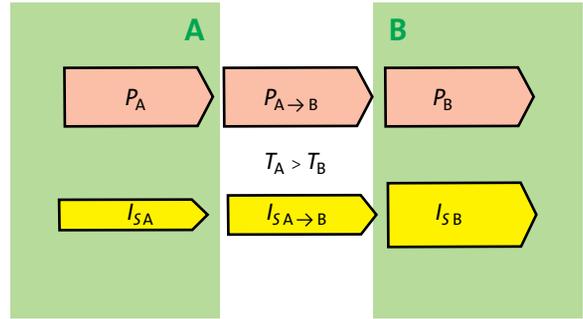


Abb. 7.13 Der Energiestrom ist links und rechts gleich. Der Entropiestrom nimmt beim Austritt aus A und beim Eintritt in B zu.

Wahrscheinlich hast du bemerkt, dass die Energie- und Entropiebilanz dieselbe ist wie beim Wärmefluss durch einen Wärmeleiter von einer höheren Temperatur T_A zu einer niedrigeren Temperatur T_B . Hier wie dort fließt die Energie zusammen mit der Entropie von der hohen zur niedrigen Temperatur, und hier wie dort wird bei diesem Vorgang zusätzliche Entropie erzeugt. Wir fassen zusammen:

Emission und Absorption von thermischer Strahlung

- bei derselben Temperatur: keine Entropieerzeugung; reversibler Prozess;
- bei verschiedenen Temperaturen: Entropieerzeugung; irreversibler Prozess.

Wir betrachten ein Beispiel: Körper A sei die Sonne, Körper B die Erde. Uns interessiert nur der Anteil des Energie-Entropie-Stroms von der Sonne, der die Erde trifft.

Die Temperatur der Sonne ist

$$T_A = 5800 \text{ K},$$

die der Erde

$$T_B = 290 \text{ K}.$$

Mit

$$T_A \cdot I_{SA} = T_B \cdot I_{SB}$$

wird daraus

$$I_{SB} = \frac{T_A}{T_B} I_{SA} = \frac{5800 \text{ K}}{290 \text{ K}} I_{SA} = 20 \cdot I_{SA}.$$

Nach der Absorption auf der Erde ist also der Entropiestrom 20-mal so groß wie vor der Emission auf der Sonne.

Der bei Weitem größte Anteil der Entropie, die die Erde durch das Sonnenlicht bekommt, wird also beim Emissions- und Absorptionsvorgang erst erzeugt. Tatsächlich geschieht die meiste Entropieerzeugung bei der Absorption.

Wir hatten früher verschiedene Vorgänge diskutiert, bei denen Entropie erzeugt wird: bei mechanischer Reibung, bei elektrischen Strömen, die durch Widerstände fließen, bei chemischen Reaktionen.

Nimmt man all diese Vorgänge, die auf der ganzen Erde ablaufen zusammen, so ist die Entropieerzeugung dabei immer noch sehr klein gegen die Entropieerzeugung bei der Absorption des Sonnenlichts.

Ein Gegenstand, der sich in der Sonne erwärmt, bekommt offensichtlich irgendwoher Entropie. Jetzt wissen wir: Der größte Teil dieser Entropie wird bei der Absorption des Lichts erzeugt.

Der größte Teil der Entropie, die die Erde bekommt, wird bei der Absorption des Sonnenlichts erzeugt.

Dieser Vorgang ist im Wesentlichen derselbe, wie wenn man einen starken Laserstrahl oder einen Elektronenstrahl benutzt, um etwas zu erhitzen, oder wenn man etwas im Mikrowellenherd erwärmt. Auch hier wird die Entropie erzeugt, wenn der Laser-, Elektronen- oder Mikrowellenstrahl auf den zu erheizenden Gegenstand auftrifft.

Reflexion und Brechung

Wenn Licht auf einen Spiegel, eine Linse oder ein Prisma fällt, so wird es reflektiert, beziehungsweise gebrochen.

Würde ein Reflexionsvorgang tatsächlich so ablaufen, wie es Abb. 7.14 zeigt, so wäre er reversibel. In Wirklichkeit ist er nur fast umkehrbar. Wir hatten schon erwähnt, dass bei der Reflexion stets ein Teil des Lichts absorbiert wird. Genau genommen ist also die Reflexion nicht umkehrbar.

Auch die Brechung ist näherungsweise reversibel. Der Grund dafür, dass keine vollständige Umkehrbarkeit vorliegt, ist, dass von dem Licht, das etwa auf eine Glasoberfläche fällt, stets ein Teil reflektiert wird, Abb. 7.15a. Abb. 7.15b zeigt die gedachte Umkehrung des Vorgangs. Siehst du, dass das Bild einen unmöglichen Vorgang zeigt?

Genauso, wie wir in der Mechanik manchmal sagen: „Wir wollen die Reibung vernachlässigen, wir

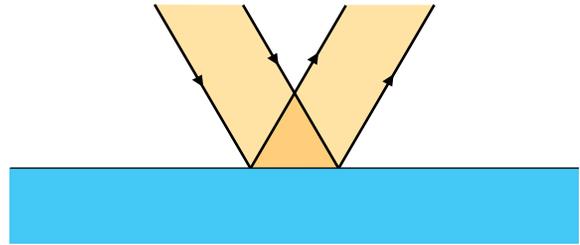


Abb. 7.14 Die Reflexion ist ein fast reversibler Vorgang.

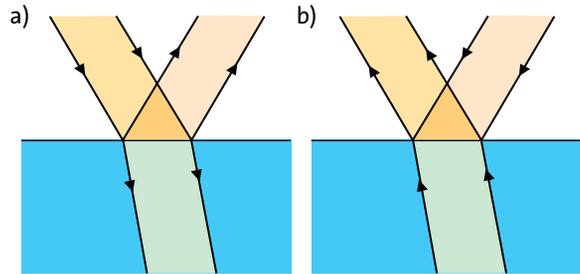


Abb. 7.15 Die Brechung ist ein fast reversibler Vorgang. (a) Ein Teil des einfallenden Lichts wird reflektiert. (b) Die Umkehrung ist, streng genommen, ein unmöglicher Prozess.

wollen annehmen, sie ist so gering, dass wir fast nichts mehr von ihr merken“, so wird man beim Licht oft davon ausgehen können, dass die Irreversibilität bei der Brechung und bei der Reflexion nicht stört. In diesem Sinne kann man also sagen:

Reflexion und Brechung von Licht sind (fast) reversible Vorgänge.

Streuung

Streuung von Licht ist der Vorgang, bei dem ein Lichtbündel einheitlicher Richtung verwandelt wird in Licht, das in die verschiedensten Richtungen läuft.

An jeder weißen Oberfläche wird Licht gestreut, an einem Blatt Papier ebenso wie an einer weißen Wand, Abb. 7.16a.

Licht wird auch gestreut, wenn es auf eine Mattglasscheibe trifft. In diesem Fall läuft das gestreute Licht nicht nur rückwärts weg, sondern auch vorwärts, Abb. 7.16b.

Ein drittes Beispiel von Streuung zeigt Abb. 7.16c. Das Licht der Sonne trifft auf eine Wolkendecke.

In jedem dieser Beispiele unterscheidet sich das einfallende Licht vom auslaufenden in einem wesentlichen Punkt: Der Winkelbereich, über den sich das auslaufende Licht verteilt, ist größer als beim einlaufenden Licht. Im übertragenen Sinn kann man auch

7.4 Reversible und irreversible Prozesse mit Licht

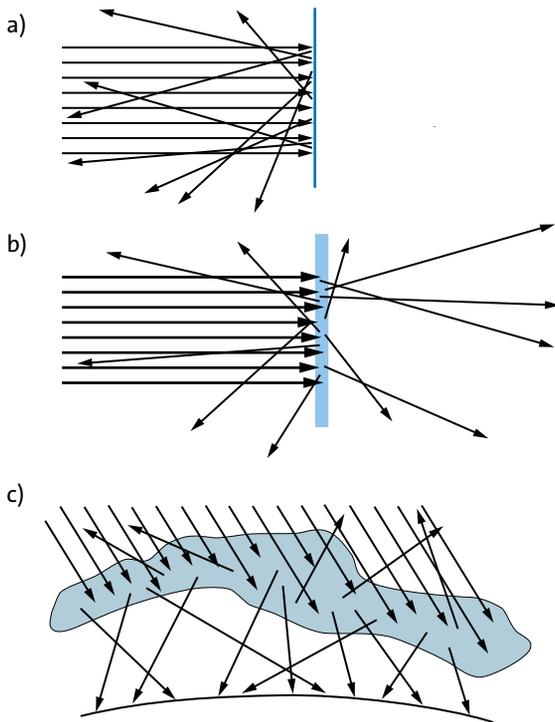


Abb. 7.16 Streuung von Licht (a) an einem Blatt Papier, (b) an einer Mattglasscheibe und (c) an einer Wolke

sagen, bei der Streuung „expandiert“ das Licht in einen größeren Winkelbereich. Diese Expansion ist irreversibel, ähnlich wie die Expansion eines Gases ins Vakuum. Bei der Streuung muss also Entropie erzeugt worden sein. Das gestreute Licht hat mehr Entropie als das ankommende Licht.

Streuung von Licht ist ein irreversibler Vorgang.

Aufgaben

- (a) Skizziere die Sonne, wie sie Licht in den Weltraum emittiert. Skizziere den umgekehrten Vorgang. Sieht man es den Skizzen an, ob einer der beiden Vorgänge nicht erlaubt ist? (b) Skizziere einen Körper auf der Erde, der Sonnenlicht absorbiert. Skizziere den umgekehrten Vorgang. Sieht man es den Skizzen an, ob einer der beiden Vorgänge nicht erlaubt ist?
- Skizziere einen Spiegel und ein Lichtbündel, das von dem Spiegel reflektiert wird. Skizziere den umgekehrten Vorgang. Sieht man es den Skizzen an, ob einer der beiden Vorgänge nicht erlaubt ist?
- Diskutiere den Streuvorgang, der durch das Mattglas einer Glühlampe verursacht wird. Skizziere ein Lichtbündel, das vom Glühfaden kommt. Die Glühlampe befindet sich im Innern eines großen kugelförmigen Lampenschirms aus Seidenpapier. Was passiert mit dem Licht, wenn es auf den Lampenschirm trifft?

8 ENTROPIESTRÖME IN DEN GASHÜLLEN VON PLANETEN UND STERNEN

8.1 Die Troposphäre

Man nennt die Lufthülle der Erde die *Atmosphäre*. Die Luft wird nach oben hin immer dünner. Daher hat die Atmosphäre keine scharfe Grenze. Aber wenn du dich nach oben bewegst und wenn du eine Höhe von etwa 12 km erreicht hast, so liegen etwa 70 % der Luft unter dir. Diesen Bereich, der den größten Teil der Luft enthält und in dem auch die wichtigsten Wettervorgänge ablaufen, nennt man die *Troposphäre*. Die Troposphäre ist im Folgenden der Gegenstand unserer Betrachtung.

Chemische Zusammensetzung

Die Troposphäre besteht zu grob 4/5 aus Stickstoff und zu 1/5 aus Sauerstoff. Daneben enthält sie kleinere Mengen anderer Gase: Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und die Edelgase Argon, Neon und Helium. Genauere Stoffmengenprozentanteile sind in Tabelle 8.1 aufgeführt. Dabei wurde Luft zugrunde gelegt, die kein Wasser enthält. Den Wasseranteil kann man schlecht angeben, da er sehr stark variiert. Er hängt nicht nur vom Ort auf der Erdoberfläche und vom Wetter ab, sondern vor allem auch von der Höhe. Als groben Richtwert kann man sich 1 % merken. An der Erdoberfläche kann der Wassergehalt bis zu etwa 4 % betragen. In 10 km Höhe sind es nur noch ein Tausendstel davon. Für die Stoffe in Tabelle 8.1 ist der prozentuale Anteil unabhängig von der Höhe.

Obwohl CO_2 und H_2O nur einen kleinen Anteil an der gesamten Gasmenge bilden, spielen diese Gase eine wichtige Rolle für den Wärmehaushalt der Erde.

Stoff	% Stoffmenge
N_2	78,08
O_2	20,95
Ar	0,93
CO_2	0,03

Tab. 8.1 Zusammensetzung der Troposphäre

Energieströme durch die Troposphäre

Die Erde bekommt mit dem Licht von der Sonne Energie. Am äußeren Rand der Atmosphäre kommen etwa

$$j_E = 1368 \text{ W/m}^2.$$

an. Man nennt diesen Wert die Solarkonstante. Diese Strahlung trifft die Erde nur von einer Seite. Wir wollen sie in Gedanken auf die ganze Erdoberfläche verteilen. Das ergibt im Mittel 342 W/m^2 . Ein großer Teil dieses Lichts – 31% – ist aber für den Energiehaushalt der Atmosphäre bedeutungslos: Er wird von Luft, Wolken und Erdoberfläche direkt zurückgestreut. Überrig bleiben schließlich noch

$$j_E = 236 \text{ W/m}^2.$$

Dieses Licht wird nun absorbiert, zum größeren Teil an der Erdoberfläche, ein kleinerer Teil schon in der Atmosphäre. Wir machen in unseren Betrachtungen keinen großen Fehler, wenn wir so tun, als würde es nur an der Erdoberfläche absorbiert.

8.2 Schichtungen von Flüssigkeiten

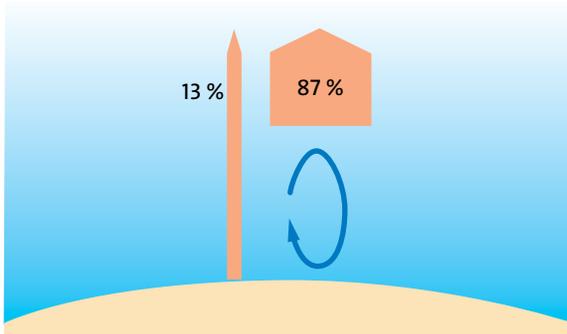


Abb. 8.1 Das Sonnenlicht wird von der Erdoberfläche absorbiert. Dabei entsteht viel Entropie. Ein kleiner Teil davon wird mit Infrarotlicht direkt ins Weltall abgestrahlt. Der größere Teil gelangt mit der Luft konvektiv an die Oberseite der Troposphäre. Von hier aus wird er mit Infrarotlicht abgestrahlt. Die Prozentangaben beziehen sich auf die Energie.

Das Licht bringt zwar schon Entropie von der Sonne mit. Bei der Absorption wird aber noch etwa 20-mal mehr Entropie erzeugt.

Diese Entropie würde nun dazu führen, dass die Erde als Ganzes immer wärmer würde. Das passiert aber nicht, weil die Erde diese Entropie, zusammen mit der entsprechenden Energie, wieder abgibt. Die einzige Möglichkeit, die sie dazu hat, ist die Emission von elektromagnetischer Strahlung in den Weltraum: Wie jeder andere warme Körper, so emittiert auch die Erde elektromagnetische Strahlung. Das Maximum des Spektrums dieser Strahlung liegt im Infrarotbereich.

Nun ist aber die Troposphäre für solche Infrarotstrahlung fast undurchlässig. Nur in einem recht schmalen Bereich des Spektrums, dem *atmosphärischen Fenster*, ist sie durchlässig. Das bedeutet, dass nur ein kleiner Teil der Entropie durch das atmosphärische Fenster direkt von der Erde in den Weltraum gestrahlt wird. Der größere Teil muss zunächst noch von dort, wo sie entsteht, nämlich an der Erdoberfläche, dorthin gelangen, wo sie abgestrahlt wird: zur Außenseite der Troposphäre. Von dort an ist die Atmosphäre für Infrarotlicht durchlässig.

Die Erde wird also ihre Entropie, und damit auch die Energie, auf zwei Wegen los, Abb. 8.1:

- 1. Der kleinere Teil – 13 % der Energie – wird durch das atmosphärische Fenster direkt ins Weltall abgestrahlt.
- 2. Die restlichen 87 % werden zunächst von der Luft aufgenommen, dann bis zur Oberseite der Troposphäre transportiert und erst dort abgestrahlt.

Die Troposphäre wirkt also wie ein wärmedämmendes Material. Man nennt diesen Wärmedämmeffekt den *Treibhauseffekt*, weil auch ein Treibhaus mit Sonnenlicht geheizt wird. Tatsächlich ist das Zustandekommen des Wärmedämmeffektes bei der Erde aber verwickelter als bei einem Treibhaus.

In Abschnitt 8.4 befassen wir uns mit den 87 % der Energie, die durch die Luft transportiert werden. In 8.5 geht es um die restlichen 13 %. Vorher müssen wir aber noch untersuchen, wie sich Flüssigkeiten und Gase im Gravitationsfeld allgemein verhalten.

Die Vorgänge, die in der Atmosphäre ablaufen, sind im Einzelnen sehr kompliziert. Wir müssen uns daher aufs „Grobe“ beschränken. So werden wir davon absehen, dass Druck und Temperatur in der Waagrechten vom Ort abhängen. Wir setzen also für die Dichte, den Druck, die Temperatur, die Energiestromdichte usw. an einem Ort der Erdoberfläche in Gedanken ihren Mittelwert. Wir berücksichtigen nur die Abhängigkeit von der Höhe. Wind, Wetterfronten und ähnliche Erscheinungen können wir so natürlich nicht beschreiben.

Aufgaben

1. Im vorangehenden Abschnitt wurde behauptet, ein Quadratmeter Erdoberfläche bekommt von der Sonne im Mittel 236 W. Berechne diesen Wert aus den anderen Angaben im Text.
2. Wenn die Erde keine Atmosphäre hätte, müsste sie Entropie und Energie direkt mit Infrarotstrahlung abgeben. Welche Temperatur hätte die Erdoberfläche ungefähr? Wenn dir genaue Zahlenwerte fehlen, mach eine Abschätzung.

8.2 Schichtungen von Flüssigkeiten

Was uns interessiert, sind Gase im Schwerfeld, die von unten geheizt werden. Um diese zu verstehen, müssen wir zunächst ein einfacheres System untersuchen: Flüssigkeiten im Schwerfeld.

Stell dir eine Menge Wasser vor – egal ob in einem Behälter oder in einem See –, das keine einheitliche Temperatur hat. Dieses Wasser wird sich so schichten, dass das dichteste Wasser am tiefsten liegt, das mit geringerer Dichte weiter oben. Im Allgemeinen hat kälteres Wasser eine höhere Dichte als wärmeres. Das kältere Wasser wird sich also unten absetzen, das wärmere steigt nach oben. Das Warme „schwimmt“ auf dem Kalten.

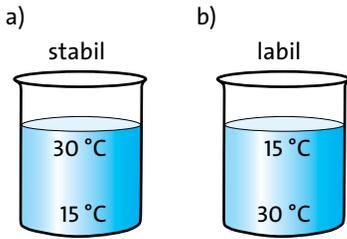


Abb. 8.2 (a) Stabile Schichtung: Die Dichte des Wassers ist oben geringer als unten. (b) Labile Schichtung: Die Dichte des Wassers ist oben größer als unten.

Wenn man eine solche Schichtung stört, indem man das dichtere Wasser nach oben bringt, so wird dieses von selbst absinken. Man nennt eine Schichtung, die sich von selbst einstellt, eine *stabile Schichtung*. Solange das dichtere Wasser noch oben ist, ist die Schichtung labil. Eine labile Schichtung geht von selbst in eine stabile über, Abb. 8.2.

Ein Beispiel einer stabilen Schichtung, das du sicher kennst: An einem sonnigen Tag ist das Wasser eines Sees an der Oberfläche deutlich wärmer als in größerer Tiefe.

Für Wasser, dessen Temperatur zwischen 0 °C und 4 °C liegt, nimmt die Dichte mit wachsender Temperatur zu: Wärmeres Wasser ist dichter als kälteres, Abb. 8.3. Bei der stabilen Schichtung schwimmt jetzt das kältere Wasser auf dem wärmeren.

Daher nimmt die Temperatur in einem zugefrorenen Teich nach unten hin zu, Abb. 8.4.

Wir betrachten noch einen dritten Typ von Schichtung. Man erhält ihn, wenn man das Wasser kräftig umrührt. Du kannst dir vorstellen, was dabei passiert: Die Temperatur wird einheitlich oder homogen. Für die einzelnen Wasserportionen gibt es jetzt keine bevorzugten Lagen mehr. Wenn man eine solche Verteilung des Wassers stört, wird es sich danach nicht von selbst umschichten. Man nennt diesen Zustand *indifferente Schichtung*.

Indifferente Schichtung einer Flüssigkeit:

- die Dichte ist in jeder Höhe gleich;
- die Temperatur ist in jeder Höhe gleich.

Stabile Schichtung einer Flüssigkeit:

- die Dichte nimmt nach unten hin zu.

Labile Schichtung einer Flüssigkeit:

- die Dichte nimmt nach unten hin ab.

Wir wollen nun danach fragen was passiert, wenn man Wasser mit einheitlicher Temperatur, d. h. indifferen-

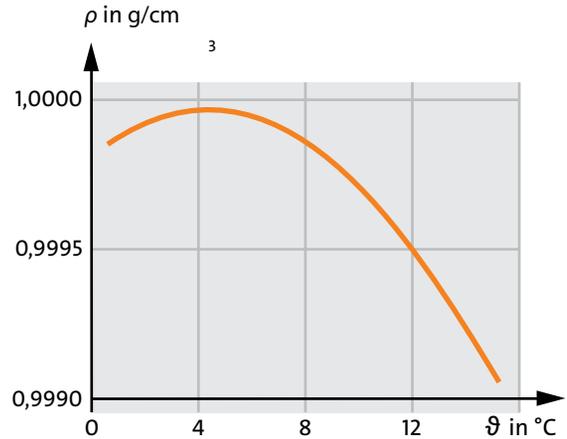


Abb. 8.3 Dichte von Wasser als Funktion der Temperatur. Unterhalb 4 °C nimmt die Dichte wieder ab.

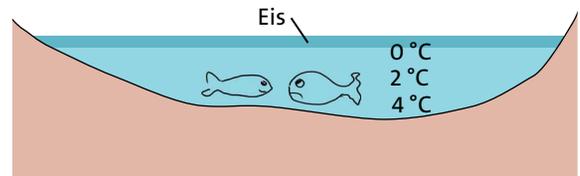


Abb. 8.4 Stabile Schichtung: Das Wasser oben hat eine geringere Dichte als das Wasser unten.

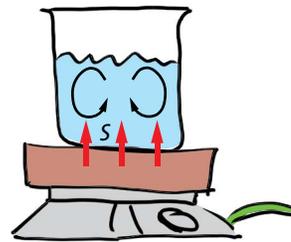


Abb. 8.5 Heizen von unten: Es entsteht Konvektion. Dieses „Umrühren“ sorgt für eine indifferente Schichtung.

ter Schichtung, heizt. Dabei müssen wir unterscheiden, wo geheizt wird, oben oder unten.

Betrachten wir noch einmal den See. Wenn die Wassertemperatur zunächst einheitlich ist und dann die Sonne (natürlich von oben) aufs Wasser scheint, so werden die oberen Schichten wärmer als die unteren. Das Wasser geht aus dem Zustand der indifferenten in den einer stabilen Schichtung über.

Wir heizen nun eine Flüssigkeit von unten. Auch dafür gibt es ein bekanntes Beispiel: das Wasser im Topf auf der Herdplatte, Abb. 8.5.

8.3 Schichtungen in Gasen

Wieder sei die Temperaturverteilung zunächst homogen. Beim Heizen wird nun den unteren Schichten des Wassers Entropie zugeführt. Die Schichtung wird dadurch labil und „kippt um“. Das Wasser von unten geht nach oben, das von oben geht nach unten. Es setzt Konvektion ein. Die Konvektion bewirkt nun ein „Umrühren“ des Wassers. Dieses Umrühren hat zur Folge, dass sich die zugeführte Entropie gleichmäßig verteilt. Damit werden auch die Temperaturunterschiede, die die Heizung verursachen möchte, sofort ausgeglichen.

Erhitzen einer Flüssigkeit von oben:

- Es entsteht eine stabile Schichtung.

Erhitzen einer Flüssigkeit von unten:

- Es setzt Konvektion ein. Die indifferente Schichtung der Flüssigkeit (konstante Temperatur) wird immer wieder hergestellt.

Diese Aussagen kannst du selbst prüfen.

1. Heizung von unten: Ein Topf wird mit Wasser gefüllt und auf der Kochplatte erhitzt. Miss vorsichtig, ohne umzurühren, in verschiedenen Höhen die Wassertemperatur.

2. Das Wasser wird mit einer Infrarotlampe von oben geheizt. Es genügt, dass das Wasser an der Oberfläche eine Temperatur von 35 °C bis 40 °C hat. Miss wieder vorsichtig die Temperatur oben und unten. Wenn du kein Thermometer hast, kannst du auch einfach die Hand vorsichtig ins Wasser tauchen. Falls du keine Infrarotlampe hast, kannst du das Wasser im Backofen mit der Grillheizung von oben erwärmen. (Vorsicht: Der Behälter muss hitzebeständig sein. Pass auf, dass du dich nicht verbrennst.)

Für Wasser im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 4 °C lauten die Regeln anders:

Wasser zwischen 0 °C und 4 °C

Erhitzen von unten:

- Es entsteht eine stabile Schichtung

Erhitzen von oben:

- Es setzt Konvektion ein. Die indifferente Schichtung wird immer wieder hergestellt.

Aufgaben

1. Man bringt in einen Behälter vorsichtig Wasser der verschiedensten Temperaturen zwischen 0 °C und 8 °C. Es wird nicht umgerührt. Was für eine Schichtung stellt sich ein?
2. Begründe den oben stehenden Merksatz für Wasser zwischen 0 °C und 4 °C.

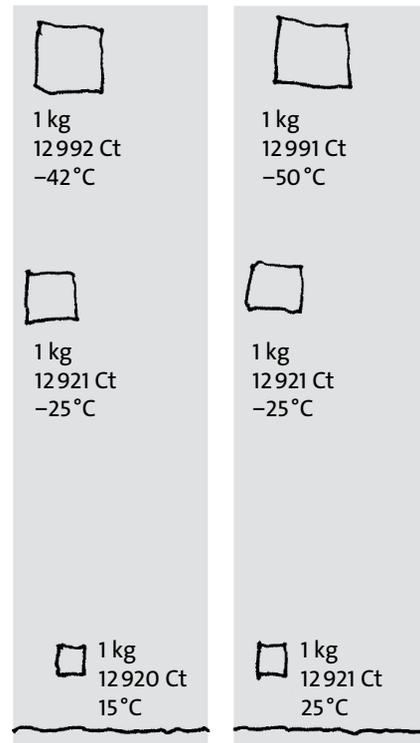


Abb. 8.6 (a) Verschiedene Luftpakete von je 1 kg enthalten zunächst verschieden viel Entropie. (b) Umrühren führt dazu, dass sich die Entropie gleichmäßig auf die Luftpakete verteilt. Die Luftpakete, die sich in größerer Höhe befinden, haben dann eine niedrigere Temperatur als die weiter unten liegenden.

8.3 Schichtungen in Gasen

Vieles ist genauso wie bei den Flüssigkeiten, manches aber ganz anders.

Zunächst kann man die Experimente nicht im Klassenraum oder im Labor machen. Dafür stellt aber die Natur selbst ein sehr schönes Laboratorium dar. Man braucht nur die Vorgänge zu beobachten, die in der Troposphäre ablaufen.

Wir fragen als Erstes danach, wie die indifferente Schichtung aussieht. Wie schichtet sich Luft, wenn man sie kräftig durchrührt? Die Troposphäre der Erde wird durch die Winde ständig gut durcheinandergebracht. Sie befindet sich daher in einem Zustand, der für unsere Zwecke als indifferente Schichtung betrachtet werden kann.

Dieser Zustand unterscheidet sich nun erheblich von der indifferenten Schichtung einer Flüssigkeit. Bei der Luft führt das „Umrühren“ weder zu einer konstanten Dichte noch zu einer konstanten Temperatur. Sowohl Dichte als auch Temperatur nehmen bekannt-

lich nach oben hin ab. Wir wollen uns klarzumachen, was beim „Umrühren“ passiert.

Wir teilen die Luft in Gedanken in viele kleine, gleich große Portionen auf, Abb. 8.6. Mit gleich groß ist gemeint: Portionen derselben Masse (oder derselben Stoffmenge, was auf dasselbe hinausläuft).

Nehmen wir nun zunächst an, die Luft sei sehr ungleichmäßig und unsystematisch geheizt worden, so dass die verschiedenen Luftportionen verschieden viel Entropie enthalten. Umrühren führt nun dazu, dass sich die Entropie zwischen den Luftpaketen neu verteilt, und zwar so, dass jede Portion, jedes Kilogramm Luft, dieselbe Menge Entropie enthält.

Bei gleicher Entropie hat aber ein Luftpaket, das sich weiter oben befindet, eine niedrigere Temperatur als ein Paket in geringerer Höhe. Das hatten wir in Abschnitt 2.5 gelernt. Das Durchmischen führt daher dazu, dass sich in senkrechter Richtung ein Temperaturgefälle einstellt.

Auf den ersten Blick mag das merkwürdig erscheinen. Ist es nicht so, dass Umrühren stets dazu führt, dass sich alles ausgleicht? Das Umrühren des Kuchenteigs führt nicht nur dazu, dass die Zusammensetzung homogen wird, sondern auch, dass die Temperatur einheitlich wird. Obwohl Eier (aus dem Kühlschrank), Mehl (aus dem Regal) und Butter (vorher warm gestellt) zu Anfang verschiedene Temperaturen hatten, so hat der Teig nach dem Rühren nicht nur eine einheitliche Zusammensetzung, sondern auch eine einheitliche Temperatur. Bei der Atmosphäre ist es anders. Die Temperaturverteilung wird nicht homogen.

Vielleicht ist das im Grunde aber doch nicht so merkwürdig. Mit dem Druck verhält es sich schließlich genauso, und darüber wundert man sich auch nicht: Das Umrühren – nicht nur von Luft, sondern auch von Wasser – ändert nichts daran, dass der Druck unten höher bleibt als oben.

Indifferente Schichtung eines Gases:

- die Dichte nimmt nach oben hin ab;
- die Temperatur nimmt nach oben hin ab.

Die Abhängigkeit der Temperatur T von der Höhe h bei indifferenter Schichtung ist sehr einfach, Abb. 8.7. Es ist eine lineare Funktion:

$$T(h) = -a \cdot h + T_0$$

Der Faktor a sagt uns, wie stark die Temperatur mit der Höhe abnimmt. Wir wollen a als *Temperaturgefälle* bezeichnen. Es hängt ab von der Stärke des Schwerefeld-

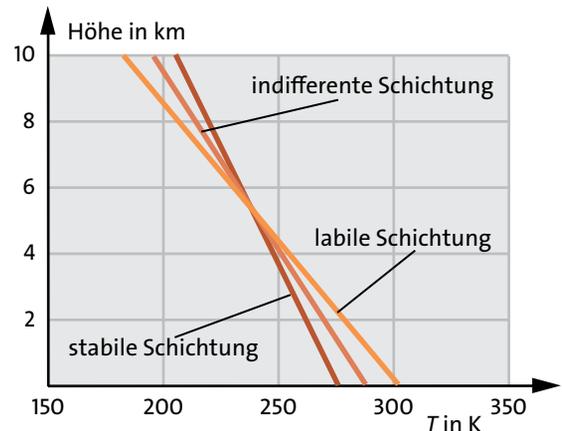


Abb. 8.7 Temperaturverlauf mit der Höhe für wasserfreie Luft. Ist das Temperaturgefälle größer als bei der indifferenten Schichtung, so wird die Schichtung labil, ist es kleiner, so ist die Schichtung stabil.

des (d. h. dem Ortsfaktor g) und von den Eigenschaften des Gases: von seiner molaren Masse und von seiner Erwärmbarkeit. Für wasserfreie Luft über der Erdoberfläche ist $a \approx 10 \text{ K/km}$.

Um die Formel anwenden zu können, muss man noch die Temperatur T_0 am Nullpunkt der Höhe einsetzen. Als Höhennullpunkt wählt man zum Beispiel die Höhe der Meeresoberfläche. T_0 ist dann die Temperatur an der Meeresoberfläche.

Wir werden allerdings im nächsten Abschnitt sehen, dass die Formel für die reale Atmosphäre noch nicht brauchbar ist. Der Grund ist das Wasser, das die normale Luft enthält.

Eine Frage ist noch zu beantworten: Wie sieht denn eine stabile und wie sieht eine labile Schichtung eines Gases aus? Wie bei einer Flüssigkeit erhalten wir aus der indifferenten eine stabile Schichtung, indem wir die Dichte unten erhöhen und oben vermindern oder besser: indem wir das Dichtegefälle vergrößern. Beim Gas ist eine Vergrößerung des Dichtegefälles mit einer Verminderung des Temperaturgefälles verbunden, Abb. 8.7.

Entsprechend wird die Schichtung labil, wenn das Dichtegefälle kleiner und das Temperaturgefälle größer ist als bei der indifferenten Schichtung.

Stabile Schichtung eines Gases:

- das Dichtegefälle ist größer, das Temperaturgefälle kleiner als bei der indifferenten Schichtung.

Labile Schichtung eines Gases:

- das Dichtegefälle ist kleiner, das Temperaturgefälle größer als bei der indifferenten Schichtung.

8.4 Der konvektive Entropietransport durch die Troposphäre

Wir wollen nun die Luft, die zunächst indifferent geschichtet sein soll, von unten her heizen. Wie schon die Wasserschichtung, so wird auch die Luftschichtung labil, sie kippt um. Luft von unten bewegt sich nach oben und Luft von oben sinkt ab. Es setzt Konvektion ein. Wie bei der Flüssigkeit, so stellt die Konvektion auch hier ein Umrühren dar. Durch das Heizen versucht man, die gleichmäßige Verteilung der Entropie in der Luft ständig zu stören. Die Konvektion sorgt aber dafür, dass die Entropie gleichmäßig verteilt bleibt.

Erhitzen eines Gases von unten:

- Es setzt Konvektion ein. Die indifferente Schichtung des Gases (gleichmäßig verteilte Entropie) wird immer wieder hergestellt.

Aufgabe

1. Ein Zimmer, das im Winter mit einem Heizkörper geheizt wird. Beschreibe den Weg der Entropie. Wie ist die Temperaturverteilung? Ist die Luftschichtung labil, stabil, indifferent?

8.4 Der konvektive Entropietransport durch die Troposphäre

Wir wissen nun das Wichtigste über die in Abschnitt 8.1 erwähnten 87 % des Entropietransports durch die Troposphäre: Der Luft von unten Entropie zugeführt. Diese wird konvektiv zur Oberseite der Troposphäre gebracht. Von dort wird sie mit Infrarotlicht in den Weltraum abgestrahlt.

Es muss aber noch ein Trick erwähnt werden, den die Natur anwendet, um möglichst viel Entropie auf die Luft zu laden. (Es ist derselbe Trick, den auch Ingenieure anwenden, wenn viel Entropie transportiert werden soll.) An der Erdoberfläche wird Wasser verdampft. Wie du weißt, braucht man zum Verdampfen viel Entropie. Der Wasserdampf mischt sich mit der restlichen Luft und wird von ihr mit nach oben genommen. In größerer Höhe kondensiert der Dampf, es entstehen Regentropfen. Dabei gibt das Wasser die gespeicherte Entropie wieder ab an den Stickstoff und den Sauerstoff der Luft. Obwohl der Wassergehalt der Luft gering ist, siehe Abschnitt 8.1, reicht doch das Wasser, um einen großen Teil, nämlich ein Drittel des konvektiven Entropietransports nach oben zu übernehmen. Der Transport der restlichen zwei Drittel ge-

schieht auf dem „normalen“ Weg, d. h. durch die Erwärmung der ganzen Luft, samt Stickstoff und Sauerstoff.

Dass ein Phasenübergang stattfindet, hat nun einen großen Einfluss auf die Erwärmbarkeit der Luft und damit auf den Faktor a . Für die Troposphäre der Erde ergibt sich im Mittel $a \approx 6 \text{ K/km}$.

Temperatur in der Troposphäre als Funktion der Höhe:

$$T(h) = -6 \text{ K/km} \cdot h + T_0 \quad (8.1)$$

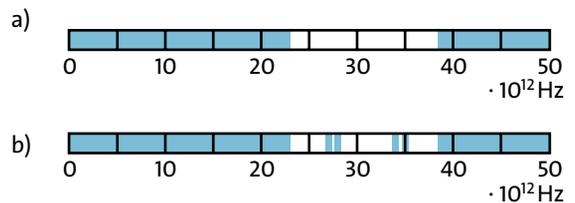


Abb. 8.8 Durchlässigkeit der Troposphäre in dem Spektralbereich, in dem die Erdoberfläche emittiert. (a) Normale Luft. (b) Luft mit FCKW-Verunreinigungen.

Die Formel kann natürlich nur bis zu einer bestimmten Höhe gelten. Oberhalb dieser Höhe h_D wird die Luft für Infrarotstrahlung durchlässig. Sie gibt dort die Entropie, die sie unten aufgenommen hat, mit elektromagnetischer Strahlung in den Weltraum ab. Dadurch kühlt sie sich ab und sinkt wieder nach unten.

Die Temperatur $T(h_D)$ in der Höhe h_D stellt sich so ein, dass mit der Strahlung gerade die nachgelieferte Entropie in den Weltraum abgegeben wird. Mit Gleichung (8.1) ergibt sich daraus an der Erdoberfläche eine höhere Temperatur.

Noch viel ausgeprägter ist diese Temperaturdifferenz auf der Venus. Unter den Planeten der Sonne hat die Venus die interessanteste Atmosphäre. Obwohl die Venus ungefähr dieselbe Größe hat wie die Erde, enthält ihre Atmosphäre etwa 90-mal so viel Gas wie die der Erde, zum größten Teil CO_2 . Eine Folge davon ist, dass der Druck an der Oberfläche der Venus 90-mal so hoch ist wie der Druck an der Erdoberfläche, nämlich etwa 90 bar. Daher ist die Troposphäre der Venus auch viel dicker als die der Erde. Und damit ist auch die Temperaturdifferenz zwischen Ober- und Unterseite der Troposphäre viel größer als bei uns. Die Temperatur an der Venusoberfläche beträgt etwa 730 K. Ohne die dichte Atmosphäre wäre es auch auf der Venus sehr kalt.

Aufgaben

1. Schätze die Temperatur ab, die die Venusoberfläche hätte, wenn die Venus keine Atmosphäre hätte.
2. Quito, die Hauptstadt von Ecuador, liegt genau am Äquator in einer Höhe von 2850 m über Meereshöhe. Schätze die Temperatur ab.

8.5 Der Entropietransport durch das atmosphärische Fenster

Abb. 8.8a zeigt, für welches Licht die Troposphäre durchsichtig ist. Dargestellt ist der Frequenzbereich, in dem die Erde elektromagnetische Strahlung emittiert. Man sieht, dass das atmosphärische Fenster zwischen etwa $23 \cdot 10^{12}$ Hz und $38 \cdot 10^{12}$ Hz liegt. In Wellenlängen ausgedrückt: zwischen $8 \mu\text{m}$ und $13 \mu\text{m}$. Für die Absorption verantwortlich sind das Kohlenstoffdioxid und der Wasserdampf. Stickstoff und Sauerstoff sind in dem ganzen Spektralbereich durchlässig.

Obwohl das CO_2 und das H_2O nur einen kleinen Anteil der Luft ausmachen, spielen diese Gase also eine wichtige Rolle für den Wärmehaushalt der Erde. Ohne sie gäbe es nicht nur ein Fenster für das Infrarotlicht, sondern die Atmosphäre wäre im ganzen Infrarotgebiet durchlässig, und es wäre auf der Erde viel kälter.

Die Strahlung, die durch das atmosphärische Fenster hindurchgeht, ist verantwortlich für die 13 % des Energietransports, die nicht konvektiv vor sich gehen. Die Infrarotstrahlung, die von der Luft absorbiert wird, wärmt die Luft auf und trägt somit zu dem im vorigen Abschnitt diskutierten konvektiven Transport bei.

8.6 Der Einfluss von Treibhausgasen auf den Entropietransport durch die Troposphäre

Durch die verschiedensten Aktivitäten auf der Erde werden Gase erzeugt und in die Atmosphäre abgelassen. Diese Gase können den Entropietransport durch die Troposphäre auf zwei Arten behindern.

Absorbieren die Gase im Bereich des atmosphärischen Fensters, wie zum Beispiel die Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW), so wird das Fenster kleiner, Abb. 8.8b. Als Folge davon nimmt die Temperatur der

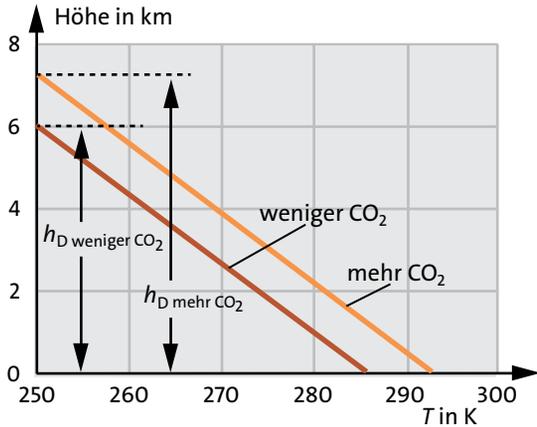


Abb. 8.9 Die Gerade $T(h)$ erfährt eine Parallelverschiebung zu höheren Temperaturen, wenn der CO_2 -Gehalt der Luft zunimmt.

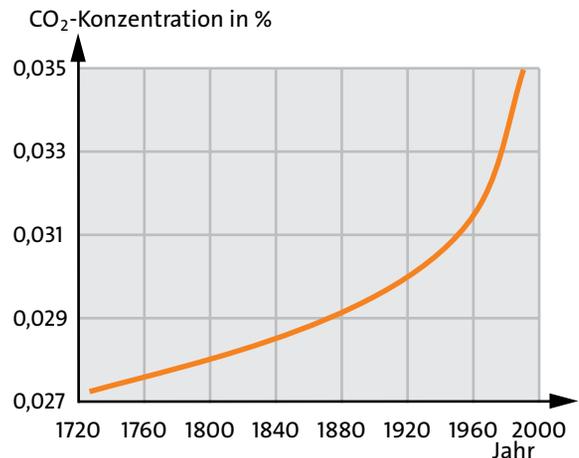


Abb. 8.10 CO_2 -Gehalt der Erdatmosphäre im Verlauf der letzten 300 Jahre

Erdoberfläche zu, bis der Abtransport der Entropie wieder gewährleistet ist. Denn sowohl der konvektive Abtransport als auch die Strahlung durch das atmosphärische Fenster nehmen zu, wenn die Temperatur der Erdoberfläche zunimmt.

Der Entropieabtransport wird aber auch behindert durch Gase, die nicht im atmosphärischen Fenster absorbieren, sondern dort, wo die Troposphäre sowieso schon absorbiert, zum Beispiel durch zusätzliches Kohlenstoffdioxid. Kohlenstoffdioxid entsteht bei der Verbrennung von Kohle und Kohlenwasserstoffen, d.h. Benzin, Diesel, Heizöl, Kerosin, Erdgas usw. Es wird in sehr großen Mengen in die Atmosphäre entladen.

Die Troposphäre ist von der Höhe h_D an durchlässig für alle Infrarotstrahlung, weil praktisch alles CO_2 unterhalb von h_D liegt.

8.7 Der Wärmetransport in der Sonne und in anderen Sternen

Wird nun der CO_2 -Gehalt der Luft größer, so nimmt h_D zu. Die Stelle, bei der in den Weltraum emittiert wird, wandert nach oben. Da h_D zunimmt, $T(h_D)$ aber gleich bleibt, muss die Temperatur an der Erdoberfläche zunehmen. Abb. 8.9 zeigt, wie sich die $T(h)$ -Gerade verschiebt, wenn der CO_2 -Gehalt der Luft zunimmt. Man sieht: Mehr CO_2 in der Luft bedeutet eine höhere Temperatur an der Erdoberfläche.

Abb. 8.10 zeigt den CO_2 -Gehalt der Erdatmosphäre im Verlauf der letzten 300 Jahre.

8.7 Der Wärmetransport in der Sonne und in anderen Sternen

Ein Stern hat einiges gemeinsam mit der Erdatmosphäre, genauer: mit der Troposphäre. Um konkret zu sein, betrachten wir im Folgenden den Stern „Sonne“.

Im Innern der Sonne, in einem Bereich, dessen Radius etwa 10 % des Sonnenradius ist, läuft eine Kernreaktion, bei der Entropie produziert wird. Die Temperatur beträgt dort etwa 15 Millionen K. Die erzeugte Entropie muss nach außen wegtransportiert werden. Sie muss dazu den Bereich außerhalb der Reaktionszone, der aus gasförmigem Wasserstoff besteht, durchqueren. An der äußeren Oberfläche der Sonne, deren Temperatur etwa 6000 K beträgt, wird sie mit dem Sonnenlicht abgestrahlt.

Wie bei der Troposphäre der Erde haben wir also innen eine Entropiequelle, und die erzeugte Entropie muss durch ein Gas im Schwerfeld hindurch nach außen wegtransportiert werden, Abb. 8.11.

Man könnte erwarten, dass der Transport auf dieselbe Art vonstattengeht wie in der Troposphäre. Das Gas würde sich indifferent schichten. Durch die Heizung von unten käme eine Konvektion zustande, die dafür sorgte, dass die Entropie nach außen transportiert würde und dass die indifferente Schichtung aufrechterhalten würde. Das ist zwar auch der Fall. Allerdings nur im äußeren Zehntel des Sonnenradius. Auf dem größeren Teil des Weges passiert etwas anderes.

Die Ursache dafür ist, dass das Gas der Sonne, im Gegensatz zur Luft der Erde, ein guter Wärmeleiter ist. Die Wärmeleitung wird bewerkstelligt durch Licht, das immer wieder absorbiert und emittiert wird.

Um die Konsequenzen dieser Wärmeleitung zu verstehen, machen wir ein Gedankenexperiment: Das Gas wird kräftig umgerührt, sodass eine indifferente Schichtung entsteht. Zur indifferenten Schichtung gehört, wie wir wissen, ein bestimmtes Temperaturgefäl-

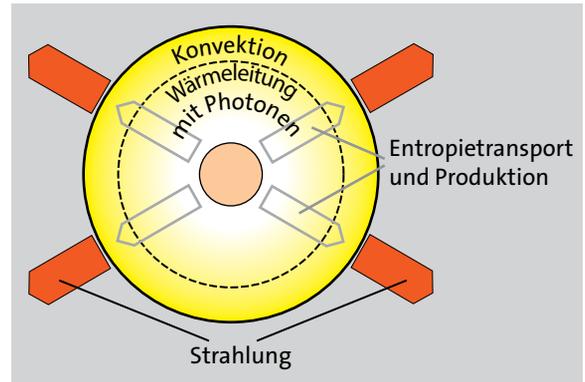


Abb. 8.11 In der Sonne muss die im Zentrum erzeugte Entropie eine Gasschicht im Schwerfeld durchqueren. Die Wärmeleitfähigkeit des Gases ist aber so gut, dass das Gas stabil geschichtet bleibt. Konvektion entsteht nur im äußeren Zehntel des Sonnenradius.

le. Dieses Temperaturgefälle hat aber im Fall der Sonne einen starken Entropiestrom zur Folge, denn das Gas ist, wie gesagt, ein guter Wärmeleiter. Dieser Entropiestrom ist nun größer als nötig, um die innen produzierte Entropie abzutransportieren. Das Temperaturgefälle in der Gasschicht nimmt daher in unserem Gedankenexperiment ab, bis der Entropiestrom den richtigen Wert erreicht hat. Da das Temperaturgefälle jetzt geringer ist als es der indifferenten Schichtung entspricht, ist die entstandene Schichtung stabil. Es kommt keine Konvektion zustande.

Aufgabe

1. Auf dem Weg vom Zentrum zur Oberfläche der Sonne wird Entropie erzeugt. Um wie viel nimmt die Entropiestromstärke zu?