

6.7 Die Entropie und der Zweite Hauptsatz

6.7.1 Definition der Entropie

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir im ersten Hauptsatz der Thermodynamik die Änderung der inneren Energie eines Systems in die Zufuhr oder auch Abfuhr von mechanischer Energie und Wärmeenergie aufgeteilt. Bei infinitesimalen Änderungen ergab sich die Änderung der Energie zu

$$dE = \delta Q + \delta W.$$

Im Fall des Idealen Gases ergab sich die Änderung der Energie in Form von mechanischer Arbeit δW durch eine Volumenänderung und konnte geschrieben werden in der Form

$$\delta W = -p dV$$

als ein Produkt von der Zustandsgröße Druck p und einer infinitesimalen Änderung der Zustandsgröße Volumen dV . Ganz analog soll nun die Zufuhr von Wärmeenergie ebenfalls als ein Produkt der Form

$$\delta Q = T dS$$

beschrieben werden, wobei wir neben der Zustandsgröße Temperatur T eine neue Variable S die Entropie eingeführt haben. Aus dieser Gleichung ergibt sich also die differenzielle Änderung der Entropie zu

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q.$$

Wir können diese Gleichung als die thermodynamische Definition der **Entropie** verstehen. Bei einer isothermen Zufuhr von Wärmeenergie würde sich also die Entropie ändern um

$$\Delta S = \frac{1}{T} \Delta Q.$$

Dies bedeutet, dass eine Zufuhr von Energie in der Form, dass die Energie in der statistisch fluktuierenden Bewegungsenergie der Atome erhöht wird, das ist ja gerade die Zufuhr von Wärmeenergie, verbunden ist mit einer Erhöhung der Entropie (Beachte, dass die Temperatur auf der absoluten Skala stets positiv ist).

Neben dieser thermodynamischen Definition (6.7.1) wollen wir noch eine statistische Definition der Entropie einführen durch die Gleichung

$$S = k_B \ln \omega.$$

Dabei bezeichnet ω die Wahrscheinlichkeit, dass das System in seinem Zustand realisiert ist. Nun stellt sich natürlich die Frage, wie diese Wahrscheinlichkeit definiert ist. Welche Alternativen muss ich berücksichtigen, so dass die Summe aller Wahrscheinlichkeiten den Wert eins ergibt? Dies ist die Frage nach der absoluten Definition der Entropie. Wir werden aber weiter unten sehen, dass diese Frage nach der absoluten Definition der Entropie sich nicht stellt. Was von Bedeutung ist, ist die Frage nach der Änderung der Entropie, wenn ich das System vom Zustand 1, mit der Entropie S_1 , in den Zustand 2, mit der Entropie S_2 bringe. In diesem Fall ergibt sich die Änderung der Entropie zu

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right).$$

Dabei bezeichnet ω_i die Wahrscheinlichkeit, dass das System im Zustand i realisiert ist. Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten lässt sich aber in der Regel bestimmen, ohne dass eine absolute Normierung der Wahrscheinlichkeit gegeben sein muss. Durch die thermodynamische Definition (6.7.1) wurde ja auch nur die Änderung der Entropie bestimmt. Wir werden weiter unten zeigen, dass diese so unterschiedlichen Definitionen der Entropie (6.7.1) und (6.7.1) in der Tat identisch sind. Zunächst sei aber angemerkt, dass die Einheiten, in denen die Entropie angegeben ist nach der thermodynamischen Definition (6.7.1) in Einheiten Energie durch Temperatur, also z.B. Joule durch Kelvin, anzugeben sind. Dies sind aber auch die Einheiten der Boltzmann Konstanten k_B und damit auch der Entropie gemäß der statistischen Definition (6.7.1).

Die thermodynamische Definition zeigt, dass die Entropie eine extensive Größe ist, also eine Größe, die wie die Energie, die Teilchenzahl oder das Volumen eines Systems addiert wird, wenn zwei Untersysteme zusammengefügt werden. Als Quotient einer extensiven Größe, die Wärmeenergie, und einer intensiven Größe, die Temperatur T , ist die Entropie nach der Definition (6.7.1) selbst extensiv. Das gleiche gilt auch für die statistische Definition. Bringt man nämlich zwei Teilsysteme a und b zusammen, die jeweils in einem Zustand mit der Wahrscheinlichkeit ω_a und ω_b realisiert sind, so ergibt sich die Gesamtwahrscheinlichkeit als das Produkt

$$\omega = \omega_a \omega_b .$$

Damit ergibt sich die Entropie des zusammengeführten Systems zu

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \omega = k_B \ln (\omega_a \omega_b) \\ &= k_B \ln \omega_a + k_B \ln \omega_b = S_a + S_b , \end{aligned}$$

ist also auch nach der statistischen Definition (6.7.1) extensiv.

Wir wollen nun zeigen, dass die statistische Definition der Entropie (6.7.1) das gleiche Ergebnis liefert wie die thermodynamische Definition (6.7.1) und betrachten dazu ein Ideales Gas, das sich in einem Volumen V befindet und keine Energie mit der Umgebung austauschen kann. Da die Energie konstant ist, muss auch die Temperatur konstant bleiben, wir betrachten also isotherme Prozesse.

Wir stellen uns nun vor, dass das Volumen des Gases auf die Hälfte reduziert wird. Die statistische Wahrscheinlichkeit, dass sich alle N Atome in einer Hälfte des Volumens befinden beträgt gerade $\omega = (1/2)^N$. Damit ergibt sich also für die statistische Definition der Entropie eine Änderung der Entropie bei Halbierung des Volumens von

$$\Delta S = k_B \ln \left(\frac{1}{2} \right)^N = -k_B N \ln 2 .$$

Die Änderung der Entropie ΔS ist negativ, d.h. die Entropie des Endzustandes ist kleiner als die des Anfangszustandes, da der Endzustand besser geordnet ist.

Um diesen Endzustand zu erreichen, müssen wir von aussen mechanische Arbeit zuführen die zu der Kompression des Volumens dient. Dies bedeutet, dass das Gas eine Zufuhr von mechanischer Energie erfährt im Umfang von (siehe Berechnung der Arbeit bei isothermen Prozessen in (6.19) im vorhergehenden Abschnitt)

$$\Delta W = - \int_V^{V/2} p dV = -N k_B T \ln \left(\frac{1}{2} \right) = N k_B T \ln 2 .$$

Ausserdem gilt aber bei isothermen Prozessen, dass

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W = 0$$

wodurch sich für

$$\Delta Q = -N k_B T \ln 2,$$

ergibt. Zur Berechnung der Entropieänderung ΔS nach der thermodynamischen Definition (6.7.1) müssen wir diese Änderung der Wärme noch durch die Temperatur T dividieren und erhalten das selbe Ergebnis wie in (6.7.1).

Mit diesem Ergebnis können wir nun sehr einfach den **zweiten Hauptsatz der Thermodynamik** verstehen. Aus der Sicht der statistischen Mechanik ist es klar, dass ein System nie in einen unwahrscheinlicheren Zustand übergehen wird. Wegen der statistischen Definition der Entropie ist dies aber gleichbedeutend mit der Formulierung dieses zweiten Hauptsatzes:

Ein abgeschlossenes System vollzieht nur solche Prozesse, bei denen die Entropie des Systems konstant bleibt oder anwächst.

Da der wahrscheinlichere Zustand aber auch der Zustand mit der niedrigeren Ordnung ist (Verteilung der Atome auf das Gesamtvolumen bedeutet ja größere Unordnung, als die Konzentration der Atome auf einen Teilbereich), können wir diesen Satz auch so formulieren, dass die Unordnung stets anwächst.

Wir unterscheiden dabei zwischen reversiblen Prozessen mit $\Delta S = 0$ und irreversiblen Prozessen mit $\Delta S > 0$.

6.7.2 Wärmekraftmaschinen

Dieser zweite Hauptsatz der Thermodynamik wird auch häufig übersetzt in die Möglichkeit, Wärmeenergie in mechanische Arbeit umzuwandeln. Es ist relativ einfach, mechanische Energie oder Arbeit in Wärme umzuwandeln. Eine solche Anordnung ist sehr schematisch in Abb. 6.23 dargestellt. Die mechanische Energie liegt in der Form der potentiellen Energie der Masse M in einer Höhe h vor. Im Anziehungsfeld der Erde (Erdbeschleunigung g) haben wir also eine potentielle Energie, $A = Mgh$, vorliegen. Das aus der Höhe h fallende Gewicht M überträgt diese Energie auf das Schaufelrad und setzt dieses in Bewegung (Kinetische Energie). Das Rad rotiert und heizt durch die dabei entstehende Reibung das Wasser auf ($\Delta Q > 0$). Dem Wasser wird also von außen mechanische Arbeit zugeführt, die dann in Wärme umgewandelt wird.

Natürlich liegt die Frage nahe, inwieweit es möglich ist, eine Maschine zu bauen, die einem Wärmereservoir innere Energie in Form von Wärme entzieht und diese in mechanische Arbeit umwandelt? Mit anderen Worten, ist eine Joule-Thomson-Maschine, so wie sie schematisch in Abb. 6.24 skizziert ist, realisierbar?

Die Antwort auf diese Frage lautet: **Es ist unmöglich eine solche Joule-Thomson Maschine zu bauen.** Die Umwandlung von Arbeit in Wärme ist ein irreversibler Prozess, weil während dieses Prozesses die Entropie anwächst. Bei dem Umkehrprozess, Umwandlung von Wärme in Arbeit würde also die Entropie kleiner, was den Prozess unmöglich macht. Bei der skizzierten Maschine gilt für die gesamte Entropie:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Maschine}} + \Delta S_{\text{Umgebung}} + \Delta S_{\text{W.reservoir}} \quad (6.21)$$

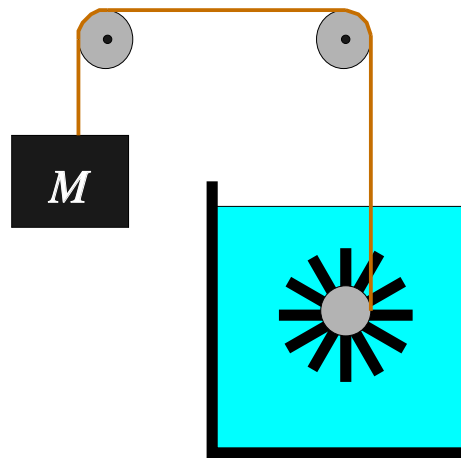


Abbildung 6.23: *Umwandlung von mechanischer Arbeit in Wärme*

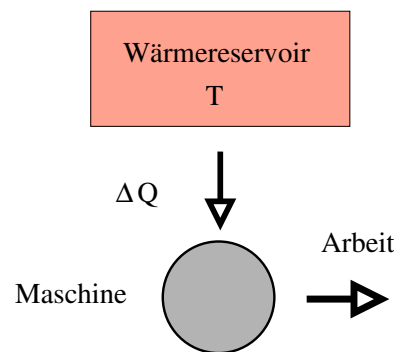


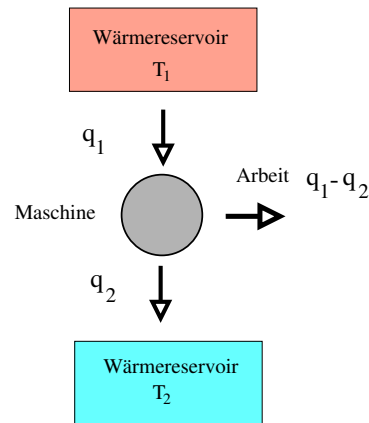
Abbildung 6.24: *Eine Joule-Thomson Maschine, die nicht realisiert werden kann*

Da die Maschine mehrmals verwendbar sein soll, muss sie diesen Prozess unverändert durchlaufen, sie muss einen sogenannten **Kreisprozess** vollziehen. ($\Delta S_{\text{Maschine}} = 0$) Die Umgebung soll nur Arbeit und keine Wärme aufnehmen, deshalb muss also auch $\Delta S_{\text{Umgeb}} = 0$ sein. Das Wärmereservoir schließlich soll Wärmeenergie abgeben, sodass wir (6.21) umschreiben zu

$$\Delta S = \Delta S_{\text{W.reservoir}} = \frac{\Delta Q}{T} \quad (6.22)$$

Die Wärme wird aus dem Wärmereservoir abgezogen, $\Delta Q < 0$, außerdem ist natürlich $T > 0$. Damit würde aber (6.22) besagen, dass die gesamte Entropieänderung $\Delta S < 0$ sein muss, was natürlich im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik steht.

Dieses Ergebnis können wir uns auch mit der folgenden Überlegung zum Beispiel in der Abb. 6.23 plausibel machen: Das Wärmereservoir ist im thermischen Gleichgewicht d.h. die Energie ist statistisch über alle mikroskopische Freiheitsgrade verteilt. Prinzipiell besteht zwar eine Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich die Moleküle des Wassers so bewegen,

Abbildung 6.25: *Eine reale Wärmemaschine*

dass sie kollektive Arbeit am Schaufelrad leisten, dies in Bewegung setzen und damit das Gewicht M wieder hochziehen. Doch diese Wahrscheinlichkeit für den Prozess, bei dem alle Moleküle des Wassers kohärent Arbeit am Schaufelrad leisten, ist so gering, dass sie ohne weiteres vernachlässigt werden kann. Ein solcher Prozess ist ja auch noch nie beobachtet worden⁸.

Kehren wir zurück zur Entwicklung einer Wärmekraftmaschine. Wir haben festgestellt, dass die Entropieänderung des Gesamtsystems nicht negativ sein darf. Den zweiten Hauptsatz können wir aber “austricksen”, indem wir an die Joule-Thomson-Maschine noch ein Hilfssystem, ein zweites Wärmereservoir, anschließen. Es sollte eine tiefere Temperatur T_2 haben als das erste. Die Entropie dieses zweiten Wärmereservoirs soll bei dem Prozess erhöht werden. Das bedeutet dann, dass die Entropie des einen Teilsystems (die ursprüngliche J.T.Maschine) negativ sein darf, ohne dass die Forderung $\Delta S \geq 0$ für das Gesamtsystem gestört wäre. Eine solche Maschine ist schematisch in Abbildung 6.25 dargestellt.

Eine solche Maschine ist aber nicht ideal, weil die vom Wärmereservoir (mit T_1) abgegebene Wärme q_1 nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden kann ($A < q_1$). Ein Teil von q_1 wird nämlich vom zweiten Wärmereservoir (mit T_2) als die von der Maschine abgegebene Wärmemenge q_2 aufgenommen, damit der zweite Hauptsatz erfüllt ist, d.h. damit gilt: $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0$. Wie erfüllen wir uns dann den Wunsch nach maximaler Arbeit pro eingesetzter Wärmeenergie q_1 ?

Behauptung: Ein thermisch isoliertes System, das aus 2 Wärmereservoirs ($T_1 > T_2$) und einem Arbeitskörper M besteht, leistet die maximale Arbeit, wenn der Prozess quasistatisch geführt wird mit $\Delta S = 0$. Der Wirkungsgrad ist dann:

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (6.23)$$

⁸Dieser Prozess, bei dem das Wasser wieder das Schaufelrad in Bewegung setzt und dieses dann die Masse M hochhebt, beobachtet man natürlich in einem Film, der rückwärts läuft. Dieses Beispiel zeigt sehr deutlich, dass das Anwachsen der Entropie in makroskopischen System direkt verknüpft ist mit der Tatsache der Unumkehrbarkeit der Zeit

Wenn diese Forderung erfüllt ist, durchläuft diese Maschine den sogenannten Carnot-schen Kreisprozess und man nennt den maximal erreichbaren Wirkungsgrad (6.23) den Wirkungsgrad einer **Carnot-Maschine**.

Zum Beweis der Behauptung stellen wir wieder die Entropiebilanz auf:

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \underbrace{\Delta S_M}_{=0} + \underbrace{\Delta S_U}_{=0} \\
 &= -\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} \\
 &= -\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_1 - A}{T_2} \geq 0 \\
 \implies \frac{A}{T_2} &\leq \frac{q_1}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} \\
 \frac{A}{q_1} &\leq \frac{T_2}{T_2} - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}
 \end{aligned}$$

Der Wirkungsgrad ist also $\eta = \frac{A}{q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, wobei das Gleichheitszeichen für den Fall $\Delta S = 0$ gilt. Aus dieser Gleichung für den Wirkungsgrad η ist ersichtlich, dass T_1 möglichst groß gegenüber T_2 sein sollte. Zum Beispiel für ein Elektrizitätswerk, das ja auch thermische Energie von der Verbrennung von Kohle, Öl oder atomaren Brennstoff in elektrische Energie und damit potentielle Arbeit umwandelt, ist die Temperatur T_2 des kühleren Reservoirs durch die Umgebungstemperatur oder durch die Wassertemperatur des Flusses, der zur Kühlung herangezogen wird, vorgegeben. Man kann den Wirkungsgrad also nur dadurch verbessern, daß man das heiße Wärmereservoir auf möglichst hohe Temperatur T_1 bringt.

Betrachten wir zum Schluß dieses Abschnitts noch kurz die klassische Realisierung des Carnotschen Kreisprozesses. In diesem Fall ist der Arbeitskörper durch ein ideales Gas gegeben. Die Maschine durchläuft vier Schritte, die im pV -Diagramm von Abbildung 6.26 dargestellt sind:

- $[a] \rightarrow [b]$ adiabatische Kompression: Das System ist thermisch isoliert ($\Delta Q = 0$). Druck und Temperatur vergrößern sich ($p_a < p_b$, $T_a < T_b$). Dabei gilt $T_2 = T_a < T_b = T_1$. Dabei wird Arbeit ΔW am Körper geleistet:

$$\Delta W_1 = C_V(T_a - T_b)$$

- $[b] \rightarrow [c]$ isotherme Expansion in Kontakt mit dem heißen Wärmereservoir: Der Druck verkleinert sich ($p_b > p_c$) und die Temperatur bleibt konstant ($T_b = T_c = T_1$) auf dem Niveau des Wärmereservoirs. Dabei leistet der Körper selbst die Arbeit:

$$-\Delta W_2 = N k_B T_b \ln \frac{V_c}{V_b}$$

- $[c] \rightarrow [d]$ adiabatische Expansion: Das System ist thermisch isoliert ($\Delta Q = 0$). Druck und Temperatur verkleinern sich ($p_c > p_d$, $T_c > T_d$). Dabei leistet der Körper selbst die Arbeit, beziehungsweise er gibt Arbeit ab im Umfang:

$$-\Delta W_3 = C_V(T_a - T_b)$$

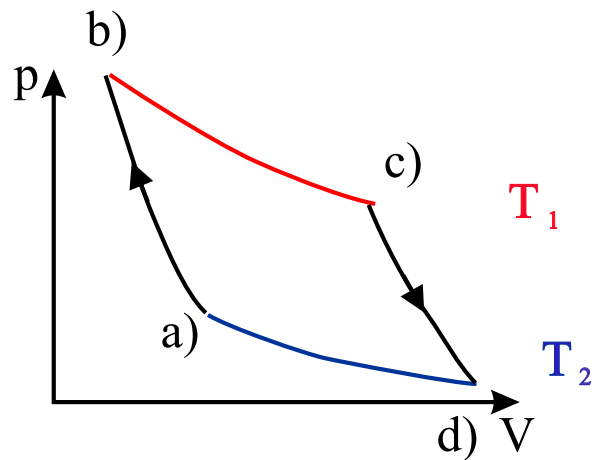


Abbildung 6.26: Der Carnot-Zyklus in einem schematischen pV Diagramm für ein ideales Gas als Arbeitsmedium

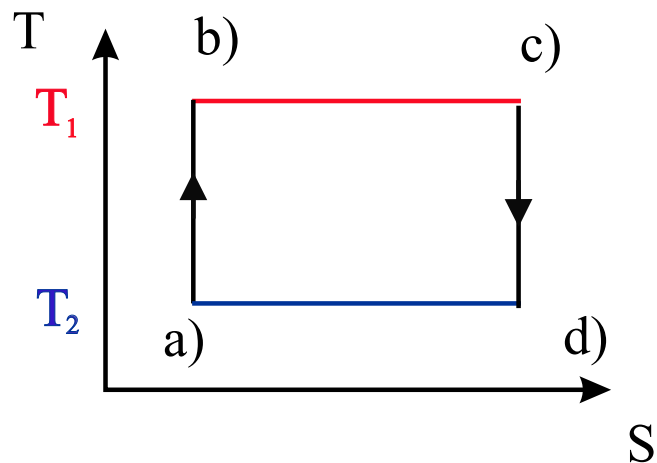


Abbildung 6.27: Der Carnot-Zyklus im TS Diagramm

- [d) \rightarrow a)] isotherme Kompression in Kontakt mit dem kalten Wärmereservoir: Druck verkleinert sich ($p_a > p_d$) und die Temperatur bleibt konstant ($T_d = T_a$). Dabei wird Arbeit ΔW am Körper geleistet:

$$\Delta W_4 = N k_B T_a \ln \frac{V_a}{V_d}$$

Die adiabatischen Arbeiten ΔW_1 und $-\Delta W_3$ kompensieren sich, so dass die gesamte Arbeit, die vom Arbeitskörper nach außen verrichtet wird:

$$\Delta A = -\Delta W = N(T_a - T_b) \ln \frac{V_b}{V_a}$$

beträgt.

Zur Berechnung des Wirkungsgrades η ist es einfacher, den Carnot Prozess im Temperatur - Entropie Diagramm der Abbildung 6.27 anzusehen. Nach dem ersten Hauptsatz ist die

von der Maschine verrichtete Arbeit gleich der Wärmemenge, die insgesamt während des Kreisprozesses zugeführt wurde:

$$\begin{aligned} -\Delta A &= \Delta Q_{b \rightarrow c} + (-\Delta Q_{d \rightarrow a}) && (6.24) \\ &= T_a \Delta S + T_b (-\Delta S) \\ &= (T_a - T_b) \Delta S \\ \implies \eta &= \frac{-\Delta A}{T_a \Delta S} = \frac{T_a - T_b}{T_a} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \end{aligned}$$