

3.4. Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

3.4.1. Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Der 2. Hauptsatz ist ebenso wie der 1. Hauptsatz ein **Erfahrungssatz**, der aber im Gegensatz zu diesem mit Hilfe der **Wahrscheinlichkeitsrechnung** aus dem **Teilchenmodell hergeleitet** werden kann. Er beschreibt die Folgen der ungeordneten Teilchenbewegung auf den Anteil der leistbaren Arbeit W in der Energiebilanz geschlossener Systeme $\Delta U = Q + W$. Seine einfachste Form beschreibt nur das Wesen der ungeordneten Teilchenbewegung:

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik auf mikroskopischer Ebene

In abgeschlossenen Systemen werden sich die Teilchen durch **Diffusion** immer über den gesamten zur Verfügung stehenden Raum ausbreiten und die zur Verfügung stehende Wärme in Form von Bewegungsenergie durch **Stoßvorgänge** gleichmäßig auf alle Teilchen verteilen. Daher strebt jedes **abgeschlossene System** von

von einem $\left\{ \begin{array}{l} \text{weniger wahrscheinlichen} \\ \text{ungleichmäßig verteilten} \\ \text{geordneten} \end{array} \right\}$ in einen $\left\{ \begin{array}{l} \text{wahrscheinlicheren} \\ \text{gleichmäßig verteilten} \\ \text{ungeordneten} \end{array} \right\}$ Zustand.

Diese Formulierung ist zwar einsichtig, aber sehr unbestimmt im Hinblick auf die konkreten Folgen dieser Teilchenbewegung auf die leistbare Arbeit. Diese werden in der klassischen Formulierung des 2. Hauptsatzes besser zum Ausdruck gebracht:

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik auf makroskopischer Ebene

Wärme lässt sich nicht vollständig in Arbeit umwandeln. Jede Zustandsänderung, die Arbeit leistet, setzt auch Abwärme frei.

Die bei einer Zustandsänderung oder einer chemischen Reaktion maximal leistbare Arbeit wird im Wesentlichen durch drei Faktoren begrenzt:

Reibung und Verformung:

Äußere Energieformen infolge der **geordneten** Lage und Bewegung **makroskopischer Körper** wie z.B. eines hüpfenden Balls, einer Feder oder einer Schaukel lassen sich idealerweise vollständig umkehrbar (**reversibel**) ineinander **umwandeln**. Wird dabei aber ein Teil der äußeren Energie infolge **Reibung** und **Verformung** in innere Energie der **ungeordneten** Bewegung **mikroskopischer Körper** übertragen, so ist der Vorgang **unumkehrbar (irreversibel)**: Reibungs- und Verformungswärme breiten sich in der gesamten Umgebung aus und sind nur durch Einsatz einer **Wärmepumpe** (siehe 3.8.6) wieder rückführbar. Dazu muss aber **mechanische Arbeit** aus einer **Wärme-Kraftmaschine** eingesetzt werden, die wiederum für die Verbreitung von **Abwärme** sorgt: **Die Ausbreitung von Wärme durch Reibung und Verformung ist irreversibel.**

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 23

Irreversible Ausgleichsvorgänge:

Der Ausgleich von Druck- und Temperaturdifferenzen ist immer mit einer unkontrollierten Ausbreitung von Wärme und Teilchen verbunden. Diese Verbreitung von Teilchen und Wärme auf System und Umgebung ist die Ursache aller chemischen Reaktionen und führt mit Hilfe des Entropiebegriffs (Kapitel 3.5. und 3.6.) zur Herleitung des **Massenwirkungsgesetzes** (Kapitel 3.7.)

Periodisch arbeitende Wärmekraftmaschinen:

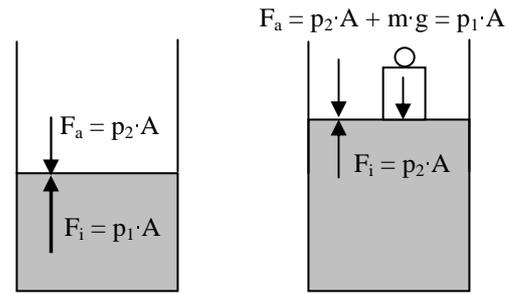
Jede **periodisch arbeitende** Wärmekraftmaschine muss auch bei **reversiblen** und **reibungs-freien** Betrieb einen Teil der zugeführten Wärme wieder an die Umgebung abgeben, um wieder in die **Ausgangsstellung** zurückzukommen. Infolge dieser **Abwärme** wird das Verhältnis aus zugeführter Wärmeenergie und abgegebener Arbeit (ihr **Wirkungsgrad**) niemals 100 % erreichen. Die Bemühungen um die Optimierung des Wirkungsgrades von Dampfmaschinen waren der Ausgangspunkt für die Formulierung des 2. Hauptsatzes und die Definition der **Entropie**. Der maximale Wirkungsgrad von periodisch arbeitenden Wärmekraftmaschinen wird in Kapitel 3.8. behandelt.

3.4.2. Irreversible isotherme Expansion und Kompression

Zu Beginn der Expansion muss der **Innendruck** $p_i = p_1$ höher sein als der **Außendruck** $p_a = p_2$. Nach erfolgter Expansion bis zum **Druckausgleich** ist $p_i = p_a = p_2$. Die an der Außenluft durch Verdrängung verrichtete **Volumenarbeit** ergibt sich als $-W = p_a \cdot \Delta V = p_2 \cdot \Delta V$. Die **innere Energie** eines idealen Gases hängt nur von seiner Temperatur ab und ändert sich im isothermen Fall nicht: $\Delta U = 0$. Die aufgenommene **Wärmemenge** entspricht also der geleisteten Arbeit: $Q = -W = p_2 \cdot \Delta V$. Um das Gas wieder auf sein ursprüngliches Volumen V_1 zu **komprimieren**, muss der Außendruck auf $p_a = p_1$ erhöht werden. Dazu kann man ein passendes Gewicht auf den Reaktionszylinder setzen. Der Kolben senkt sich soweit ab, bis Innendruck und Außendruck ausgeglichen sind, d.h., bis $p_i = p_a = p_1$ ist.

Die Außenluft verrichtet dabei wieder die **Volumenarbeit** $-W = p_a \cdot \Delta V = p_2 \cdot \Delta V$. (Dunkles Rechteck) Zusätzlich leistet der sich absenkende Kolben aber die **Hubarbeit** $-\Delta W = F_g \cdot \Delta h = m \cdot g \cdot \Delta h = \Delta p \cdot A \cdot \Delta h = \Delta p \cdot \Delta V$. (Helles Rechteck) Da immer noch $\Delta U = 0$ gelten muss, wird auch entsprechend mehr **Wärme** an die Umgebung abgegeben: $Q + \Delta Q = -W - \Delta W = p_2 \cdot \Delta V - \Delta p \cdot \Delta V = p_1 \cdot \Delta V$. (Helles und dunkles Rechteck zusammen)

Das **System** befindet sich wieder im gleichen Zustand wie vorher. Die **Umgebung** aber hat sich verändert: Das aufgesetzte Gewicht hat sich abgesenkt und dabei potentielle Energie vom Betrag $-\Delta W = \Delta p \cdot \Delta V$ verloren. Diese Energie wurde der Umgebung in Form von Wärme $\Delta Q = -\Delta W$ zugeführt. Ingesamt wurde also mechanische Lageenergie in Wärme umgewandelt. Die Wärme verteilt sich in der Umgebung und lässt sich nach dem 2. Hauptsatz nicht wieder vollständig in mechanische Arbeit umwandeln: Der Vorgang ist **irreversibel**.

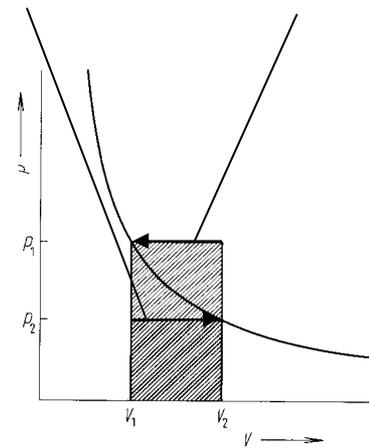


Expansion

Kompression

Expansion

Kompression



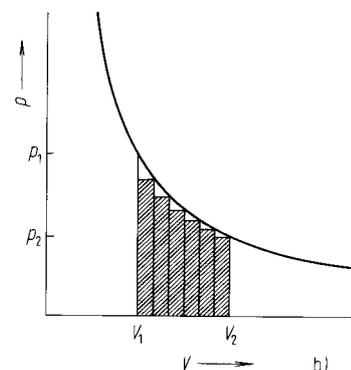
Irreversible isotherme Expansion und Kompression

Vorgänge, die sich nur durch Einsatz mechanischer Arbeit wieder umkehren lassen, nennt man **irreversibel**. Die Erfahrung hat gezeigt, dass **spontan verlaufende Ausgleichsvorgänge** immer irreversibel sind. Dabei handelt es sich um Vorgänge, die von einem instabilen **Nichtgleichgewicht** in ein stabiles **Gleichgewicht** führen. Die einfachsten Beispiele sind

- der Ausgleich eines **Druckunterschieds** durch Verrichtung mechanischer Arbeit (siehe oben)
- der Ausgleich eines **Temperaturunterschieds** durch Wärmeübertragung (siehe 3.3.2.)
- der Ausgleich eines **elektrischen Potentialunterschieds** durch einen elektrischen Strom
- der Ausgleich eines **chemischen Potentialunterschieds** durch eine chemische Reaktion (siehe 3.7.4.)

3.4.4. Näherungsweise reversible isotherme Expansion und Kompression

Um die verrichtete Volumenarbeit und damit den Wirkungsgrad zu erhöhen, kann man die **Expansion** in mehrere Schritte mit jeweils angepassten Außendruck p_a unterteilen. Dazu könnte man zu Beginn der Expansion viele kleine Gewichte auf den Kolben stellen, um den hohen Anfangsdruck auszunutzen. Sobald der Druck ausgeglichen ist und der Kolben zum Stillstand kommt, wird eines der Gewichte entfernt. Die zusätzlich gewonnene Volumenarbeit ist dann in die Lageenergie der Gewichte umgewandelt worden, die nur einen Teil der Fahrt mitgemacht haben. Im p-V-Diagramm ergibt sich die geleistete Volumenarbeit durch Addition der zugehörigen Rechtecke. Da bei einer spontanen Expansion immer $p_a < p_i$ sein muss, liegen die Rechtecke **unterhalb** der Hyperbel. Mit abnehmender Schrittweite nimmt die Volumenarbeit zu und als **Grenzwert** für unendlich viele Rechtecke mit unendlich kleiner



Isotherme Expansion in kleinen Schritten

Schrittweise erhält man die **maximale** zu erzielende Volumenarbeit als

Fläche unter der Hyperbel $W = \int_{V_1}^{V_2} p(V)dV$ (siehe 3.3.8.)

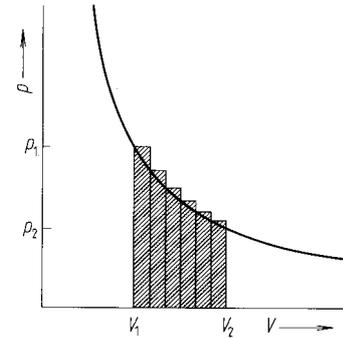
Bei der **Kompression** müssen die Rechtecke wegen $p_i > p_a$ immer **oberhalb** der Hyperbel liegen, so dass der Grenzwert $-W = \int_{V_2}^{V_1} p(V)dV$ die **minimale** aufzuwendende Volumenarbeit darstellt, die

man einsetzen muss, um das Gas von V_2 auf V_1 zu komprimieren.

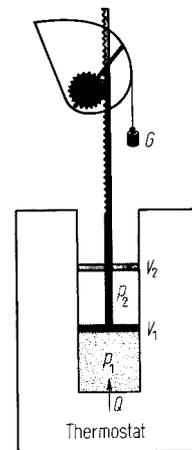
Da sich die **innere Energie** bei gleich bleibender Temperatur nicht ändert ($\Delta U = Q + W = 0$), muss die geleistete Volumenarbeit vollständig durch Zufuhr von **Wärme** $Q_{T0} = -W$ ausgeglichen werden.

Der **Idealfall** mit $p_i = p_a$ kann näherungsweise realisiert werden, indem der Außendruck p_a mechanisch (durch eine hyperbolische Spirale) oder elektronisch in Abhängigkeit von Volumen so geregelt wird, dass er immer mit dem Innendruck p_i des Gases übereinstimmt. Der Kolben wird sich dann allerdings von alleine nicht bewegen und muss zu Beginn leicht angeschoben werden. Je nachdem, ob nach oben oder nach unten angeschoben wird, ist dann aus jeder Kolbenstellung heraus eine Expansion oder eine Kompression möglich, ohne dass irgendeine Veränderung am Kolben oder an der sonstigen Umgebung vorgenommen werden muss. Es handelt sich also um einen (fast) vollständig **reversiblen** Prozess, der (fast) ohne äußeres Zutun auch in die Gegenrichtung ablaufen kann und keine bleibenden Veränderungen in der Umgebung hinterlässt.

Ein **reversibler** Prozess kann also nur in einem System stattfinden, das sich ständig im **Gleichgewicht** befindet. Erfahrungsgemäß wird aber jeder natürliche Prozess zum **Stillstand** kommen, sobald eine stabile Gleichgewichtslage erreicht ist. Reversible Prozesse sind also **Idealfälle**, die sich nur näherungsweise realisieren lassen, indem man dem System eine Folge von sehr nahe beieinander liegenden Gleichgewichtszuständen anbietet. Da sich die Gleichgewichtszustände kaum unterscheiden, wird der Prozess dann sehr **langsam** ablaufen und kann zwar nicht spontan, aber durch geringste Einwirkung von außen seine Richtung ändern.



Isotherme Kompression in kleinen Schritten



reversible Expansion und Kompression

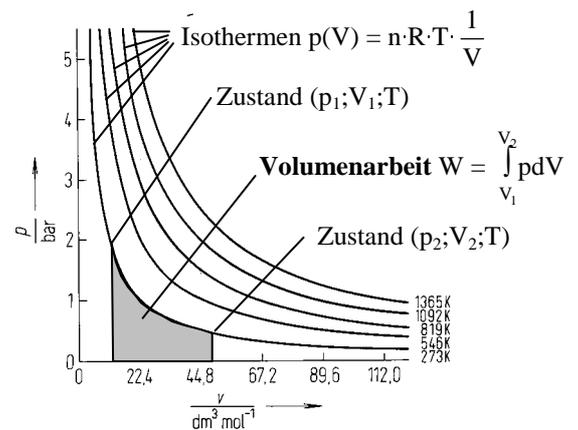
3.4.5. Reversible isotherme Expansion und Kompression

Bei **langsam ablaufenden** Vorgängen kann man annehmen, dass der Wärmeaustausch mit der Umgebung jederzeit für einen Temperaturengleich sorgt, so dass die **Temperatur T konstant bleibt**. Im p-V-Diagramm bewegt sich der Zustand des Gases auf

der Linie konstanter Temperatur T (**Isotherme**) $p(V) = n \cdot R \cdot T \cdot \frac{1}{V}$ vom Zustand $(p_1; V_1; T)$ nach $(p_2; V_2; T)$ (**Expansion**) bzw. zurück (**Kompression**). Bei der **Expansion** wird Energie in Form von

$$\text{Volumenarbeit } W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} dV = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

an die Umgebung abgegeben. Da die innere Energie U eines idealen Gases bei konstanter Temperatur gleich bleibt (vgl. 3.2.2.), wird die Wärmemenge $Q = -W$ von der Umgebung aufgenommen: **Expandierende Gase kühlen die Umgebung** ab, wie man z.B. beim Luftablassen am Fahrradschlauch bemerkt. Bei der **Kompression** verrichtet die Umgebung die Volumenarbeit $-W$ und nimmt dafür die Wärmemenge Q auf: **Komprimierte Gase heizen die Umgebung auf**, wie man z.B. beim Aufpumpen eines Fahrradschlauches bemerkt. (siehe Aufgabe 15)



Isotherme Zustandsänderungen