

# Wärmepumpe

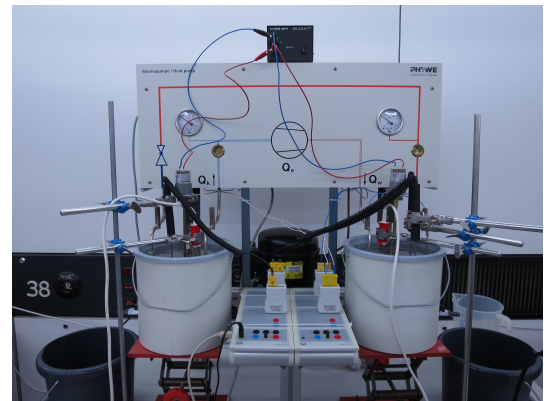
Die Wärmepumpe ist eine technische Anwendung eines Kreisprozesses, bei dem Wärme von einem kälteren in ein wärmeres Reservoir überführt wird. Das Verhältnis der pro Zeit dem warmen Reservoir zugeführten Wärme zur eingesetzten elektrischen Leistung ergibt die effektive Leistungszahl der Wärmepumpe. Für den Wärmetransport wird die Kondensationswärme eines realen Gases genutzt, die beim Verdampfen vom Arbeitsmittel aufgenommen und beim Kondensieren wieder abgegeben wird. Der Kreisprozess wird anhand des Mollier-Diagramms beschrieben.

## 1 Lernziele

- Thermodynamische Prozesse (isotherm, isobar, isenthalpisch, isentropisch, ... ) und daraus zusammengesetzte Kreisprozesse
- Phasengleichgewicht eines einkomponentigen Systems, Reales Gas, Kondensationswärme, Joule-Thomson Effekt
- Wärmekapazität
- Experimentelle Bestimmung der effektiven Leistungszahl, Bestimmung der theoretischen Leistungszahl aus dem Mollier-Diagramm und der Effizienz des Kompressors.

## 2 Experimenteller Aufbau

- Modellaufbau einer Wärmepumpe (PHYWE),
- Isolierte Wasserbehälter als Wärmereservoir für Verdampfer und Kondensator,
- Messbecher und Waage zur Bestimmung von Wassermengen,
- Rührwerk und Tauchsieder für jeden Wasserbehälter,
- Eintauchthermoelemente (drei) für Wasserbehälter,
- Thermolemente, je zwei für Verdampfer- und Kondensatorspiralen,
- Leistungsmessgerät (Rhode&Schwarz HMB115-2),
- Sensor-CASSY mit vier 2fach Typ-K Thermoelementeingängen zur Datenerfassung mit dem Computer,



## 3 | Messung - | Durchführung - | Auswertung

### 3.1 Wärmekapazitäten $C_k$ und $C_w$ der beiden Wasserreservoirs an Verdampfer und Kondensator.

Die Kalibrierung der Wärmekapazität der Wasserreservoirs ermöglicht Ihnen im späteren Verlauf des Versuchs, aus den einfach messbaren Temperaturänderungen im Wasserbad die jeweils zugeführte oder entnommene Wärmemengen zu berechnen. Zur Kalibrierung messen Sie den Temperaturanstieg bei bekannter zugeführter Heizleistung. Weil das Wasser zwischendurch mehrmals ausgetauscht wird, ist eine möglichst gut reproduzierte Füllmenge wichtig. Beachten Sie, dass aufgrund der Position der Ablassventile immer eine bestimmte Menge Wasser in den Behältern verbleibt.

- 1) Die folgenden Schritte müssen für beide Behälter durchgeführt werden. Füllen Sie etwa 0,5 Liter Wasser in den Messbecher und wiegen Sie die Menge ab. Schließen Sie den Ablasshahn des entleerten Wasserbehälters und füllen Sie das Wasser ein. Öffnen Sie den Ablasshahn und fangen Sie das überschüssige Wasser mit dem Messbecher auf. Bestimmen Sie aus den beiden Massen die Wassermenge  $M_k^0$  (bzw.  $M_w^0$ ), die in den Behältern bis zur Höhe der Ablassöffnung verbleibt. Die Indizes stehen jeweils für den ("kalten") Verdampfer und den ("warmen") Kondensator. Füllen Sie nun beide Wasserbehälter bis ca. 2 cm unter den Rand und notieren Sie die dafür notwendigen

- Massen  $M_k^1$  und  $M_w^1$ .
- 2) Schalten Sie die Rührer (Voltcraft DC Power Supply) und das Leistungsmessgerät (Rohde&Schwarz HMB115-2) ein. Erfassen Sie mit Hilfe des SENSOR-CASSY die Temperaturen  $\vartheta_k$  ( $\hat{=} \vartheta_{B11}$ ) \* im Verdampferbad sowie  $\vartheta_w$  ( $\vartheta_{A11}$ ) und  $\vartheta_{w2}$  ( $\vartheta_{A12}$ ) im Kondensorbade. Wählen Sie ein Zeitintervall von 15s pro Datenpunkt. Starten Sie die Datenaufnahme (F9) und messen Sie den zeitlichen Verlauf für einige Minuten. Stecken Sie nun den Netzstecker des Tauchsieders, der im Wasserbehälter des Verdampfers montiert ist, in den Anschlussadapter des Leistungsmessgerätes. Notieren Sie nach jeder Minute die Leistung  $P_k^T$  des Tauchsieders. Nach 5 Minuten tauschen Sie im Adapter des Leistungsmessgerätes den Netzstecker und schließen den Tauchsieder im Kondensorbade an. Lassen Sie dabei die Datenerfassung weiterlaufen. Notieren Sie wieder jede Minute die Leistung  $P_w^T$  des Tauchsieders. Stoppen Sie nach 5 Minuten die Datenaufnahme (F9) und - **wichtig !** - **ziehen Sie den Netzstecker des Tauchsieders aus dem Leistungsmessgerät**. Übertragen Sie die Tabelle mit den Messwerten in das Auswerteprogramm (QtPlot).

\*) in dieser Anleitung werden die Symbole  $\vartheta$  für Temperaturen in der Einheit °C und  $T$  für Temperaturen in der Einheit K verwendet.

- a) Bestimmen Sie durch lineare Regression des zeitlichen Temperaturverlaufs  $\vartheta_k(t)$  und  $\vartheta_w(t)$  die beiden Heizraten und berechnen Sie aus diesen Werten und den Leistungen der Tauchsieder die Wärmekapazitäten  $C_k$  des Reservoirs auf der Verdampferseite,

$$C_k = \frac{dQ}{dT} = \frac{P_k^T}{dT_k/dt} \quad (1)$$

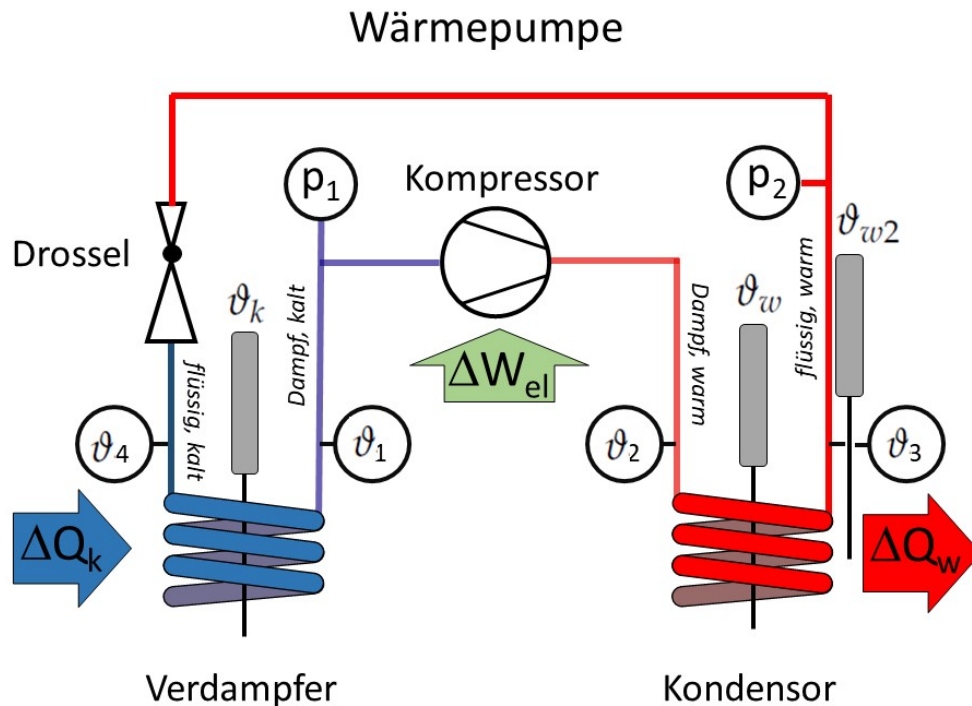
und in gleicher Weise  $C_w$  des Reservoirs auf der Kondensorseite. Schätzen Sie die Unsicherheit der beiden Wärmekapazitäten ab.

Bestimmen Sie die Wärmekapazität des Kondensorbades zusätzlich anhand des Temperaturverlaufes  $\vartheta_{w2}(t)$  und vergleichen Sie die beiden Ergebnisse. Welche Schlussfolgerung ziehen Sie aus dem Vergleich?

Berechnen Sie aus den abgewogenen Massen  $M^0 + M^1$  die Wärmekapazität des Wassers in beiden Behältern. Wie groß ist deren Anteil an den Gesamtwärmekapazitäten? Woher kommt die Differenz?

### 3.2 Leistungsbilanz einer Wärmepumpe

Die Wärmepumpe wird zunächst auf Betriebstemperatur gebracht. Nach Austausch des Wassers in den Reservoirbehältern wird dann die zugeführte elektrische Leistung und der zeitliche Verlauf verschiedener Temperaturen und Drücke des Arbeitsmittels im Betrieb der Wärmepumpe erfasst.



- 1) Machen Sie sich zunächst mit dem Aufbau der Wärmepumpe vertraut. Identifizieren Sie anhand der schematischen Abbildung die Stellen, an denen die Drücke des Arbeitsmittels und die verschiedenen Temperaturen (im Wasserbad sowie an der Rohrleitung von Kondensator und Verdampfer) gemessen werden. Schätzen und notieren Sie die Unsicherheit beim Ablesen des Druckes am Manometer. Notieren Sie die Zuordnung der Temperaturen zu den Eingängen des SENSOR-CASSY. Stecken Sie den Netzstecker der Wärmepumpe in den Messadapter des Leistungsmessers, lassen Sie die Pumpe vorerst aber noch ausgeschaltet.
- 2) Vor dem Experiment muss die Wärmepumpe auf Betriebstemperatur gebracht werden. Dafür muss die Wassermenge nicht genau bekannt sein. Tauschen Sie das Wasser in beiden Behältern gegen frisches Wasser aus. Achten Sie darauf, dass beim Ablassen kein Wasser in Netzanschlüsse (z.B. Mehrfachsteckdosen) spritzt. Schalten Sie die Wärmepumpe ein und lassen Sie das Gerät etwa 10 min laufen. Nutzen Sie diese Zeit für einen Probelauf der Datenerfassung.
- 3) Schalten Sie die Wärmepumpe aus. Ersetzen Sie das Wasser in beiden Behältern, wobei diesmal die Mengen auf die jeweiligen Werte der Kalibriermessungen  $M_k^1$  und  $M_w^1$  abgewogen werden. Messen Sie nun den zeitlichen Verlauf der Temperaturen  $\vartheta_k(t)$  und  $\vartheta_w(t)$ . Warten Sie, bis sich stabile Temperaturwerte einstellen. Sofern beide Temperaturen unter  $30^\circ\text{C}$  liegen **und**  $\vartheta_w > \vartheta_k$  gehen Sie zum nächsten Schritt. Ansonsten müssen Sie nochmal das Wasser in dem betroffenen Behälter wechseln.
- 4) Messen Sie nun den zeitlichen Verlauf aller Temperaturen mit einer Intervalldauer von 1 min. Schalten Sie nach 2-3 min die Wärmepumpe ein und nehmen Sie weiter die Messdaten auf. Lesen Sie zu jeder Minute auch die beide Drücke  $p_1$  und  $p_2$  sowie die Leistungsaufnahme der Wärmepumpe  $P_{el}$  ab und notieren Sie die Werte im Laborbuch. Nach 6 min oder spätestens wenn der Druck  $p_2 = 14$  bar erreicht, schalten Sie die Wärmepumpe aus. Übertragen Sie die Tabelle mit den Messwerten in das Auswerteprogramm (QtPlot).
- 5) Schalten Sie das Rührwerk ab.

- Beschriften Sie die Temperaturspalten mit den Bezeichnungen aus der Schemazeichnung. Erstellen Sie eine Graphik mit dem zeitlichen Verlauf aller Temperaturen.
- Tragen Sie die notierten Werte der Leistungsaufnahme  $P_{el}$  der Wärmepumpe in eine weitere Spalte ein.
- Berechnen Sie die pro Minute in das warme Reservoir übertragene Wärmemenge  $\Delta Q_w = C_w \Delta T_w$  und danach die effektive Leistungszahl der Wärmepumpe \*,

$$\epsilon_{eff} = \frac{\Delta Q_w}{P_{el} \Delta t}. \quad (2)$$

Erstellen Sie eine Graphik der effektiven Leistungszahl in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz  $\vartheta_w - \vartheta_k$ . Löschen Sie darin ggf. Datenpunkte, bei denen die Wärmepumpe noch ausgeschaltet war. Können Sie einen systematischen Trend erkennen? Wenn ja, können Sie ihn erklären?

- Berechnen Sie auch die Temperaturdifferenzen  $\Delta T_k$  und entnommene Wärmemengen  $\Delta Q_k$  für das Reservoir auf der Kondensatorseite. Vergleichen Sie die Wärmemengen  $\Delta Q_w$  und  $\Delta Q_k$  in einer graphischen Auftragung gegen die Zeit. Erkennen Sie eine Tendenz und wenn ja, haben Sie eine Erklärung dafür?
- Drucken Sie das Mollier-Diagramm für das Arbeitsmittel R134a (Tetrafluorethan) in DIN A4-Größe aus. Wählen Sie in Ihrem Datensatz einen Zeitpunkt aus, der im kontinuierlichen Betrieb der Wärmepumpe liegt, z.B. 5 min nach Einschalten. Tragen Sie im Mollier-Diagramm horizontale Linien bei den Drücken  $p_1$  und  $p_2$  ein. Beachten Sie dabei, dass zu den abgelesenen Werten noch der Atmosphärendruck von 1 bar addiert werden muss, **BERECHNEN** Sie die Position der beiden Drücke auf der logarithmischen Skala und zeichnen Sie die Linien von Hand ein. Tragen Sie nun als ersten Punkt im Mollier-Diagramm den Schnittpunkt der  $p_1$ -Isobare mit der Isotherme  $\vartheta_1$  ein. Der zweite und dritte Zustand ergibt sich aus den Schnittpunkten der  $p_2$ -Isobare mit der  $\vartheta_2$ -Isotherme und der  $p_2$ -Isobare mit der  $\vartheta_3$ -Isotherme. Für den vierten Punkt wird das Lot auf die Isobare  $p_1$  gefällt.

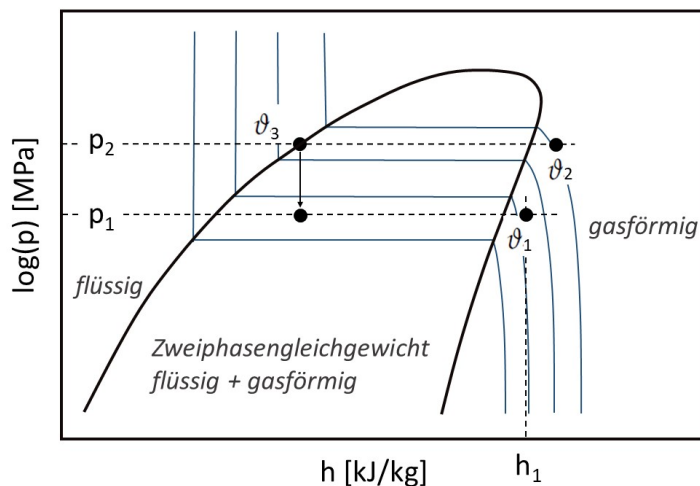


Abbildung 1: Schema eines Mollier-Diagramms. Die Isobaren  $p_1$  und  $p_2$  sind horizontale Linien. Da die Isothermen nur mit einem Abstand von jeweils  $10^\circ\text{C}$  eingezeichnet sind, muss die Lage der Schnittpunkte  $(\vartheta_i, p_i)$  zwischen benachbarten Linien interpoliert werden.

- Lesen Sie aus dem Mollier-Diagramm die spezifischen Enthalpien  $h_i$  ( $i = 1 - 4$ ) ab. Wie schätzen Sie die Ablesegenauigkeit ein? Welche Strecken auf der Enthalpieachse repräsentieren die spezifischen Wärmemengen  $\Delta Q_w$ ,  $\Delta Q_k$  und die Arbeit  $\Delta W_{el}$ ? Berechnen Sie die spezifische Enthalpiedifferenz bei der Abgabe von Wärme an das Reservoir durch die Kondensation des Arbeitsmittels,  $q_a = h_2 - h_3$ . Diese Größe ergibt nach Multiplikation mit dem Massestrom  $\Delta m / \Delta t$  des

Arbeitsmittels die Wärmeleistung  $dQ_w/dt$  der Wärmepumpe. Berechnen Sie aus der experimentell bestimmten Wärmeleistung  $\Delta Q_w$  (siehe oben) den Massenstrom

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{\Delta Q_w}{\Delta t} \frac{1}{q_a}. \quad (3)$$

g) Berechnen Sie die Kompressorleistung

$$P_{Komp} = \frac{\Delta m}{\Delta t} (h_2 - h_1). \quad (4)$$

Vergleichen Sie diesen Wert mit der gemessenen elektrischen Leistung  $P_{el}$  und berechnen Sie die Effizienz des Kompressors  $\epsilon_{Komp} = P_{Komp}/P_{el}$ .

h) Berechnen Sie aus Wärmeleistung und Kompressorleistung die theoretisch mögliche Leistungszahl  $\epsilon_{th}$

$$\epsilon_{th} = \frac{\Delta Q_w}{P_{Komp} \Delta t} \quad (5)$$

und vergleichen Sie das Ergebnis mit der oben bestimmten effektiven Leistungszahl  $\epsilon_{eff}$ . Warum ist die effektive Leistungszahl geringer?

i) Berechnen Sie die Leistungszahl für eine reversibel arbeitende Wärmepumpe,

$$\epsilon_{rev} = \frac{T_w}{T_w - T_k}. \quad (6)$$

Warum ist die theoretisch mögliche Leistungszahl der Wärmepumpe kleiner als dieser Wert?

\*) Tipp: Erstellen Sie dazu eine neue Datenspalte, in die Sie die Temperaturen  $\vartheta_w$  um eine Zeile nach unten versetzt kopieren. Erzeugen Sie zwei weitere Spalten, in der Sie die Temperaturdifferenz  $\Delta T_w = \vartheta_w(t) - \vartheta_w(t - 1\text{min})$  und die pro Minute übertragene Wärmemenge  $\Delta Q_w$  berechnen.

†) Gleichung (51) auf Seite 142 in 'Physikalisches Grundpraktikum' enthält einen Druckfehler, es ist  $\epsilon_{th} = q_2/w = (h_2 - h_3)/(h_2 - h_1)$ .

### 3.3 Freiwillig: Aufheizen der Wasserbehälter ohne Rührwerk

Haben Sie Zweifel an der Wirksamkeit des sich nur langsam drehenden Rotors?

- 1) Füllen Sie frisches Wasser in den Behälter des Kondensators und wiederholen Sie Teil 2 aus Aufgabe 3.1, wobei Sie vor Einstecken des Tauchsieder das Rührwerk abschalten.
- a) Vergleichen Sie den zeitliche Temperaturverlauf von  $\vartheta_w$  und  $\vartheta_{w2}$  mit und ohne Rührwerk.

### 3.4 Nachbereitung

Bitte hinterlassen Sie den Versuchsaufbau in einem Zustand, in dem Sie ihn selber gerne vorfinden möchten! Lassen Sie am Ende des Versuchs das Wasser aus beiden Behältern ab. Entfernen Sie die Behälter vorsichtig, entleeren Sie das restliche Wasser und trocknen Sie die Behälter ab. Montieren Sie nun die Wasserbehälter wieder unter den beiden Wärmetauscherspulen. Achten Sie darauf, dass alle Komponenten (Thermofühler, Tauchsieder und Rotor) in geeigneter Position stehen. Danke!

## 4 Vorbereitung, Fragen und Berechnungen vor Versuchsbeginn

Die physikalischen Grundlagen für diesen Versuch finden Sie in einschlägigen Lehrbüchern unter der Thematik „Wärmelehre, Phasenumwandlungen, Kreisprozesse und Wärmekraftmaschinen“, zum Beispiel in „Experimentalphysik 1“ (Demtröder) Kap. 10.4 und 10.5, „Physik“ (Tipler, Mosca) Kap. 15 und 16. Ein sehr ähnlicher Versuch wird in „Physikalisches Praktikum“ (Schenk) im Abschnitt Wärmelehre in Kap. 2.4 beschrieben. Eine kurze Zusammenfassung der dazu notwendigen Grundlagen finden Sie im selben Buch in Kap. 2.0 und 2.1. Im Zusatzmaterial dieser Anleitung werden die Grundlagen der Thermodynamik mit einem besonderen Augenmerk auf der Bedeutung der Entropie dargestellt.

Beantworten Sie als Vorbereitung auf den Versuch folgende Fragen schriftlich in Ihrem Laborbuch:

- 1) Erklären Sie folgende Begriffe, mit denen thermodynamische Prozesse charakterisiert werden: isotherm, isochor, isobar, adiabat, isenthalpisch, isentropisch. Was ist der Unterschied zwischen einem adiabat und einem isentropischen Prozess?
- 2) Skizzieren Sie das Phasendiagramm ( $p, T$ -Diagramm) von Wasser mit Tripelpunkt und kritischem Punkt.
- 3) Was beschreibt die Schmelz- bzw. Verdampfungsenthalpie?
- 4) Wie hängt das o.g. ( $p, T$ )-Phasendiagramm mit dem Mollier-Diagramm zusammen? Woran erkennt man, dass das Verdampfen eine Phasenumwandlung erster Ordnung ist?
- 5) Skizzieren Sie schematisch im Mollier-Diagramm den Kreisprozess einer Wärmepumpe und beschreiben Sie die einzelnen Prozessschritte.
- 6) Informieren Sie sich über den Joule-Thomson (JT) Effekt (z.B. Demtröder, Kap 10.4.2.3). Worin unterscheidet sich der JT-Prozess von der freien Expansion eines Gases? Welche Rolle spielt die Enthalpie? Welche Bedeutung hat die Inversionstemperatur?
- 7) Die theoretisch maximale Leistungszahl für eine reversibel arbeitende Wärmepumpe ist durch die Temperaturen des warmen ( $w$ ) und kalten ( $k$ ) Wärmereservoirs bestimmt,  $\epsilon_{rev} = \delta Q_w / \delta W = T_w / (T_w - T_k)$ . Betrachten Sie das folgende Flussdiagramm der Wärmepumpe. Welchen Zusammenhang zwischen der Arbeit und den Wärmemengen liefert der 1. Hauptsatz der Thermodynamik. Wie lautet die Gesamtbilanz für die Entropie? Leiten Sie aus der Bedingung  $dS^{tot} \equiv 0$  für einen reversiblen Prozess den oben angegebenen Ausdruck für die maximale Leistungszahl her.

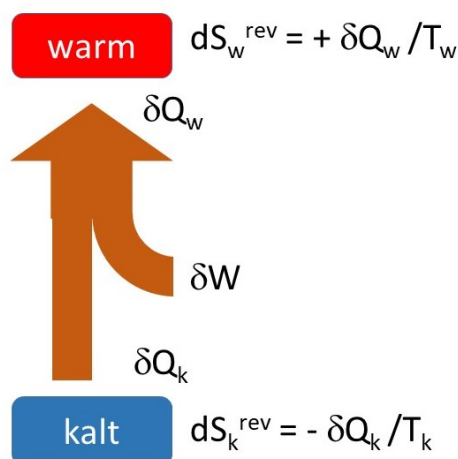


Abbildung 2: Schema zum Wärme- und Arbeitsfluss innerhalb der Wärmepumpe sowie Änderungen der Entropie.

## 5 Zusatzmaterial

In diesem Praktikumsversuch spielt die Entropie eine wichtige Rolle. Sie eine zentrale Größe in der Thermodynamik. Da wir kein Sinnesorgan haben, mit der wir sie wahrnehmen können, bleibt sie abstrakt und ihre Bedeutung häufig diffus. Die folgende Darstellung soll die Bedeutung der Entropie veranschaulichen. Sie ist dem Lehrbuch *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* von H. Callen (J. Wiley & Sons, 1985) entnommen und wurde für den Rahmen einer Versuchsanleitung stark gekürzt.

Die Thermodynamik baut auf Hauptsätzen oder Postulaten auf, die nicht beweisbar, aber durch die bisherigen Erfahrungen mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit als gültig anerkannt sind.

### 5.1 Gleichgewicht

Die Thermodynamik beschreibt das Verhalten bestimmter makroskopischer Größen stofflicher Systeme unter kontrollierter Wechselwirkung mit der Umgebung. Die Ursprünge der Thermodynamik gehen auf Untersuchungen mit sehr praktischem Hintergrund, nämlich Sadi Carnot's Arbeiten über den Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen Anfang des 19. Jahrhunderts, zurück. Der Hintergrund ist jedoch fundamentaler Natur. Die Beobachtungen irreversibler Prozesse führte zur Erkenntnis, dass die Welt nicht rein mechanisch funktioniert, sondern einem „Zeitpfeil“ unterliegt.

Das klassische Beispiel ist eine Tasse mit frisch aufgebühtem Kaffee, der im Laufe der Zeit Wärme an die Umgebung abgibt. Die Temperatur des Kaffees nimmt dabei ab und die der Umgebungsluft steigt, wegen der hohen Wärmekapazität allerdings kaum merkbar, an. Der umgekehrte Prozess, bei dem der Kaffee Wärme aus der Umgebung aufnimmt und sich dabei erwärmt ist zwar im Hinblick auf den Energieerhaltungssatz durchaus möglich aber er findet nie statt.

In der Thermodynamik wird diese Beobachtung verallgemeinert: Wird ein Teil der Natur von seiner Umgebung isoliert, so verklingen im Laufe der Zeit alle Spuren der Wechselwirkung mit dieser Umgebung. Das System entwickelt sich auf einem irreversiblen Weg in Richtung eines stabilen Endzustandes. Unabhängig davon, in welchem Zustand das System von seiner Umgebung isoliert wurde, der Endzustand ist immer derselbe, solange bestimmte interne Größen, im einfachsten Fall sind das die Innere Energie, Volumen und Stoffmengen, übereinstimmen.

#### Postulat 1

Es gibt besondere Zustände (Gleichgewichtszustände) einfacher Systeme, die makroskopisch vollständig durch die Innere Energie  $U$ , das Volumen  $V$  und die Molzahlen der chemischen Komponenten des Systems charakterisiert sind.

### 5.2 Stabiles, metastabiles und instabiles Gleichgewicht

Zur quantitativen Beschreibung der Irreversibilität wurde von Clausius 1865 die Zustandsfunktion Entropie (griech.:  $\epsilon\lambda\upsilon\tau\rho\omicron\pi\eta$  = Entwicklung) eingeführt. Während die Innere Energie eines isolierten Systems—einem Erhaltungsgesetz unterliegend—zeitlich konstant ist, kann sich die Entropie ohne äußere Einwirkung verändern. Die Richtung, in die sich die Entropie entwickelt, ist allerdings durch die Natur festgelegt, sie kann nur zunehmen (irreversibel) oder gleich bleiben (reversibel). Dieses monotone Verhalten der Entropie bedeutet eben, dass alle beliebigen Zustände eines isolierten Systems einem ausgezeichneten Zustand zustreben, nämlich demjenigen maximaler Entropie. Dieser wohldefinierte Zustand ist der thermodynamisch stabile Gleichgewichtszustand. Hat das System diesen Zustand erreicht, erfährt es keine makroskopische Veränderung mehr. Im Gleichgewicht hat also jede makroskopische Zustandsgröße einen durch das System selbst festgelegten Wert. Man unterscheidet extensive und intensive Zustandsgrößen. Wird ein System in zwei identische Teile getrennt, dann sind die extensiven Größen der Teilsysteme wie z.B. das Volumen nur noch halb so groß, wohingegen die intensiven Größen wie die Temperatur gleich bleiben. Wählen wir eine extensive Größen aus und zwingen ihr von

außen einen gewünschten Wert auf (ein Beispiel folgt weiter unten), dann wird das System auf eine solche Störung reagieren, indem es alle noch freien Zustandsgrößen dieser geänderten Randbedingung anpasst. Das System stellt ein neues, erzwungenes Gleichgewicht ein. Probiert man für die manipulierte Zustandsgröße alle möglichen Werte aus, so gibt es jeweils einen entsprechenden Gleichgewichtszustand. Die Thermodynamik liefert eine Antwort auf folgende

**Frage:** *Welchen Wert nimmt die betrachtete Zustandsgröße an, wenn sie nicht mehr von außen manipuliert, sondern das System sich selbst überlassen wird?*

**Antwort:** Unter der Bedingung, dass Innere Energie, Volumen und Zusammensetzung des Systems unverändert bleiben ist der Gleichgewichtswert jeder extensiven Zustandsgröße derjenige von allen möglichen erzwungenen, der zur höchsten Entropie führt.

Der Übergang von einem erzwungenen Gleichgewicht in ein stabiles Gleichgewicht ist daher mit einer Erhöhung der Entropie verbunden. Nach dem Verlauf der Entropie (Abb. 3) unterscheidet man den Zustand im stabilen Gleichgewicht (absolutes Maximum) und allen anderen instabilen Gleichgewichtszuständen. Die Bezeichnung „instabiles Gleichgewicht“ ist nur scheinbar ein Widerspruch, denn die beiden Begriffe beziehen sich nicht auf dieselbe Zustandsgröße. Ein solcher Zustand ist instabil bezüglich der betrachteten manipulierten Zustandsgröße, aber alle freien Zustandsgrößen haben sich dem erzwungenen Gleichgewicht angepasst. Zustände, in denen das System die frei verfügbaren Zustandsgrößen der äußeren Manipulation noch nicht angepasst hat, heißen Nichtgleichgewichtszustände. In diesem Fall sind die Zustandsgrößen nicht definierbar (z.B. keine einheitliche Temperatur) und diese Zustände können daher in Abb. 3 auch nicht dargestellt werden.

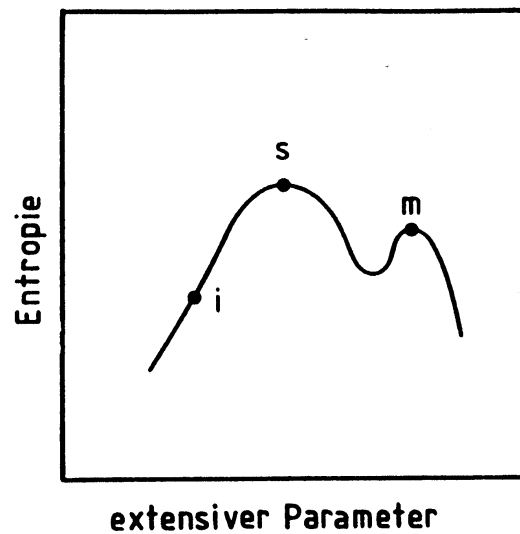


Abbildung 3: Die Entropie als Funktion eines extensiven Parameters mit stabilem (s), metastabilem (m) und instabilem (i) Gleichgewicht ist nach unten geöffnet.

## Postulat 2

Es existiert eine Funktion Entropie  $S$  der extensiven Parameter eines zusammengesetzten Systems, die für alle Gleichgewichtszustände definiert ist und folgende Eigenschaft hat: jeder extensive Parameter des Systems, der nicht einer inneren Zwangsbedingung unterliegt, wird unter allen möglichen (erzwingbaren) Werten denjenigen einnehmen, der zur höchsten Entropie des Systems führt.



An einem Beispiel soll veranschaulicht werden, wie ein System, das bezüglich eines bekannten Parameters instabil ist, thermodynamisch beschrieben werden kann. Das System besteht aus einem isolierten Zylinder, in dem 2 Mol eines idealen Gases eingeschlossen sind. Zur Einführung einer inneren Zwangsbedingung, die allerdings von außen manipulierbar sein soll, befindet sich in der Mitte des Zylinders ein Kolben, Abb. 4, der das Gas in zwei gleiche Hälften teilt. Eine Verschiebung des Kolbens aus der Mitte führt zu einem instabilen Gleichgewicht. Durch Verschieben des Kolbens wird eine Gashälfte komprimiert und die andere expandiert. Nach kurzer Zeit sind die beiden Gasvolumina jeweils für sich im Gleichgewicht, alle thermodynamischen Zustandsgrößen sind definiert. Das Gesamtsystem ist jedoch nur in einem erzwungenen instabilen Gleichgewicht. Die unterschiedlichen Gasdrücke auf den beiden Seiten des Kolben verursachen eine mechanischen Rückstellkraft, durch die der Kolben wieder in die Zylindermitte wandert sobald der Zwang aufgehoben wird.

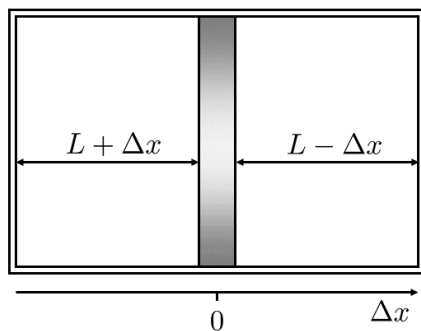


Abbildung 4: Ein Zylinder, dessen Gasfüllung durch einen beweglichen Kolben in zwei Teile getrennt ist.

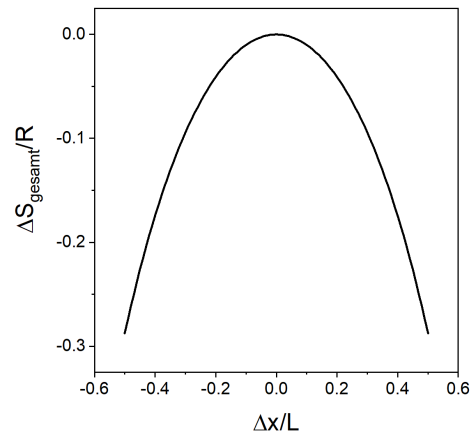


Abbildung 5: Entropie des Gesamtsystems als Funktion der Kolbenposition. Im stabilen Gleichgewicht ist die Entropie maximal bei der Position  $\Delta x = 0$ .

Man kann dieses Beispiel auch thermodynamisch beschreiben. Nehmen wir an, die Querschnittsfläche des Zylinders sei  $A$  und die Abstände zwischen Kolben und Wand auf beiden Seiten sei zu Beginn  $L$ . Durch Verschieben des Kolbens um  $\Delta x$  ändern sich die beiden Volumina,  $V_1 = A(L + \Delta x)$  und  $V_2 = A(L - \Delta x)$ . Die Ableitung der Entropie nach dem Volumen ist  $\partial S / \partial V = p / T$ . Setzt man die Zustandsgleichung des idealen Gases,  $p \cdot V = R \cdot T$ , ein und integriert, erhält man für jedes Teilvolumen im internen Gleichgewicht  $\Delta S = R \cdot \ln(V / V_0)$ . Die Gesamtentropie des zusammengesetzten Systems ist

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = R \cdot \left[ \ln \left( \frac{L + \Delta x}{L} \right) + \ln \left( \frac{L - \Delta x}{L} \right) \right] \quad (7)$$

Die Gesamtentropie hat ihr Maximum bei  $\Delta x = 0$ , Abb. 5. Damit bestätigt sich auch aus Sicht der Thermodynamik die Mitte des Zylinders als Gleichgewichtsposition des Kolben.

### 5.3 Quasistatische und reversible Prozesse

Die Gleichgewichtsthermodynamik beschreibt keine Prozesse im herkömmlichen Sinn sondern nur Zustände. Die Zeit ist kein thermodynamisch relevanter Parameter. Thermodynamische „Prozesse“ sind daher in Wirklichkeit immer nur eine dichte Abfolge von Gleichgewichtszuständen im Zustandsraum, die näherungsweise durch eine Linie charakterisiert werden können. Lässt man z.B. ein instabiles Gleichgewicht durch sukzessives Entfernen der Zwangsbedingung in Richtung des stabilen Gleichgewichts relaxieren, so entspricht diesem Prozess ein quasistatischer Pfad im Zustandsraum, der wegen des spontanen irreversiblen Charakters bezüglich der Entropie streng monoton steigend ist. Ein

quasistatischer Prozess kann sowohl reversibel als auch irreversibel sein. Jeder reversible Prozess ist immer auch quasistatisch, denn jede Abweichung vom quasistatischen Prozess - und damit auch der Gesamtprozess - wäre inherent irreversibel. Der Umkehrschluss ist jedoch nicht richtig, denn nicht jeder quasistatische Prozess ist reversibel (siehe Beispiel unten)!

*Die Beschreibung der mechanischen Arbeit durch den Term  $-p dV$  und des Wärmeaustauschs durch den Term  $T dS$  ist gültig für alle quasistatischen Prozesse (sowohl reversibel als auch irreversibel).*

Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, dient das Beispiel des quasistatischen Wärmeaustauschs zwischen zwei Teilsystemen. Die vom Teilsystem 1 quasistatisch abgegebene Wärme  $-\delta Q$  ist betragsgleich der vom Teilsystem 2 aufgenommenen Wärmemenge  $\delta Q$ . Nehmen wir zunächst an, dass beide Teilsysteme gleiche Temperatur haben, d.h.  $T_1 = T_2 = T$ . Dann ist die Gesamtänderung der Entropie

$$dS_{tot} = dS_1 + dS_2 = -\frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Mit anderen Worten, der quasistatische Wärmeaustausch zwischen zwei Teilsystemen mit gleicher Temperatur ist reversibel. Sind jedoch die Temperaturen verschieden, in unserem Beispiel  $T_1 > T_2$ , dann gilt

$$dS_{tot} = dS_1 + dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} > 0.$$

In diesem Fall erfolgt der Wärmeaustausch zwar ebenfalls quasistatisch, der Prozess ist jedoch irreversibel und die Entropie steigt.

An diesem Beispiel wird klar, dass für eine reversibel arbeitende Wärmepumpe die Wärmemenge  $\delta Q_w$ , die an das Reservoir mit der höheren Temperatur  $T_w$  abgegeben wird, und die Wärmemenge  $\delta Q_k$ , die von dem Reservoir mit der niedrigeren Temperatur  $T_k$  aufgenommen wird, im Verhältnis  $\delta Q_w / \delta Q_k = T_w / T_k$  stehen müssen. Die Differenz  $\delta Q_w - \delta Q_k$  muss mit Hilfe einer idealerweise reversibel arbeitenden Vorrichtung in Form von Arbeit  $\delta W$  zugeführt werden.