

## II.2 Zweiter Hauptsatz

Laut dem ersten Hauptsatz sollen Wärme und Arbeit völlig äquivalent sein. Erfahrung zeigt aber, dass es nicht der Fall ist: alle Transformationen, in denen nur mechanische Arbeit ausgetauscht wird, sind immer reversibel. Dagegen kann Wärmeaustausch zur Irreversibilität von Transformationen führen. Das heißt, dass Arbeit und Wärme nicht ganz äquivalent sind. Dieser Unterschied wurde mehrmals „entdeckt“ und zu einem Grundprinzip erhoben, dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, der ihn mathematisch verdeutlicht. Hiernach wird zuerst eine mathematische Formulierung des Hauptsatzes eingeführt (§ II.2.1). Dann werden die historischen Formulierungen, basierend auf Kreisprozessen, diskutiert (§ II.2.2).

### II.2.1 Thermodynamische Entropie und Reversibilität

In einer Formulierung der Thermodynamik, in der die Begriffe von Zustands- und Prozessgrößen vom Anfang an eingeführt werden, besagt der zweite Hauptsatz zum einen die Existenz von zwei „neuen“ Zustandsgrößen, die im ersten (und im nullten) Hauptsatz keine Rolle spielen, die absolute Temperatur und die thermodynamische Entropie. Zum anderen gibt der Hauptsatz den Zusammenhang zwischen der Änderung der Entropie und der ausgetauschten Wärme bei einer infinitesimalen Zustandsänderung an, und macht damit den Unterschied zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen deutlich:

Einem System im thermodynamischen Gleichgewicht können zwei Zustandsgrößen zugeordnet werden, die *absolute (thermodynamische) Temperatur*  $T$  und die *thermodynamische Entropie*  $S$ . In einer infinitesimalen reversiblen Zustandsänderung, wobei das System eine Folge von Gleichgewichtszuständen durchläuft, indem es Arbeit und Wärme mit dem Außen austauscht, gilt

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (\text{II.25a})$$

mit der durch das System empfangenen Wärme  $\delta Q$ .

Für jede andere Transformation zwischen denselben beiden Zuständen ist

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{II.25b})$$

und die Transformation ist *irreversibel*.

Für einen Kreisprozess  $\mathcal{C}$ , bei dem das System Wärmemengen  $Q_1, Q_2, \dots$  mit Wärmebädern<sup>(7)</sup> mit absoluten Temperaturen  $T_1^{(B)}, T_2^{(B)}, \dots$  austauscht, besagt dieser Hauptsatz, dass

$$\sum_a \frac{Q_a}{T_a^{(B)}} \equiv \oint_{\mathcal{C}} \frac{\delta Q}{T^{(B)}} \leq 0, \quad (\text{II.26})$$

wobei der das Gleichheitszeichen nur bei reversiblen Kreisprozessen gilt. Dieses Ergebnis wird manchmal *Clausius<sup>(f)</sup>-Ungleichung* genannt.

<sup>(7)</sup>Der Begriff des Wärmebads wird in der Einleitung des § II.2.2 präzisiert.

<sup>(f)</sup>R. CLAUDIUS, 1822–1888

**Bemerkungen:**

\* Im Rahmen des zweiten Hauptsatzes wird die thermodynamische Entropie  $S$  nur bis auf eine beliebige additive Konstante definiert. Diese wird durch den dritten Hauptsatz bestimmt.

\* In Lehrbüchern wird die bei reversiblen Prozessen ausgetauschte Wärme oft mit  $\delta Q_{\text{rev}}$  bezeichnet.

\* In Gl. (II.26) handelt es sich bei der Temperatur wirklich um die der sukzessiven Wärmebäder, mit den das System im thermischen Kontakt ist. Tatsächlich kann das System in der Transformation Nichtgleichgewichtszustände durchlaufen, deren Temperatur nicht definiert ist.

Anders ausgedrückt sagt der zweite Hauptsatz (II.25), dass unter allen möglichen Prozessen, die von einem ersten Gleichgewichtszustand mit Temperatur  $T$  in einen infinitesimal benachbarten Gleichgewichtszustand führen, der reversible Prozess ist jener, der die ausgetauschte Wärme maximal macht: für alle Transformationen gilt  $\delta Q \leq T dS$ , mit der Gleichung nur bei reversiblen Prozessen.

Insbesondere führt  $\delta Q = 0$  zu  $dS \geq 0$ : bei adiabatischen Prozessen kann die Entropie nur wachsen, oder konstant bleiben — dann heißt die Transformation *isentropisch* —, falls die Zustandsänderung reversibel ist. Dies gilt besonders für isolierte Systeme: ihre Entropie kann nur zunehmen (oder konstant bleiben):

$$dS \geq 0 \text{ bei Änderungen in isolierten Systemen.} \quad (\text{II.27})$$

**Thermodynamische Temperatur**

Streng genommen sollte die Bezeichnung „Temperatur“ für die in der Formulierung (II.25) eingeführte Größe  $T$  begründet werden.

Betrachte man zu diesem Zweck zwei Systeme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$ , die Energie nur in der Form von Wärme austauschen können, wobei  $\Sigma_1$  das wärmere ist:  $\Theta_1 \geq \Theta_2$ , wobei  $\Theta$  eine über den nullten Hauptsatz (und die Richtung des Wärmeaustauschs) bestimmte Temperaturskala ist.

Um sicherzustellen, dass die Temperatur jedes Systems während des Prozesses (fast) konstant bleibt, soll der Austausch infinitesimal klein. Dank den Annahmen über die relativen Temperaturen gelten bei einem Wärmeaustausch

$$\delta Q_1 \leq 0 \quad , \quad \delta Q_2 \geq 0 \quad , \quad \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0,$$

wobei wir auch angenommen haben, dass das Gesamtsystem aus  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  isoliert ist. Dank dieser Annahme kann die Entropie des Gesamtsystems während des Prozesses nicht abnehmen:  $dS_{1+2} \geq 0$  [Gl. (II.27)]. Unter der zusätzlichen Annahme, dass die Gesamtentropie gleich die Summe aus den Entropien von  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  — d.h. dass die Entropie additiv ist —, gilt also

$$dS_1 + dS_2 \geq 0 \quad (\text{II.28})$$

wobei die Gleichheit genau dann vorkommt, wenn die Änderung reversibel ist.

Im Fall  $\delta Q_2 = -\delta Q_1 > 0$  darf man diese Ungleichung durch  $\delta Q_2$  teilen:

$$\frac{dS_2}{\delta Q_2} \geq \frac{dS_1}{\delta Q_1}.$$

Außer bei sehr besonderen Systemen sind beide Terme dieser Ungleichung im Allgemeinen positiv, so dass man auch

$$\frac{\delta Q_1}{dS_1} \geq \frac{\delta Q_2}{dS_2} > 0 \quad (\text{II.29})$$

schreiben kann.

Ist der (in diesem Fall „virtuelle“) Wärmeaustausch reversibel, so dass  $dS_1 + dS_2 = 0$  in Gl. (II.28), wird Gl. (II.29) zu  $\delta Q_1/dS_1 = \delta Q_2/dS_2$ , d.h. die über  $\delta Q = T dS$  [Gl. (II.25a)] definierte Größe  $T$  nimmt den gleichen Wert in beiden Systemen an. Wiederum ergibt Gl. (II.29) bei einem irreversiblen Austausch  $T_1 \equiv \delta Q_1/dS_1 > T_2 \equiv \delta Q_2/dS_2$ . Dies zeigt, dass sich  $T$  wie eine Temperatur verhält.

**Bemerkungen:**

\* Im Nachhinein sieht man auch, dass die Existenz einer Ordnungsrelation bei Temperaturen eine Folgerung des zweiten Hauptsatzes ist.

\* Die Wahl der Einheit für die Temperatur, die im SI-System eine Basisgröße ist, bestimmt die Einheit der thermodynamischen Entropie: im SI-System ist die Einheit das  $\text{J K}^{-1}$ .

**II.2.2 Wärmekraftmaschinen**

Die historisch ersten Formulierungen des zweiten Hauptsatzes bezogen sich auf Wärmekraftmaschinen, in denen Systeme — hauptsächlich Gase — idealisierte thermodynamische Kreisprozesse durchlaufen. Die einfachsten dieser Prozesse bestehen aus Schritten, die selber einfach sind: isochore, isobare, isotherme, oder adiabatisch.

Um eine *isotherme* Zustandsänderung — also bei konstanter Temperatur des Systems — zu realisieren, wird das Gas in thermischen Kontakt mit einem *Wärmebad* gebracht. Definitionsgemäß kann ein solches *Reservoir* Wärme mit einem System austauschen, ohne dabei signifikant seine Temperatur ändern: somit bestimmt es auch die Temperatur des in Kontakt gebrachten Systems.

Wie der Namen es sagt, soll eine Wärmekraftmaschine Wärme aus einem warmen Reservoir — das hiernach bei der Temperatur  $T_1$  sein wird — entnehmen, um Arbeit zu produzieren, d.h. der Umgebung abzugeben. Man kann den Wirkungsgrad einer solchen Maschine bzw. des entsprechenden idealisierten Kreisprozesses definieren, und schon mithilfe des ersten Hauptsatzes einen Ausdruck dafür herleiten (§ II.2.2 a). Die erste Formulierung des zweiten Hauptsatzes war die Aussage, dass dieser Wirkungsgrad bei Maschinen mit zwei Wärmebädern einen bestimmten Wert nicht übersteigen kann, der auch in einfachen Kreisprozessen erreicht werden kann (§ II.2.2 b)

**Bemerkung:** Eine Wärmekraftmaschine soll Wärme in Arbeit umwandeln, d.h. insgesamt wird ihr Wärme zugeführt ( $Q > 0$ ) und leistet sie Arbeit ( $W < 0$ ). Dagegen sind  $W > 0$  und  $Q < 0$  bei *Wärmepumpen* oder *Kühlmaschinen*: sie empfangen Arbeit, und geben Wärme ab.

**II.2.2 a Wirkungsgrad**

Betrachte man einen Kreisprozess, bei dem das System sukzessiv im thermischen Kontakt mit zwei Wärmereservoirs ist: ein warmes Reservoir bei der Temperatur  $T_1$ , dem das System eine Wärme  $Q_1 > 0$  entzieht; und kaltes Reservoir mit Temperatur  $T_2$ , mit dem das System eine Wärme  $Q_2$  austauscht. Allgemein wird  $Q_2$  vom System abgegeben:  $Q_2 < 0$ .

Falls es mehr als zwei Wärmebäder — oder allgemeiner Wärmequellen, die nicht bei konstanter Temperatur arbeiten — gibt, soll im Folgenden  $Q_1$  bzw.  $Q_2$  für die gesamte Wärme stehen, die dem System zugeführt bzw. vom System entzogen wird.

Sei  $W$  die beim Kreisprozess ausgetauschte Arbeit. Für eine Wärmekraftmaschine sollte das System Arbeit leisten, d.h.  $W < 0$ . Dann wird der *Wirkungsgrad* des Prozesses definiert durch

$$\eta \equiv \frac{\text{die vom System geleistete Arbeit: } -W}{\text{die dem System vom wärmeren Bad abgegebene Wärme: } Q_1}. \quad (\text{II.30})$$

Dabei ist  $-W$  die von der Umgebung empfangene Arbeit, die man auch „nutzbare Arbeit“ nennt.

Da sich die innere Energie des Systems in einem Kreisprozess insgesamt nicht ändert,  $\Delta U = 0$ , lautet der erste Hauptsatz hier  $W + Q_1 + Q_2 = 0$  (vgl. § II.1.2 a), woraus  $-W = Q_1 + Q_2$  folgt. Unter Berücksichtigung von  $Q_2 < 0$ , d.h.  $Q_2 = -|Q_2|$ , kommt

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (\text{II.31})$$

Wie man sieht, könnte dieser Wirkungsgrad rein mathematisch gleich 1 für  $Q_2 = 0$  sein, d.h. falls das System keine Wärme abgeben könnte, sondern nur die ganze aufgenommene Wärme in Arbeit

umwandeln könnte. Eine der Formulierung des zweiten Hauptsatzes ist gerade das Ausschließen dieser Möglichkeit, wie wir hiernach sehen werden.

### II.2.2b Carnot-Prozess

Beim *Carnot*<sup>(g)</sup>-Prozess handelt es sich um einen Kreisprozess, der aus vier sukzessiven reversiblen quasi-statischen Prozessen besteht, die in Abb. II.2 im  $\mathcal{P}$ - $\mathcal{V}$ -Diagramm dargestellt werden.<sup>(8)</sup> Zuerst kommt eine isotherme Ausdehnung (oder *Entspannung*) bei einer Temperatur  $T_1$  von einem Anfangszustand  $A$  in einen Zustand  $B$ . Dann dehnt sich das Gas adiabatisch von  $B$  in einen Zustand  $C$  aus: mit der Adiabaten Gleichung (II.24) mit  $\gamma > 1$  findet man, dass die Temperatur  $T_2$  im Zustand  $C$  kleiner als  $T_1$  ist. Danach wird das Gas wieder komprimiert, bei der festen Temperatur  $T_2$ , bis es einen Zustand  $D$  erreicht, der so gewählt ist, dass eine letzte adiabatische Kompression von  $D$  nach  $A$  zurückführt.

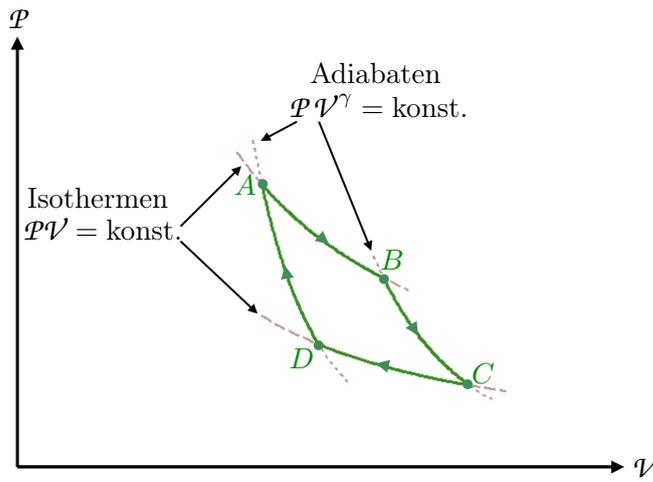


Abbildung II.2 – Darstellung eines Carnot-Kreisprozesses im  $\mathcal{P}$ - $\mathcal{V}$ -Diagramm.

Hier gibt es ein warmes Reservoir bei der Temperatur  $T_1$  und ein kaltes bei  $T_2$ . Dank der Annahme einer quasi-statischen Ausdehnung oder Kompression ist das Gas auch im mechanischen Gleichgewicht mit diesen Reservoiren. Wie man dann auf dem  $\mathcal{P}$ - $\mathcal{V}$ -Diagramm II.2 erkennt, wird das Gas auch Arbeit mit ihnen austauschen.

In den Schritten  $B \rightarrow C$  und  $D \rightarrow A$  wird dagegen das Gas von den Wärmereservoirs entfernt. Es wird aber noch angenommen, dass es mechanische Arbeit seiner Umgebung abgeben ( $B \rightarrow C$ ) oder entziehen ( $D \rightarrow A$ ) kann. Wieder werden wir hier mechanisches Gleichgewicht mit der Umgebung annehmen, sonst wären die Prozesse nicht reversibel.

### Berechnung des Wirkungsgrads

Bei den adiabatischen Prozessen  $B \rightarrow C$  und  $D \rightarrow A$  tauscht das System keine Wärme aus. Sei  $Q_1 > 0$  die Wärme, die vom warmen Reservoir beim Prozess  $A \rightarrow B$  empfangen wird, und  $Q_2 < 0$  die Wärme, die dem kalten Reservoir beim Prozess  $C \rightarrow D$  abgegeben wird.

Dank der Annahme der Reversibilität kann man die Form (II.25a) des zweiten Hauptsatzes bei jedem Schritt verwenden. Mit der konstanten Temperatur  $T_1$  beim Prozess  $A \rightarrow B$  lässt sich  $\delta Q = T_1 dS$  sofort zu  $Q_1 = T_1(S_B - S_A)$  integrieren. Ähnlich kommt  $Q_2 = T_2(S_D - S_C)$  für den isothermen Schritt  $C \rightarrow D$ . Bei den adiabatischen reversiblen Prozessen führt  $dS = \delta Q/T = 0$  zu  $S_C = S_B$  und  $S_D = S_A$ . Insgesamt findet man also

$$Q_1 = T_1(S_B - S_A) \quad \text{und} \quad Q_2 = -T_2(S_B - S_A), \quad (\text{II.32})$$

<sup>(8)</sup>Für die adiabatischen Prozesse  $B \rightarrow C$  und  $D \rightarrow A$  wurde  $\gamma = 4$  angenommen, was für ein klassisches ideales Gas unrealistisch ist. Somit unterscheiden sich die Steigungen der Adiabaten deutlich von denen der Isothermen, was mit  $\gamma = \frac{5}{3}$  oder  $\frac{7}{5}$  nicht der Fall wäre.

<sup>(g)</sup>S. CARNOT, 1796–1832

entsprechend einer geleisteten Arbeit  $W = -Q_1 - Q_2 = (T_2 - T_1)(S_B - S_A)$ . Somit lautet der Wirkungsgrad (II.31) des reversiblen Carnot-Prozesses

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{II.33})$$