

**Thermodynamische Hauptsätze,  
Kreisprozesse  
Vorlesung**

Marcus Jung

14.09.2010

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Thermisches Gleichgewicht und nullter Hauptsatz</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Arbeit, Wärme und erster Hauptsatz</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Kreisprozesse</b>	<b>7</b>

## 1 Thermisches Gleichgewicht und nullter Hauptsatz

Der bereits vorgestellte Begriff der Temperatur ist eine in Mechanik und Elektrodynamik unbekannte, speziell für die Thermodynamik eingeführte Zustandsgröße, deren Definition eng mit dem Begriff des thermischen Gleichgewichts zusammenhängt. Gleichgewicht der Temperatur zweier Körper ist die Bedingung für das thermische Gleichgewicht zwischen diesen Körpern. Thermodynamische Größen lassen sich nur im Gleichgewicht messen und auch definieren.

**Der Gleichgewichtszustand ist definiert als derjenige makroskopische Zustand eines abgeschlossenen Systems, der sich nach hinreichend langer Wartezeit von selbst einstellt und in dem sich die makroskopischen Zustandsgrößen zeitlich nicht mehr ändern**

Bringt man in einem abgeschlossenen System zwei Teilsysteme in energetischen Kontakt (kein Materieaustausch), die jedes für sich im Gleichgewicht waren, so beobachtet man im allgemeinen verschiedene Prozesse, die mit einer Veränderung der Zustandsgrößen verbunden sind, bis sich nach genügend langer Wartezeit wieder ein neuer Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Bsp.: Eiswürfel in Glas Wasser: nach einiger Wartezeit sind die Eiswürfel aufgelöst und es hat sich wieder ein Gleichgewichtszustand eingestellt. Aus diesen Beobachtungen folgt ein wichtiges thermodynamisches Prinzip.

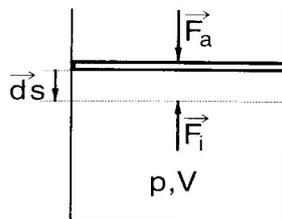
### 0. Hauptsatz

**Wenn zwei Systeme, jeweils mit einem dritten System im thermischen Gleichgewicht stehen, so sind die beiden Systeme auch im thermischen Gleichgewicht untereinander.**

## 2 Arbeit, Wärme und erster Hauptsatz

Eine zentrale Größe der Thermodynamik ist die Energie, die ja bereits z.B. aus der Mechanik in Form von kinetischer und potentieller Energie bekannt ist. In der Thermodynamik spielt nur die Gesamtenergie eines Systems, welche eine makroskopische Größe ist, eine Rolle, die Energie eines einzelnen Teilchens hat keine Bedeutung. In der Thermodynamik verwendet man den Begriff der Arbeit, es gilt:

$$\delta W = -\vec{F}_i * d\vec{s}$$



Hier ist  $\vec{F}_i$  die vom System ausgeübte Kraft und  $d\vec{s}$  ein kleines Wegstück. Die einem System zugeführte Energie ist positiv definiert, die abgeführte negativ.

Als Beispiel betrachtet man ein System, das Arbeit entlang eines Weges verrichtet: man füllt ein Gefäß mit Querschnitt  $A$  mit einem idealen Gas (siehe Abbildung). Dann verschließt man von oben her das Gefäß durch einen Kolben, der wegen seiner Masse das Gas bis auf ein Gleichgewicht zusammendrückt. Bringt man nun das System in Kontakt mit einem anderen System höherer Temperatur, wird sich die Temperatur unseres idealen Gases erhöhen und dabei ausdehnen, da der Druck ja konstant bleibt (da der Kolben ja immer noch die gleiche Masse hat). Dabei verrichtet das System Arbeit:  $\delta W = -p\Delta V = -\frac{mg}{A} * \Delta V$ .

Dies ist eine Maschine, die prinzipiell Arbeit leisten kann.

### **Definition: Wärme**

Eine weitere wichtige Energieform, die für die Thermodynamik von grundlegender Bedeutung ist, ist die Wärme. Wird einem thermodynamischen System Arbeit zugeführt, bringt dies oft eine Temperaturerhöhung mit sich. Diese Eigenschaft wird zur Definition der Wärme genutzt:

**Wärme ist der Energieübertrag von einem System in ein anderes, der durch eine Temperaturdifferenz beider Systeme bedingt ist.**

Daraus folgt die Definition der Wärme:

$$\delta Q = C dT$$

$C$  ist die spezifische Wärmekapazität, die eine stoffspezifische Größe ist und über größere Temperaturbereiche näherungsweise konstant verläuft.

$\delta Q$  ist also hier die Wärmemenge, die in einem System eine Temperaturerhöhung bewirkt. Qualitativ gibt es jedoch Unterschiede zwischen den beiden Energieformen Arbeit und Wärme, dieser lässt sich am besten mikroskopisch erklären: Hier ist Wärme auf alle Teilchen statistisch verteilte Energie. Betrachtet man etwa einige Teilchen, die alle mit parallelem Impuls in eine Richtung fliegen, lässt sich deren Bewegungsenergie jederzeit vollständig zurückgewinnen, und in andere Energieformen umwandeln, z.B. durch Abbremsen. Fliegen Teilchen jedoch völlig ungeordnet durcheinander, ist es jedoch nicht möglich durch eine einfache Vorrichtung allen Teilchen ihre Bewegungsenergie zu entziehen. Daher ist es **viel einfacher Arbeit in Wärme zu verwandeln, als umgekehrt**.

### Erster Hauptsatz

In der Physik ist das Prinzip der Energieerhaltung von fundamentaler Bedeutung. Daher muss man neben der Arbeit, die ein System leistet oder aufnimmt auch die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme berücksichtigen. Daher kann man jedem makroskopischen System eine innere Energie  $U$  zuordnen, dies ist quasi die thermodynamische Gesamtenergie des Systems, welches mit der Umgebung weder Arbeit noch Wärme austauscht. Kann das System jedoch Arbeit und Wärme mit der Umgebung austauschen, so gilt der gegenüber Mechanik und Elektrodynamik erweiterte Energiesatz:

**Die Änderung der inneren Energie bei einer beliebigen Zustandsänderung ist gegeben durch die Summe der mit der Umgebung ausgetauschten Arbeit  $\delta A$  und Wärme  $\delta Q$**

1. Hauptsatz:  $dU = \delta A + \delta Q$

Wobei hier die ausgetauschte Arbeit und Wärme von der Art der Prozessführung abhängen, die innere Energie jedoch nicht.

Der erste Hauptsatz sagt also aus, dass **Energie weder erzeugt, noch vernichtet werden kann.**

### Entropie und der 2. Hauptsatz

Es ist eine allgemeine Erfahrung, dass in einem abgeschlossenen System solange Vorgänge von selbst ablaufen, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Da sich solche Prozesse nie von selbst umkehren können, spricht man von irreversiblen Prozessen. Ein gutes Beispiel ist die Ausdehnung von einem Gas aus einem kleinen in ein größeres Volumen. Der entgegengesetzte Prozess wird nie von alleine ablaufen, d.h. das Gas wird sich nie wieder von alleine auf das kleine Volumen zurückziehen.

Im Gegensatz dazu bezeichnet man Prozesse, die nur über Gleichgewichtszustände führen als reversibel. Reversible Prozesse sind eine Idealisierung, die es streng genommen nicht gibt, denn wenn sich ein System im Gleichgewicht befindet, so haben die Zustandsvariablen zeitunabhängige Werte, und es passiert nichts. Reversible Zustandsänderungen lassen sich aber durch kleine Änderungen der Zustandsvariablen simulieren, bei denen das Gleichgewicht nur wenig gestört wird, wenn diese Änderungen nur genügend langsam erfolgen. Die Bedeutung von reversiblen Zustandsänderungen liegt darin, dass man in jedem Teilschritt des Prozesses einen Gleichgewichtszustand mit definierten Werten der Zustandsgrößen hat, so dass sich die totalen Änderungen von Zustandsgrößen durch Integration über die infinitesimalen reversiblen Schritte erhalten lassen. Bei irreversiblen Prozessen ist dies nicht möglich. Während eines irreversiblen Prozesses ist es meist nicht einmal möglich, den Zustandsgrößen überhaupt Werte zuzuordnen.

## 2 Arbeit, Wärme und erster Hauptsatz

Die Zustandsgröße Entropie wurde 1850 von R.Clausius eingeführt. Sie ist definiert durch:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Dies ist die bei der Temperatur  $T$  reversibel ausgetauschte Wärmemenge. Da die bei irreversibler Prozessführung umgesetzte Wärmemenge  $\delta Q_{irr}$  immer kleiner ist, als die bei reversibler Prozessführung gilt:

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev} = TdS$$

Insbesondere für abgeschlossene Systeme gilt:  $\delta Q_{rev} = 0$ . In einem abgeschlossenen System ist also im thermischen Gleichgewicht (Reversibilität!) die Entropie konstant und hat wegen  $dS = 0$  einen Extremwert. Alle Erfahrungen bestätigen, dass dieser Extremwert ein Maximum ist. Alle irreversiblen Prozesse in einem abgeschlossenen System, die ja ins Gleichgewicht führen, sind mit einer Entropievergrößerung verbunden, bis dann im Gleichgewicht die Entropie maximal ist.

### Dies ist bereits die Formulierung des 2.Hauptsatzes:

In einem abgeschlossenen System gilt im Gleichgewicht:

$$dS = 0, \quad S = S_{max},$$

und für irreversible Prozesse gilt:

$$dS > 0$$

### Anschaulicher ist folgende Formulierung des 2. Hauptsatzes:

In einem von selbst ablaufenden Vorgang fließt Wärme immer vom wärmeren zum kälteren System.

Anschaulich zu erklären, was Entropie eigentlich ist und wo der Begriff überhaupt herkommt, ist relativ schwierig. Man kann sich jedoch merken, dass die Entropie eine Aussage über die Unordnung eines Systems gibt.

In irreversiblen Prozessen strebt das System nach einem neuen Gleichgewichtszustand. Dabei wächst die Entropie des Systems, bis sie im Gleichgewicht maximal geworden ist. Wohlgermerkt, die Entropie eines Systems kann auch abnehmen, wenn es mit der Umgebung Wärme austauscht. In einem abgeschlossenen System ist jedoch  $\delta Q = 0$  und somit ist  $dS = 0$  richtig. Die Entropie stellt für den Austausch von Wärme bei einer Temperatur  $T$  eine analoge Größe dar, wie das Volumen bei einer Kompressionsarbeit gegen den Druck  $p$ . Um dies zu präzisieren, schreibt man den 1. Hauptsatz noch einmal für reversible Zustandsänderungen aus:

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta A_{rev} = TdS - pDV + \mu dN + \dots$$

### 3 Kreisprozesse

Man berücksichtigt hier alle möglichen vom System mit der Umgebung austauschbaren Energieformen und kann ablesen, wie viele Zustandsvariablen nötig sind, um einen Zustand eindeutig zu beschreiben, nämlich gerade so viele, wie Terme in der Gleichung auftreten. Ist also die Funktion  $U(S, V, N, \dots)$  gegeben, so kann man  $T, p, \mu, \dots$  durch

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N, \dots} \quad -p = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N, \dots} \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V, \dots}$$

bestimmen.

#### 3. Hauptsatz

Der Vollständigkeit halber werden wir auch noch den 3. Hauptsatz erwähnen. Da dieser sich aber eher durch Statistik als durch Thermodynamik erklären lässt, soll er hier nur kurz aufgeführt werden:

$$S_{\text{idealer Kristall}}(T = 0, p, N) = 0$$

Dieser Satz beschreibt die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts. Der Entropieunterschied bei Reaktionen fester Substanzen wird mit kleiner werdender Temperatur immer kleiner. Am absoluten Nullpunkt wird die Entropie damit unabhängig von thermodynamischen Parametern, verschiedene Substanzen haben also dann die selbe Entropie. Mithilfe der statistischen Mechanik lässt sich nun beweisen, dass es für einen idealen Festkörper am absoluten Nullpunkt nur eine Realisierungsmöglichkeit geben würde. Dies wäre aber ein Widerspruch zur Quantenmechanik.

### 3 Kreisprozesse

In Kapitel 2 haben wir über ein Beispiel nachgedacht, dass bei Wärmezufuhr Arbeit verrichten kann: Ein Kolben wird von einem sich in einem Zylinder ausdehnenden Gas nach oben gedrückt. Dieses System ist vielleicht das einfachst mögliche, aber es ist nicht sehr realistisch. Vergleicht man dies aber mit einem Verbrennungsmotor im Auto, findet man, dass sich ganz analoge Prozesse abspielen. Auch hier soll Wärmeenergie in Arbeit umgewandelt werden. Das einfache Beispiel des Zylinders ist also nicht schlecht für das prinzipielle Verständnis, hat aber einen Nachteil: wenn die Arbeit verrichtet worden ist, steht der Kolben oben im Zylinder und wir können keine weitere Arbeit verrichten. Man muss also einen Weg finden, in den Ausgangszustand zurückzukehren, ohne dabei die aus dem System gewonnene Arbeit wieder zu verschenken. Dies ist die Grundidee des Kreisprozesses.

Eine Folge von Zustandsänderungen nennt man Kreisprozess, wenn der letzte Zustand der Folge mit ihrem Ausgangszustand identisch ist und beliebig oft wiederholt werden kann. Die Idealisierung bei physikalisch betrachteten Kreisprozessen liegt darin, dass sie quasistatisch (quasireversibel) ablaufen, also alle Zwischenzustände des Arbeitsmedi-

### 3 Kreisprozesse

ums Gleichgewichtszustände sind. Zudem wird angenommen, dass kein Teilchenaustausch über die Systemgrenze stattfindet.

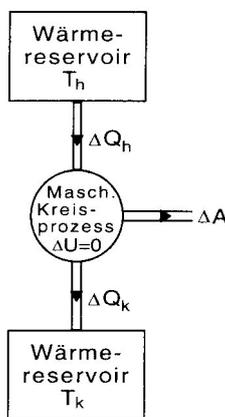
Die entscheidende Eigenschaft von Kreisprozessen, die aus der Definition folgt, ist, dass alle Zustandsgrößen nach einmaligem Durchlaufen wieder zu ihrem Ursprungswert zurückgekehrt sein müssen, also gilt:

$$\Delta U = 0 \text{ bzw. } \oint dU = 0$$

Nun geht es darum, den Wirkungsgrad eines allgemeinen, reversiblen Kreisprozesses zu berechnen. Definiert wird dieser als:

$$\mu = \frac{W_{ges}}{Q_{ein}}$$

also das Verhältnis von der pro Umlauf investierten Wärme  $Q_{ein}$  zur von der Maschine netto geleisteten Arbeit  $W_{ges}$ . Um diesen nun zu berechnen schematisiert man sich folgende Wärmekraftmaschine:



Jede solche Maschine benötigt ein Wärmereservoir ( $T = T_h$ ), dem die Wärmeenergie entzogen werden kann und ein weiteres ( $T = T_k$ ), an das die Abwärme des Prozesses abgegeben werden kann, welches also die Kühlung der Maschine übernimmt. Eine Maschine, die nur mit einem Reservoir arbeitet, kann in einem Kreisprozess keine nutzbare Arbeit leisten. Nach dem ersten Hauptsatz und Definition gilt:

$$0 = \Delta A + \Delta Q_h + \Delta Q_k$$

Damit erhält man nach Definition für den Wirkungsgrad:

$$\mu = -\frac{\Delta A}{\Delta Q_h} = \frac{\Delta Q_h + \Delta Q_k}{\Delta Q_h}$$

Da die Maschine reversibel arbeiten soll, gilt:

$$\delta Q_h = T_h dS, \quad \delta Q_k = -T_k dS$$

### 3 Kreisprozesse

Damit erhält man:

$$\mu = \frac{|\Delta A|}{\Delta Q_h} = \frac{T_h - T_k}{T_h}$$

Für den Wirkungsgrad gilt immer  $\mu \leq 1$ , und die Umwandlung von Wärme in Arbeit würde nur dann vollständig sein, wenn man die Verlustwärme vermeiden könnte. Dies funktioniert aber nur dann, wenn das kalte Reservoir die Temperatur  $T_k = 0$  hat. Es wird auch klar, dass nicht allein die Temperatur des heißen Reservoirs wichtig ist, sondern auch die Temperatur, bei der die Verlustwärme abgegeben wird. Um einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen, muss diese möglichst gering sein. Wichtig ist, dass der oben hergeleitete Wirkungsgrad unabhängig von der Arbeitssubstanz und der technischen Ausführung der Maschine immer gilt.

#### Wärmepumpe

Eine Wärmepumpe ist eine Maschine, die einen Kreisprozess in der Richtung durchläuft, in der in jedem Umlauf Arbeit in Wärme umgewandelt wird. Hier will man also ein bereits warmes System mithilfe von Arbeit und Wärme aus einem kälteren System aufheizen. Folglich ist man interessiert am Verhältnis von der Maschine abgegebener Wärme  $Q_{ab}$  zur investierten Arbeit  $W_{ein}$  (beide negativ!):

$$\epsilon = \frac{Q_{ab}}{W_{ges}}$$

#### Kältemaschine

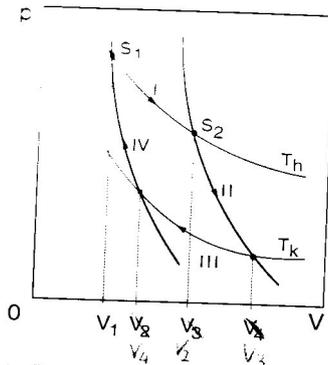
Eine Kältemaschine funktioniert genau wie eine Wärmepumpe, nur mit umgekehrtem Ziel: ein bereits kaltes System soll durch Aufwenden von Arbeit und Abführen von Wärme noch kälter gemacht werden. Hier ist entscheidend, wieviel Wärme  $Q_{ein}$  das System aufnimmt im Verhältnis zur investierten Arbeit  $W_{ein}$ :

$$\epsilon_0 = -\frac{Q_{ein}}{W_{ges}}$$

#### Der Carnotsche Kreisprozess

Der Carnotprozess wurde vom französischen Ingenieur Sadi Carnot vorgeschlagen und kann als idealisierter Grenzfall realer Kreisprozesse aufgefasst werden. Das Arbeitsmedium ist ein ideales Gas, welches zuerst (durch Kontakt mit einem kalten System konstanter Temperatur  $T_k$ ) isotherm komprimiert wird (1). Dann wird es adiabatisch, also ohne Wärmefluss ( $\Delta Q = 0$ ), weiter komprimiert (2), um dann durch Kontakt mit einem heißen Reservoir  $T_h$  isotherm expandiert zu werden (3). Der letzte Schritt des Kreisprozesses ist eine adiabatische Expansion zurück zum Ausgangszustand (4).

### 3 Kreisprozesse



Nun muss man Schritt für Schritt aus den Vorgaben und den Hauptsätzen die in den Schritten (1)-(4) zugeführten Wärmen und geleisteten Arbeiten berechnen und aus deren Summenbilanz den thermischen Wirkungsgrad des Carnotprozesses bestimmen. Alternativ lässt sich dies aber auch über die Entropie bestimmen:

Nach dem ersten Hauptsatz ist in der Summe über alle vier Schritte::

$$W = Q = Q_{ein} + Q_{ab}, Q_{ab} < 0.$$

In den adiabatischen Prozessen (2), (4) wird definitionsgemäß keine Wärme über die Systemgrenze transferiert und das Problem vereinfacht sich zu:

$$W = Q_{34} + Q_{12}.$$

Die transferierte Wärme ergibt für die beiden isothermen Prozesse aufgrund der Konstanz der Temperatur:

$$Q_{12} = T_k * (S_2 - S_1), Q_{34} = T_h * (S_4 - S_3).$$

Da adiabatische Prozesse ( $\dot{Q} = 0$ ) wiederum isentrop sind (2. HS), gilt:

$$S_4 = S_1 \text{ und } S_3 = S_2.$$

Damit lässt sich zusammenfassen:

$$W = (T_h - T_k) * (S_1 - S_2)$$

Nutzt man nun noch aus, dass gilt:  $S_1 - S_2 = \frac{Q_{34}}{T_h}$ , erhält man:

$$\mu = \frac{W}{Q_{34}} = 1 - \frac{T_k}{T_h}$$

Man sieht, dass der Wirkungsgrad des Carnotprozesses allein von der Temperatur der beiden Reservoirs abhängt. Er kann nie eins werden, da weder ein kaltes Reservoir mit  $T = 0$ , noch ein warmes Reservoir mit  $T = \infty$  realisierbar ist.

Die Eigenschaft des Carnotprozesses ist von immenser Bedeutung, da man mit dem zweiten Hauptsatz zeigen kann, dass der Carnotprozess diejenige Wärmekraftmaschine ist, mit dem höchstmöglichen Wirkungsgrad.

Im folgenden Diagramm sind Carnot- und Ottoprozess gegeneinander dargestellt, die pro Zyklus geleistete Arbeit entspricht der schraffierten Fläche und ist genauso groß, wie die Differenz der Wärmen.

### 3 Kreisprozesse

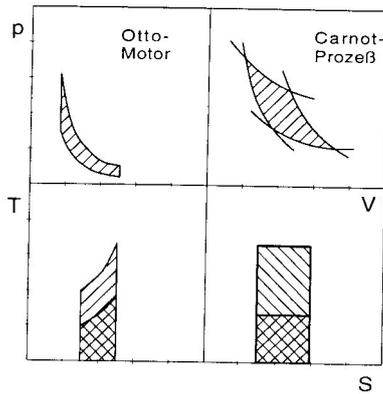


Abbildung 2.10: Arbeit

Vergleicht man Carnotprozess mit dem Ottoprozess, sieht man, dass reale Prozesse mehr oder weniger vom Diagramm des Carnotprozesses abweichen. Dies liegt daran, dass die Arbeitssubstanzen bei einem realen Prozess sich nicht ideal verhalten, und diese Prozesse meist stark irreversibel ablaufen. Zudem werden bei solchen Prozessen nach einem Zyklus die Arbeitssubstanz ausgetauscht, es stellen sich wegen der Irreversibilität keine Gleichgewichte ein sondern man hat es mit starker Wirbelbildung und Druckdifferenzen zu tun.

Zu erwähnen gilt es noch, dass es prinzipiell vier verschiedene Zustandsänderungen in einem Kreisprozess gibt:

- **Isotherme:**  $T = \text{const}$
- **Isochore:**  $V = \text{const}$
- **Isobare:**  $p = \text{const}$
- **Adiabate:**  $\delta Q = 0$