

Kapitel 2 Thermodynamik

Dieses Kapitel soll eine kurze Einführung in die Thermodynamik geben. Das Verständnis der Thermodynamik ist eine der wichtigsten Grundlagen, um Prozesse zu erklären, bei denen vorhandene Energie und nutzbare Energie umgewandelt werden soll. Neben einer kurzen Begriffsklärung werden die Hauptsätze der Thermodynamik vorgestellt, deren Folgen und die sogenannten thermodynamische Kreisprozesse.

Was versteht man also unter Thermodynamik?

Als Thermodynamik wird in der Physik auch die Wärmelehre bezeichnet. Diese befasst sich mit Temperatur, Wärme und der Umwandlung von einer Energieform in eine andere. Weiterhin liefert die Thermodynamik darüber Aufschluss, ob Vorgänge spontan ablaufen. Außerdem kann mit ihr vorausgesagt werden, in welche Richtung ein Vorgang ablaufen wird.

Was ist eigentlich Temperatur?

Zunächst ist die Temperatur eine physikalische und thermodynamische Zustandsgröße. Als Zustandsgrößen werden solche Größen bezeichnet, die nur vom ihrem momentanen Zustand abhängen und nicht von dem Weg, auf dem dieser erreicht wurde.

Fasst ein Mensch einen Gegenstand an, so vergleicht er diesen sofort unterbewusst oder bewusst mit der eigenen Körpertemperatur und stellt fest, ob der Gegenstand wärmer oder kälter als die Körpertemperatur ist. Es können also nur Temperaturunterschiede wahrgenommen werden.

Gemessen wird die Temperatur mit verschiedenen Skalen. Die sogenannte absolute Temperaturskala wurde von Lord Kelvin erstellt und ist auch nach ihm benannt.^[1] Sie ist angelehnt an die mittlere kinetische Energie der Teilchen. Eine schnellere Bewegung dieser Teilchen führt zu einer höheren Temperatur. Der Nullpunkt dieser Skala ist der absolute Nullpunkt, hier fände keine Bewegung der Teilchen mehr statt.

Außerdem wird sehr häufig die von Anders Celsius definierte Skala zur Angabe der Temperatur verwendet.^[2] Es ist eine willkürlich zwischen zwei Fixpunkten festgelegte Skala. Diese Bezugspunkte sind der Schmelz- und der Siedepunkt von Wasser. Der Bereich zwischen diesen Punkten wurde von Celsius in 100 gleich große Skalenteile geteilt.

Verschiedene Systeme

Wichtig für das Verständnis der Thermodynamik ist außerdem das Wissen darüber, dass es verschiedene Arten von Systemen gibt.

Zum einen spricht man von einem offenen System, wenn mit der Umgebung Stoff- sowie Energieaustausch möglich sind. Ein einfaches Beispiel für ein solches System ist eine

offene Teekanne, die von unten mit einer Kerze erhitzt wird. Durch die obere Öffnung kann ein Stoffaustausch mit der Umgebung stattfinden, zum Beispiel steigt Dampf auf und verlässt das System. Durch die Hitze der Flamme wird der Teekanne Energie zugeführt, der Tee bleibt heiß.

Bei geschlossenen Systemen kann zwar ein Energie-, jedoch kein Stoffaustausch stattfinden. Als Beispiel soll hier ein Kochtopf mit Deckel dienen, dem zwar durch die heiße Herdplatte Energie zugeführt, mithilfe des Deckels aber ein Stoffaustausch verhindert wird.

Bei abgeschlossenen Systemen finden weder Energie- noch Stoffaustausch statt. Hierbei spricht man auch von einem isolierten System, wie zum Beispiel der Isolierkanne. Zu beachten ist beim isolierten System, dass eine perfekte Isolierung nie erreicht werden kann, geringe Energieaustausche finden immer statt. Annähernd kann man jedoch bei sehr geringen Austauschen von einem isolierten System ausgehen.^[3]

Steigen wir nun in die postulierten Hauptsätze der Thermodynamik ein.

0. Hauptsatz

Dieser Hauptsatz der Thermodynamik handelt vom thermischen Gleichgewicht.

Das thermische Gleichgewicht bedeutet, dass zwei Körper, die miteinander im Kontakt stehen, die gleiche Temperatur haben. Ist dies nicht der Fall, so fließt Wärme so lange vom wärmeren zum kälteren Körper, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Dies ist auch der Grund, wieso Thermometer zur Temperaturbestimmung überhaupt benutzt werden können. Bringt man ein Thermometer mit einem Körper in Kontakt, so gleichen sich die Temperaturen an und man kann durch die Skala am Thermometer die Temperatur des Körpers ablesen.

Der 0. Hauptsatz postuliert nun, dass wenn zwei Systeme jeweils mit einem dritten im thermischen Gleichgewicht stehen, so stehen sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht. Das heißt, sie haben die gleiche Temperatur. Dieses Postulat war so grundlegend für die Thermodynamik, dass es als 0. Hauptsatz noch vor die drei folgenden gesetzt wurde, obwohl es als letztes aufgestellt wurde.

1. Hauptsatz

Energie kann weder erzeugt noch vernichtet, sondern nur in andere Energiearten umgewandelt werden.

An diesem Satz erkennt man gleich, dass es falsch ist, von Energieerzeugung zu sprechen. Es handelt sich immer nur um eine Umwandlung von Energie in eine zum Beispiel für den Menschen nutz- und verwertbare Energieform.

Definieren wir nun die Größe der Inneren Energie. Als diese wird die Gesamtenergie eines Systems beschrieben, sprich die Summe aus kinetischer und potentieller Energie. Wie die Temperatur auch, ist die Innere Energie eine Zustandsgröße.

Als Formel wird der 1. Hauptsatz wie folgt ausgedrückt:

$$dU = \delta q + \delta w \quad (1)$$

dU ist hierbei die differentielle Änderung der Inneren Energie eines Systems, δq die differentielle Wärmemenge, die das System bei einer Zustandsänderung aufnimmt und δw die währenddessen am System geleistete Arbeit. Bei δq und δw handelt es sich um wegababhängige Größen und demnach nicht um Zustandsfunktionen.

In anderen Worten: Ändert sich in einem System die Innere Energie, so wird entweder Wärme aufgenommen oder abgegeben, bzw. Arbeit zugeführt oder geleistet. Energie entsteht nicht aus dem Nichts und geht auch nicht verloren. Aus diesem Satz folgt auch, dass es kein perpetuum mobile 1. Art geben kann: Kein System kann Arbeit verrichten, ohne die Zufuhr anderer Energieformen von außen und/oder der Verringerung der Inneren Energie.

2. Hauptsatz

Thermische Energie ist nicht in beliebigem Maße in andere Energiearten umwandelbar.

Schauen wir uns zwei weitere Definitionen des 2. Hauptsatzes an.

Clausius:

Es gibt keine Zustandsänderung, deren einziges Ergebnis die Übertragung von Wärme von einem Körper niederer auf einen Körper höherer Temperatur ist.

Kelvin:

Es ist nicht möglich, Wärme aus einem Wärmebad zu entnehmen und vollständig in Arbeit umzuwandeln.

Mithilfe des 2. Hauptsatzes kann man also Voraussagen darüber machen, in welche Richtung Umwandlungsprozesse ablaufen. Außerdem wird ein perpetuum mobile 2. Art ausgeschlossen. Es gibt demnach keine periodisch arbeitende Maschine, die einem Reservoir Wärme entziehen kann und diese anschließend ohne äußere Energiezufuhr vollständig in mechanische Arbeit umwandeln kann.^[3]

Führen wir nun zwei neue Eigenschaften ein; Reversibilität und Irreversibilität.

Es reversibler Prozess ist ein Vorgang, bei dessen Umkehr der Ausgangszustand wieder erreicht wird, ohne dass Änderungen in der Umgebung zurückbleiben. Im Gegensatz zu irreversiblen Vorgängen geht keine Energie durch Vorgänge verloren, die man nicht wieder umkehren kann.

Ein Beispiel aus der Biochemie soll den Unterschied zwischen diesen Vorgängen verdeutlichen. Bei der irreversiblen Denaturierung, einer strukturellen Veränderung der Moleküle, von Eiern beim Kochen, kann der anfängliche Zustand des Eis nicht wieder hergestellt werden. Bei Fieber handelt es sich hingegen um eine reversible Denaturierung. Proteine in Hirn und Blut denaturieren bei hohem Fieber. Sinkt das Fieber, so werden die alten Strukturen wieder angenommen.^[4]

In welche Richtung laufen Prozesse nun freiwillig ab?

Zum Verständnis hiervon benötigt man die Kenntnis über die Dissipation der Energie. Bei einem dissipativen Vorgang wird, zum Beispiel durch Reibung, eine makroskopisch gerichtete Bewegung in Wärme umgewandelt. Die Wärme bedeutet eine ungeordnete Bewegung der Moleküle, die im Gegensatz zu vorher, nur noch teilweise in gerichtete Bewegungen rückwandelbar ist. Freiwillige Prozesse neigen zur Dissipation und verlaufen in die Richtung einer weniger geordneten Verteilung der Gesamtenergie.

Führen wir nun eine weitere, essentielle Zustandsgröße ein; die Entropie. Sie liefert eine quantitative Beschreibung für das Maß der Dissipation eines Prozesses.

Die thermodynamische Definition lautet:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (2)$$

δq_{rev} bezeichnet hierbei die infinitesimale Wärmemenge, die bei einem reversiblen Prozess mit der Umgebung ausgetauscht wird.

Wird einem System Wärme zugeführt, so werden die Atome und Moleküle schneller, damit ungeordneter und Entropie steigt. Aus diesem Grund fließt Wärme immer vom wärmeren zum kälteren Körper, eine Entropiemaximierung wird angestrebt.

Bei reversiblen Prozessen bleibt nun die Entropie des Gesamtsystems konstant, wobei sich S_{System} sowie $S_{Umgebung}$ trotzdem, jeweils im gleichen Maß, ändern können. Bei

irreversiblen Prozessen hingegen wächst die Entropie des Gesamtsystems bis zu einem Maximalwert an.^[5]

Eine weitere Definition ist die statistische nach Ludwig Boltzmann. Demnach ist die Entropie proportional zur Zahl der makroskopisch möglichen Zustände.

$$S = k_B \cdot \ln \omega \quad (3)$$

k_B ist die Boltzmann-Konstante und ω die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten.

Oft wird die Entropie auch als Maß für die Unordnung beschrieben. Wie Abbildung () zeigt, ist dies jedoch nicht der Fall. Werden vier Teilchen auf zwei Teilvolumina verteilt, so hat die Variante mit der gleichmäßigen Verteilung (zwei Teilchen pro Volumen) die höchste Entropie, da sie über die meisten Realisierungsmöglichkeiten verfügt.

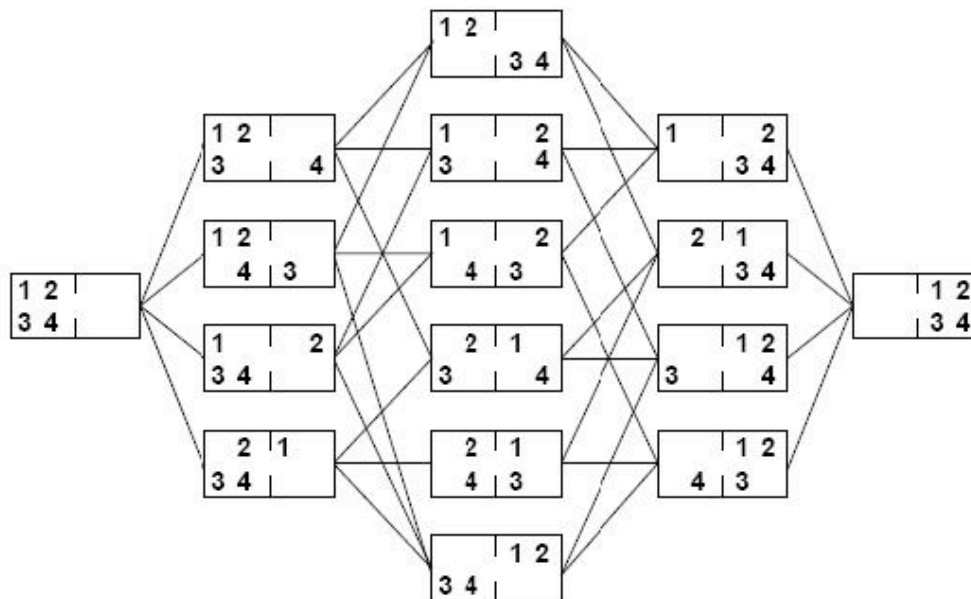


Abb. (1)^[6]: Verteilung von vier Teilchen auf zwei Teilvolumina

3. Hauptsatz

Der dritte und letzte Hauptsatz postuliert, dass der absolute Nullpunkt der Temperatur von 0 K unerreichbar ist. Dies wäre nur möglich, existierte ein perfekter, unendlich ausgedehnter Einkristall. In diesem könnte beim absoluten Nullpunkt kein Teilchen mehr schwingen, wodurch es keine Entropieänderung mehr geben könnte. Aus der Tatsache, dass ein solcher Körper nicht erzeugt werden kann oder besteht, ist auch der absolute Nullpunkt der Temperatur unerreichbar. Denn sobald Fehler in der perfekten Gitterstruktur auftreten, hat nicht mehr jedes Teilchen die gleiche Umgebung und es können Bewegungen auftreten.

Was sind thermodynamische Prozesse?

Betrachten wir nun, was man unter thermodynamischen Prozessen versteht. Generell handelt es sich um Zustandsänderungen eines Systems, die an bestimmte Bedingungen und Annahmen gekoppelt sind.

So spricht man von isothermen Prozessen, wenn die Temperatur konstant gehalten wird. Bei isobaren Prozessen findet die Durchführung bei gleichbleibendem Druck statt und bei

isochoren Prozessen bleibt das Volumen konstant. Als adiabatisch werden Prozesse bezeichnet, bei welchen keine thermische Energie mit der Umgebung ausgetauscht wird. In einem Diagramm, in dem auf der Abszisse das Volumen, auf der Ordinate der Druck aufgetragen ist, ergibt sich für die genannten Prozesse der in Abb. 2 gezeigte Verlauf:

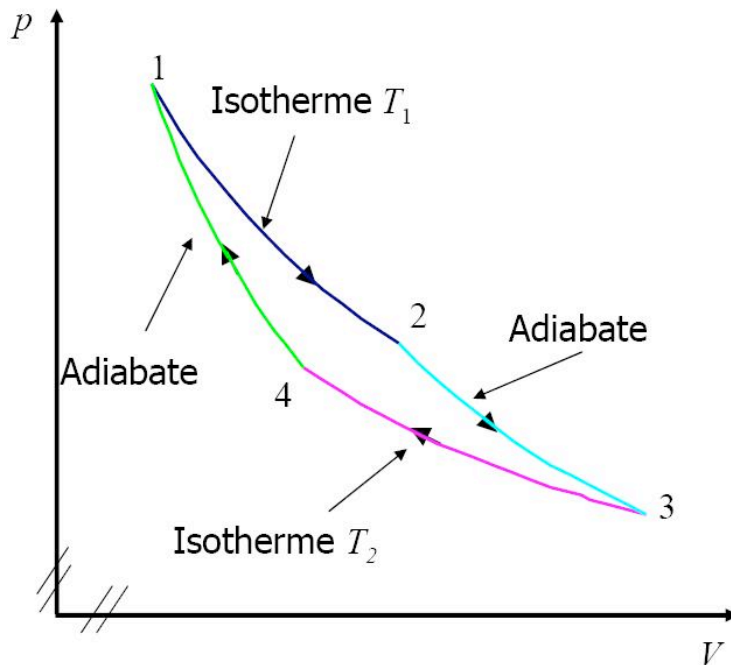


Abb. 2^[7]: pV-Diagramm

Wichtig sind die sogenannten Kreisprozesse, die eine Aneinanderreihung verschiedener Zustandsänderung darstellen. Das besondere an diesen Prozessen ist, dass Anfangs- und Endzustand übereinstimmen.

Der Carnot-Zyklus beschreibt einen idealen Kreisprozess. Hierbei steht ein ideales Gas wechselweise mit Wärmebädern konstanter Temperaturen ($T_w > T_k$) in Kontakt und wird zur Aufbringung bzw. Abgabe mechanischer Arbeit verdichtet bzw. expandiert. Bei all diesen Prozessen handelt es sich um reversible Vorgänge.

Die vier Schritte laufen folgenderweise ab:

1. Isotherme Expansion von A nach B bei T_w

Entropieänderung des Systems entspricht $\frac{q_w}{T_w}$ (siehe Gl. 2), wobei q_w die aus dem Wärmebad entnommene Wärmemenge darstellt.

2. Adiabatische Expansion von B nach C

Es wird keine Wärme abgegeben und damit ist die Entropieänderung gleich null.
Die Temperatur fällt allerdings von T_w auf T_k .

3. Isotherme Kompression von C nach D bei T_k

Die Wärmemenge q_k wird an die Umgebung abgegeben und die Entropieänderung ist entsprechend $\frac{q_k}{T_k}$.

4. Adiabatische Kompression von D nach A

Die Temperatur steigt von T_k auf T_w , wobei keine Wärme aus der Umgebung aufgenommen wird und die Entropie somit erneut null beträgt.

Nach dem Durchlaufen dieser Abfolge hat das System wieder seinen Ausgangszustand erreicht.

Der Carnot-Prozess wird als ideal bezeichnet, da sein Wirkungsgrad, der allgemein durch den Quotienten von geleisteter Arbeit und aufgenommener Wärme beschrieben wird, das Optimum angibt, das bei einem Kreisprozess erreicht werden kann.

Der Carnotsche Wirkungsgrad lässt sich leicht durch folgende Gleichung berechnen:

$$\varepsilon_{rev} = 1 - \frac{T_k}{T_w} \quad (4)$$

Als Folge des 2. Hauptsatzes muss der Wirkungsgrad aller reversibel arbeitenden Maschinen ungeachtet ihrer Bauweise und des Arbeitsmediums gleich sein. Bei unterschiedlichen Wirkungsgraden könnte Wärme vollständig in mechanische Arbeit umgewandelt werden.

Zu beachten ist, dass das Carnot-Prinzip jedoch auch nur ein idealisiertes Modell ist. In realen Anordnungen wird der Carnotsche Wirkungsgrad höchstens annähernd erreicht, da zum Beispiel durch Reibung immer etwas Energie abgegeben wird und die Prozesse somit nicht vollständig reversibel sind.^[8]

Möchte man also für den Menschen nutzbare Energie gewinnen, gilt es also all diese Grundlagen zu berücksichtigen.

Quellen:

[1] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kelvin>

[2] http://de.wikipedia.org/wiki/Grad_Celsius

[3] Atkins, de Paula: Physikalische Chemie, 4. Auflage

[4] [http://de.wikipedia.org/wiki/Denaturierung_\(Biochemie\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Denaturierung_(Biochemie))

[5] <http://de.wikipedia.org/wiki/Entropie>

[6] <http://www.ifw-dresden.de/institutes/imw/lectures/lectures/pwe/pwe-default-page/c1-thermo.pdf>

[7] http://www.physik.uni-dortmund.de/E5/download/lehre/vorlesungen/A1-WS0607/A1_23_01.pdf

[8] <http://de.wikipedia.org/wiki/Carnot-Kreisprozess>