
Thermodynamik

Ein spezieller Einstieg mit der Entropie im Mittelpunkt

Dieter Holzhäuser

www.wieundwarum.de

12.2023

Diesen Text habe ich mit großer Sorgfalt erstellt, in der Hoffnung, dass er nützlich ist, aber ohne Garantie für Fehlerfreiheit. Sofern nicht kommerziell, kann der Text frei verwendet werden, wenn der Name des Autors und der vorstehende Link dabei erscheinen. Die Urheberschaft ist davon unberührt.

Die Besonderheit dieses Einstiegs gleich zu Beginn: Die Kompressibilität von Gasen bleibt unberücksichtigt. Sie soll separat behandelt und als Erweiterung betrachtet werden. Der Text bezieht daher nur Gase mit konstantem Volumen ein. Dadurch entsteht eine besondere Klarheit, und der Blick wird frei auf die alles beherrschende thermodynamische Größe, *die Entropie*.

Nicht zuletzt soll das Thema ausgehend von zwei Annahmen bzw. Analogien durch Schlussfolgerungen und kausale Zusammenhänge entwickelt werden. Das dürfte die beste Methode sein, um solides Basiswissen entstehen zu lassen.

Ein neuer Umgang mit der physikalischen Größe *Entropie* ist im Karlsruher Physikkurs zu finden, der die Anregungen zu diesem Text geliefert hat.

[Wikipedia](#): Der **Karlsruher Physikkurs** (kurz: **KPK**) ist ein von [Physikdidaktikern](#) (insbesondere [Gottfried Falk](#), [Wolfgang Ruppel](#), [Friedrich Herrmann](#)) am Institut für Didaktik der Physik^[1] der [Universität Karlsruhe](#) ausgearbeiteter Vorschlag zur Neustrukturierung des Physikunterrichts in Schule und Hochschule. Darüber hinaus hat auch der [Physiko-Chemiker](#) Georg Job wichtige Beiträge zu diesem Kurs geliefert.

Die Entwicklung des Wissensgebietes Thermodynamik ging mit der Industrialisierung im 19. Jahrhundert einher, wobei der Fokus auf Wärmemaschinen lag, also auf der Kompressibilität von Gasen, und dabei ist es geblieben. Nur in diesem Zusammenhang kommt die Entropie in vielen Vorlesungen und Fachbüchern ziemlich unverständlich ins Spiel. Aber Wärmemaschinen braucht es dafür nicht, denn es gibt Entropie und das, was der Zweite Hauptsatzes sagt, seit den Anfängen der Welt. Dennoch wird auf Wärmemaschinen prinzipiell eingegangen, indem eine nicht näher ausgeführte Wandlungsmethode angenommen wird.

Der sachkundige Leser erhält einen Überblick durch die Zusammenfassung unter 13.

Inhaltsverzeichnis

1 Einordnung.....	3
2 Was ist Energie?.....	5
3 Wärmeenergie und das Wesen der Temperatur.....	7
4 Kalorische Energiegleichung.....	9
5 Entropie.....	12
6 T(S)-Funktion.....	15
7 Der Zweite Hauptsatz.....	18
8 Irreversible Vorgänge.....	19
9 Reversible Vorgänge.....	23
10 Energiewandlungskette.....	27
11 Verluste.....	30
12 Wärmemaschinen.....	31
13 Zusammenfassung.....	35

1 Einordnung

Die Thermodynamik ist eines der großen Teilgebiete der klassischen Physik. Die beiden anderen sind die klassische Mechanik und die klassische Elektrodynamik. Diese physikalischen Gebiete kommen "ohne die modernen Konzepte der [Quantisierung](#) und der vierdimensionalen [Raumzeit](#) aus" (Wikipedia).

Die Physik beschäftigt sich mit den Erscheinungen der unbelebten Natur. Darunter gibt es solche, die nicht durch andere Tatsachen erklärbar sind und die wir hinnehmen müssen. Man kann sie als Grunderscheinungen bezeichnen, wie zum Beispiel die Kraftwirkung zwischen elektrischen Ladungen.

Wenn sie schon nicht erklärbar sind, so sind Grunderscheinungen aber durch mathematische Gleichungen zu beschreiben. Dafür müssen die Gegenstände, auf die die Gleichungen angewandt werden wie Temperatur, Masse, Energie und Kraft, quantifiziert, das heißt messbar gemacht werden. Sie werden dadurch zu physikalischen Größen. Die Vorstufe der Beschreibung einer Grunderscheinung durch eine Gleichung ist die *Beziehung* zwischen den beteiligten Größen, die zum Beispiel proportional sein kann.

Die Grunderscheinung der Mechanik ist durch die beiden Beziehungen zwischen **Kraft** und **Masse** gegeben, nämlich das Trägheitsgesetz und das Gravitationsgesetz.

In der Elektrizitätslehre besteht die Grunderscheinung aus den Beziehungen zwischen **Kraft** und der elektrischen **Ladung** bzw. dem **Magnetpol**. Diese Beziehungen werden auf der materiellen Ebene durch drei Gleichungen beschrieben. Es handelt sich um die beiden Coulomb'schen Gesetze und eine Gleichung für die elektrodynamische Kraftwirkung zwischen elektrischer Punktladung und einem magnetischen Pol bei Relativgeschwindigkeit.

Davon ausgehend wird angenommen, dass für die thermodynamische Grunderscheinung, nämlich den Zusammenhang von **Wärmeenergie** und **Temperatur**, *zwei* Beziehungen bestehen, die in den folgenden Abschnitten entwickelt werden. Eine Grunderscheinung ist dieser Zusammenhang nur bei makroskopischer Sicht. Mikroskopisch, das heißt auf der Ebene der Stoffteilchen, sind die Beziehungen durchaus erklärbar.

Bei Gasen ist es darüber hinaus möglich, die Temperatur durch mechanische Arbeit, das heißt durch Volumenänderung zu beeinflussen. Das ist eine *zusätzliche* Möglichkeit, die nicht berücksichtigt wird. Auch im Licht der vorstehenden Einordnung erscheint sie wie eine „Zutat“.

Konstanten

Wie beschrieben äußern sich die Grunderscheinungen der klassischen Physik in Doppel- bzw. Dreifachbeziehungen. Es muss hier offen bleiben, ob es dafür eine Erklärung gibt. Gleichungen für Mehrfachbeziehungen aufzustellen, geht aber nur, wenn jeweils eine experimentell zu bestimmende Proportionalitätskonstante eingeführt wird.

Das zeigt sich bei der Entwicklung eines Einheitensystems und der Ableitung oder Einführung von Maßeinheiten.

In der Mechanik handelt es sich um die *Gravitationskonstante* und in der Elektrizitätslehre um die *Lichtgeschwindigkeit* bzw. deren Quadrat. In der Thermodynamik werden die *spezifischen Wärmekapazitäten* der Stoffe als Konstanten eingeführt und bei Volumenänderung eines Gases (was wir ausschließen) auch die Gaskonstanten.

2 Was ist Energie?

Da die Energie an der Grunderscheinung der Thermodynamik beteiligt ist, gehen wir als erstes auf diese Frage ein.

Es gehört zum Wesen der Energie gebietsübergreifend zu sein. Wir finden sie jeweils in verschiedenen Formen nicht nur in der Thermodynamik, sondern auch in der Mechanik, in der Elektrizitätslehre und in der Chemie. Wie kommt das?

Die Geschwindigkeit eines Fahrzeug nimmt ab, wenn es gebremst wird, was einen physikalisch völlig anderen Vorgang zur Folge hat, nämlich das Steigen der Temperatur der Bremse. Weil der eine Vorgang die Folge des anderen ist, müssen beide etwas gemeinsam haben, und das ist die beteiligte Energie.

Dennoch ist Energie physikalisch klassisch „nur“ die auf das jeweilige Gebiet bezogene Definition einer Rechengröße, also etwas, was sich Menschen ausgedacht haben. Es liegt nahe, dass man die Abnahme der Geschwindigkeit mit einem Energieverlust verbindet und das Steigen der Temperatur mit einem gleich großen Energiegewinn. Jedoch darf nicht übersehen werden, dass es diesen Energiegewinn auch dann gäbe, wenn die Bremse eine sehr große Masse hätte und dadurch die Temperaturerhöhung gegen Null ginge.

Weil bei energetischen Vorgängen noch nie etwas anderes beobachtet wurde als eine Abnahme von Energie mit gleich großer Zunahme an anderer Stelle oder umgekehrt, gibt es den Satz von der **Erhaltung der Energie**:

Die Energie in einem abgeschlossenen System bleibt erhalten.

Dieser Satz als Gleichung macht die einfache Lösung vieler physikalischer Probleme möglich. Deshalb ist es erstaunlich, dass er erst in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts formuliert wurde. Die Bezeichnung *Energie* als Ersatz für den bis dahin üblichen Ausdruck *Kraft*, ist Mitte des 19. Jahrhunderts in die Physik eingeführt worden.

Über Energieströme, die mit ihm konform wären, aber unmöglich sind, sagt der Satz von der Erhaltung der Energie nichts, siehe 3 .

Der Vollständigkeit halber erwähnen wir den **Ersten Hauptsatz**. Mit Hilfe des Satzes von der Erhaltung der Energie beschreibt er, dass die Wärmeenergie eines Gases nicht nur durch Wärme, sondern auch durch Arbeit, also durch Volumenänderung vermehrt oder vermindert werden kann, was Energiewandlung bedeutet. Der Erste Hauptsatz sagt aber nicht, dass die Menge an Arbeit bei dieser Wandlung begrenzt ist, weil ein Behältervolumen nur begrenzt zu verändern ist.

Energie ist eine mengenartige Größe. Wie alle mengenartigen Größen kann Energie strömen. Ein Energiestrom wird als Leistung bezeichnet. Ganz allgemein ist ein Strom eine zeitbezogene Menge, die einen Querschnitt passiert.

Ein Energiestrom kommt nur zustande, wenn es einen Antrieb gibt. Bei einem Fahrzeug ist es die Geschwindigkeit, die durch das von der Masse verursachte Bestreben, konstant zu bleiben, den Energiestrom in die Bremse antreibt.

Strömende mechanische Energie wird *Arbeit* genannt.

Die Maßeinheit der Energie E wird aus der Definition der mechanischen Verschiebungsenergie abgeleitet, also aus Weg mal Kraft in Richtung des Weges.

Die Maßeinheit der Energie im Internationalen Einheitensystem ist:

$$[E] = N \cdot m = J(\text{oule}) \quad (\text{Die eckigen Klammer sind zu lesen als } \textit{Einheit von})$$

Spezielle Maßeinheiten für die verschiedenen Energieformen gibt es nicht mehr.

3 Wärmeenergie und das Wesen der Temperatur

Die Energieform der Thermodynamik wird in diesem Text als *Wärmeenergie* bezeichnet. Dagegen ist der Begriff *Wärme* für einen Strom aus Wärmeenergie in der Physik festgelegt. Eine klare Unterscheidung ist in beschreibenden Texten kaum möglich. Deshalb und wegen ihrer begrifflichen Nähe verwenden wir beide Bezeichnungen auch synonym.

Als physikalische Größen haben Wärmeenergie und Wärme den Formelbuchstabe Q . Die Wärmeenergie erscheint meistens als Differenz ΔQ , weil davon ausgegangen wird, dass es sich um die Änderung des Inhalts eines Wärmespeichers handelt.

Wikipedia: Die [physikalische Größe Wärme](#) erfasst einen Teil der [Energie](#), die bei einem Vorgang von einem [thermodynamischen System](#) aufgenommen oder abgegeben wird. Der andere Teil der übergebenen Energie ist die physikalische [Arbeit](#).

(Anm.: Da dieser Text Gase mit veränderlichem Volumen ausschließt, besteht die ausgetauschte Energie nur aus Wärme.)

Und es gibt den Begriff *thermische Energie*, der auch *Wärmeenergie* bedeuten kann. Aber diesen Begriff wollen wir vermeiden.

Wikipedia: **Thermische Energie** (auch **Wärmeenergie**) ist ein Begriff, der in verschiedener Weise für [makroskopische und mikroskopische Energieformen](#) verwendet wird,

Ludwig Boltzmann hat erkannt, dass Wärmeenergie mikromechanische Energie ist, nämlich die Summe der kinetischen Energien sich chaotisch bewegend der **Stoffteilchen**. Das war zu einer Zeit als keineswegs sicher war, dass Stoffe aus Teilchen bestehen.

Um damit umzugehen, braucht es statistische Methoden, die nicht Gegenstand dieses Textes sind. Dennoch wollen wir durch die mikroskopische Sicht (Sicht auf die Stoffteilchen) einige Erkenntnisse für makroskopische Betrachtungen gewinnen.

Weil die Bewegungen der Stoffteilchen völlig ungeordnet und zufällig sind, äußert sich ihre kinetische Energie makroskopisch nicht als Kraft, sondern als Temperatur und bei Gasen auch als Druck. Das erklärt den Zusammenhang von Wärmeenergie und Temperatur, siehe auch 1 .

Wikipedia: Die **Temperatur** ist eng mit der ungeordneten Teilchenbewegung eines Stoffes verknüpft. In [idealen Gasen](#) wäre die Temperatur ein direktes Maß für die mittlere kinetische Energie der Teilchen (siehe [kinetische Gastheorie](#)).

Durch ihre kinetische Energie führen die Stoffteilchen Stöße untereinander aus, stoßen sich aber auch mit den Stoffteilchen eines anderen Stoffes, wenn Wärmekontakt besteht. Deshalb gleichen sich unterschiedliche mittlere kinetischen Energien und damit die Temperaturen der beteiligten Stoffe aus.

Der Ausgleich ist aufgrund der großen Anzahl der beteiligten Stoffteilchen zwangsläufig, sofern es keine äußere Beeinflussung gibt. Oder so: Die Temperaturdifferenz zweier Stoffe strebt danach, zu Null zu werden. Das Gegenteil, nämlich dass eine Temperaturdifferenz ohne äußere Einwirkung entsteht, ist unmöglich, obwohl der Vorgang im Einklang mit dem Satz von der Erhaltung der Energie wäre.

Der zwangsweise Ausgleich der Temperaturen ohne äußeren Einfluss ist Gegenstand des **Nullten Hauptsatzes** der Thermodynamik. Es ist ein Erfahrungssatz, das heißt eine Feststellung. Die Frage ist berechtigt, ob er seine axiomatische Bedeutung behalten kann, wo doch sein Inhalt erklärbar ist.

Der zwangsweise Temperatúrausgleich ist in letzter Konsequenz der Antrieb für das Weltgeschehen, siehe 9.

4 Kalorische Energiegleichung

Das ist kein eingeführter Begriff, aber wir benutzen ihn zur Unterscheidung von anderen Energiegleichungen. Die kalorische Energiegleichung ist eine der beiden Gleichungen, die unter 1 angenommen wurden. Sie kann aus der Alltagserfahrung hergeleitet werden.

Graf Rumford, der 1798 mit Hilfe einer von Pferden angetriebenen Vorrichtung Kanonenrohre ausbohrte, hat auf einen Zusammenhang zwischen der Kraft der Pferde und der Erwärmung der Kanonenrohre geschlossen.

Joule hat 1845 diesen Vorgang genauer untersucht, indem er einer bestimmten Wassermenge durch ein mechanisch angetriebenes Flügelrad Reibungswärme zuführte. Durch diese Anordnung war die Wärmeenergie auf mechanischem Weg messbar, und er konnte eine proportionale Temperaturerhöhung feststellen.

Man führte für die Wärmeenergie eine eigene Maßeinheit ein, nämlich die Kalorie bzw. die Kilokalorie. Diese Einheit war so definiert, dass sie leicht dargestellt werden konnte, wenn auch nicht sehr präzise. Für die Umrechnung wurde das mechanische Wärmeäquivalent geschaffen. Aber das ist zum Glück Geschichte, denn 1975 wurde das Internationale Einheitensystem eingeführt, wonach die Wärmeenergie wie jede andere Energie in Joule zu messen ist.

Die Skala, mit der Anders Celsius im 18. Jahrhundert die Temperatur gemessen hat, hat sich durchgesetzt. Die Temperatur ist eine sehr anschauliche physikalische Größe, weil Menschen dafür ein Sinnesorgan haben, nämlich die Haut. Den Temperaturabstand von schmelzendem Eis bis zu siedendem Wasser bei Normaldruck (Fixpunkte) teilte Celsius in 100 Grade ein. Wir sagen heute, dass Eiswasser die Temperatur $t=0^{\circ}\text{C}$ (Grad Celsius) hat, und siedendes Wasser $t=100^{\circ}\text{C}$. Messgeräte für Temperaturen sind die Thermometer.

Durch Messungen kann man feststellen, dass die Temperaturerhöhung nur in gewissen Temperaturbereichen proportional der einem Stoff zugeführten Wärme ist. In der Nähe von und bei Phasenübergängen (Schmelzen, Verdampfen) gilt diese Beziehung nicht.

Wenn einem Stoff, ohne dass Phasenübergänge auftreten, die Wärme Q zugeführt wird, erhöht sich die im Stoff enthaltene Wärmeenergie um ΔQ und die Temperatur um Δt .

Um aus der proportionalen Beziehung eine Gleichung zu machen, muss experimentell ein Proportionalitätsfaktor ermittelt und eingeführt werden, siehe 1 und 5. Das liegt daran, dass es sowohl die Maßeinheit der Temperatur als auch die der Wärmeenergie bereits gibt. Nur mit einem Proportionalitätsfaktor kann dann eine Gleichung aufgestellt werden.

Da die Temperaturerhöhung auch von der Stoffmenge abhängig ist, ist es zweckmäßig, diesen Faktor in eine Stoffkonstante c , die auf die Mengen- und die Temperatureinheit bezogen ist, und die Masse m des Stoffes aufzuteilen.

Das ergibt die Gleichung $\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta t \Big|_{t_1}^{t_2}$

Mit t_1 und t_2 wird der Temperaturbereich angegeben, in dem die Formel gilt. Die Masse m steht für die Stoffmenge in kg. Die Stoffkonstante c wird *spezifische Wärmekapazität* genannt, spezifisch deshalb, weil jede Stoffart ihre eigene Wärmekapazität hat.

Die Formel wird in der Technik ausgiebig verwendet, insbesondere für Wasser. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser beträgt $4190 \frac{J}{kg \cdot K}$ (Temperatureinheit K entspricht $1^\circ C$, siehe unten)

Die Beschreibung zuvor bezieht sich aus praktischen und technischen Gründen auf einen realen Stoff.

Für unsere weiteren Betrachtungen definieren wir den **idealen Stoff**, der fest, flüssig oder bei konstantem Volumen auch gasförmig sein kann und keine Phasenübergänge kennt. Weiterhin enthält der ideale Stoff nur Wärmeenergie, und die Proportionalität zwischen Wärmeenergie und Temperatur ist generell gegeben, also nicht auf einen bestimmten Temperaturbereich beschränkt.

Weil ein Stoff immer eine Temperatur hat, enthält er auch immer Wärmeenergie. Beide Größen verändern sich durch Austausch von Wärme. Man kann sich vorstellen, die Wärmeenergie vollständig aus einem Stoff zu entfernen. Die Temperatur ist dann Null. Weil keine weitere Wärme entfernt werden kann, sinkt die Temperatur nicht weiter, das heißt sie kann nicht negativ werden. Diese Erkenntnis bedeutet, dass wir die relative Temperaturskala von Celsius aufgeben und eine absolute einführen müssen.

Der Druck eines Gases, das dem idealen nahe kommt, ist bei konstantem Volumen streng proportional der Temperatur. Extrapoliert man Druck- und Celsius-Temperaturmessungen an einem solchen Gas in abnehmender Richtung, ergibt sich, dass die Temperatur bei Druck Null $-273,15^\circ C$ betragen muss.

Der Nullpunkt der einzuführenden absoluten Temperaturskala liegt also bei $-273,15^\circ C$ (absoluter Nullpunkt). Die Grade der absoluten Temperaturskala haben die Einheit K (Kelvin). Aus praktischen Gründen ist $1K$ gleich $1^\circ C$. $0^\circ C$ entspricht dann $273,15K$. Die Celsius-Skala lebt also in der absoluten Temperaturskala weiter. Temperaturdifferenzen sind auf beiden Skalen gleich.

Absolute Temperaturen werden mit dem Formelbuchstaben T bezeichnet.

Die Temperatur ist eine Basisgröße des Internationalen Einheitensystems SI, siehe 5.

Die anderen Maßeinheiten der Thermodynamik sind anhand von Gleichungen unter Verwendung des Kelvin abzuleiten.

Die Methode der exakten Festlegung des Kelvin (Definition) ist heute völlig anders als die von Celsius und hier zu finden https://de.wikipedia.org/wiki/Internationales_Einheitensystem

Wir führen das Kelvin ohne einen Gültigkeitsbereich in die Formel oben ein und erhalten für den idealen Stoff die kalorische Energiegleichung

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

Das Pendant zu dieser Formel für den Fall, dass die Masse m ein Gas ist, dessen Volumen sich ändert (was wir nicht betrachten) ist die bekannte Gasgleichung mit der Gaskonstanten. Die Gasgleichung ist im erweiterten Sinn auch eine Energiegleichung. Das bedeutet, die Gaskonstanten haben den Charakter von Wärmekapazitäten. Spezifische Wärmekapazität und spezifische Gaskonstante haben gleiche Einheiten.

5 Entropie

Die bisherigen Betrachtungen erscheinen wie abgeschlossen und zeigen keine Anhaltspunkte sie weiterzuführen.

Wie also kommen wir zu der in der Einordnung 1 angekündigten zweiten Gleichung für die Beziehung von Wärmeenergie und Temperatur?

Wir treffen eine weitere Annahme, nach der die Wärmeenergie in der Thermodynamik auf die gleiche Weise auftritt, wie mechanische Energie in der Mechanik und elektrische in der Elektrizitätslehre.

Wie aber treten Energien in der Mechanik und der Elektrizitätslehre auf?

In der Mechanik gibt es Energie in mehreren Varianten. Die folgende Betrachtung geschieht anhand der kinetischen Energie. (Die Varianten würden bei passender Umformung zum gleichen Ergebnis führen.)

Die Gleichung der kinetischen Energie ist $E = \frac{m}{2} \cdot \vec{v}^2$, wobei die Energie als Funktion der Geschwindigkeit angesehen werden kann.

Dann ist die Ableitung von E nach der Geschwindigkeit \vec{v} $\frac{dE}{d\vec{v}} = m \cdot \vec{v}$

Da $m \cdot \vec{v}$ im Sinne der Ableitung eine Funktion ist und dem Impuls p entspricht, ist auch der Impuls als eine Funktion der Geschwindigkeit.

$$\vec{p}(\vec{v}) = m \cdot \vec{v} \quad \text{Dann ist} \quad \frac{dE}{d\vec{v}} = \vec{p}(\vec{v}) \quad \text{oder} \quad dE = \vec{p}(\vec{v}) d\vec{v}$$

Die Gleichung in der letzteren Form zu finden, war das Ziel. Solche Gleichungen werden in diesem Text als *differenzielles Energieprodukt* bezeichnet. Sie können auch als Integral geschrieben werden.

In der Elektrizitätslehre gibt es die bekannte Energieformel $E = Q \cdot U$ (Energie ist Ladung mal Spannung), die für eine konstante Spannung gilt.

Wird angenommen, dass die Ladung eine Funktion der Spannung ist, dann gilt die Formel nur, wenn für E und U die Differentiale verwendet werden. Es entsteht das differentielle Energieprodukt $dE = Q(U) dU$ womit wir schon am Ziel sind.

Der Vollständigkeit halber entwickeln wir auch eine Energiegleichung durch Integrieren, das heißt, gegenüber der kinetischen Energie wird der umgekehrte Weg eingeschlagen. Dafür wird die konkrete Funktion $Q(U) = CU$ benutzt, hinter der sich die Definitionsgleichung für die Kapazität C eines Kondensators

verbirgt $E = \int_0^U CU dU \quad E = \frac{1}{2} CU^2$

Es entsteht auf sehr einfachem Weg die Energiegleichung des Kondensators. Die formale Übereinstimmung mit der Formel der kinetischen Energie ist nicht zu übersehen.

Zusammenfassung

	Mechanik	Elektrizität
Diff. Energieprodukt	$dE = \vec{p}(\vec{v}) d\vec{v}$	$dE = Q(U) dU$
Funktion	$\vec{p}(\vec{v}) = m \cdot \vec{v}$	$Q(U) = C \cdot U$
Energiegleichung	$E = \frac{1}{2} m \cdot \vec{v}^2$	$E = \frac{1}{2} C \cdot U^2$

Die differenzielle Energieprodukte können alternativ auch mit den Umkehrfunktionen geschrieben werden:

$$dE = \vec{v}(\vec{p}) d\vec{p} \quad dE = U(Q) dQ$$

Nach unserer Arbeitshypothese (Annahme) existiert ein vergleichbares Formelpaket auch in der Thermodynamik.

Die kalorische Energiegleichung haben wir bereits entwickelt, nur kommt man durch Differenzieren nicht weiter. Da hilft es nur, im Sinne der Arbeitshypothese ein differenzielles Wärmeenergieprodukt als existierend anzunehmen.

Da dieses Produkt die Temperatur enthalten muss, liegt es nahe, $d\vec{v}$ bzw. dU durch das Differential der Temperatur dT zu ersetzen. (Die elektrische Spannung und die Geschwindigkeit sind mit der Temperatur wesensverwandt.)

Jedoch ist eine Größe, die die Rolle der Ladung Q oder die des Impulses \vec{p} übernimmt, nicht in Sicht. Da nach unserer Arbeitshypothese das differentielle Energieprodukt der Thermodynamik existiert, existiert auch diese unbekannte physikalische Größe. Wir bezeichnen sie mit dem Formelbuchstaben S . Das differenzielle Energieprodukt der Thermodynamik lautet dann:

$$dQ = S(T) dT \quad \text{und alternativ} \quad dQ = T(S) dS$$

oder auch als Wärmeintegral $Q = \int_{S_1}^{S_2} T(S) dS$

Rudolf Clausius hat 1865 diese abstrakte, physikalische Größe S in die Physik eingeführt und sie mit dem Kunstwort *Entropie* benannt. Sadi Carnot hat als erster vermutet, dass es so etwas wie Entropie geben müsse.

Etwas weniger abstrakt erscheint die Entropie bereits durch die Art und Weise ihrer Einführung, denn sie spielt die gleiche Rolle wie die elektrische Ladung und der Impuls. Also ist auch die Entropie eine mengenartige, das heißt extensive Größe. Solche Größen ändern sich mit der Masse. Spannung, Geschwindigkeit und Temperatur sind dagegen intensive Größen.

Sehr aufschlussreich ist folgendes Bild: Impuls, Ladung und Entropie werden als „Energieträger“ angesehen. Die Energiemenge ergibt sich aus der Größe des jeweiligen Trägers und der mit ihm verbundenen intensiven Größe, die als „Beladungshöhe“ zu verstehen ist.

Die Entropie wäre noch weniger abstrakt, wenn man sagen würde, dass die Temperatur eines Stoffes steigt, wenn ihm Entropie zugeführt wird, obwohl es zutrifft, das auch Wärme fließt.

In der Elektrizitätslehre heißt es dagegen ganz selbstverständlich, dass die Spannung eines Kondensators steigt, wenn ihm Ladung zugeführt wird. Davon, dass die Spannung steigt, weil elektrische Energie in den Kondensator fließt, ist nicht die Rede.

Die drei Größen *Wärmeenergie, Entropie und Temperatur* sind durch das differenzielle Energieprodukt der Thermodynamik bzw. das Wärmeintegral unzertrennlich miteinander verbunden. Wo eine der drei Größen ist, sind auch die beiden anderen.

Die uns umgebenden Stoffe haben eine Temperatur, also enthalten sie auch Entropie und Wärmeenergie. Unsere Umgebung ist ein riesengroßes Entropie- und Wärmeenergie-Reservoir.

Mit Wärme strömt auch Entropie, aber oft nicht die Masse, an die sie gebunden sind, wie zum Beispiel bei der Wärmeleitung.

Das differenzielle Energieprodukt der Thermodynamik bzw. das Wärmeintegral ist neben der kalorischen Energiegleichung die zweite Gleichung, die die Beziehung von Energie und Temperatur wiedergibt, siehe 1 und 4 .

Die Maßeinheit der Entropie kann damit abgeleitet werden

$$[S] = \frac{[E]}{[T]} = \frac{Nm}{K} = \frac{J}{K}$$

Theoretisch steckt in dieser Einheitengleichung die Möglichkeit, die Maßeinheit einer der beiden Größen Entropie und Temperatur *festzulegen*, das heißt sie zu einer Basisgröße eines Einheitensystems zu machen. Aus praktischen Gründen ist die Wahl auf die Temperatur gefallen, auch ohne diese Gleichung heranzuziehen, siehe 4.

6 T(S)-Funktion

Das Formelpaket zur Wärmeenergie ist verglichen mit denen von mechanischer und elektrischer Energie noch nicht vollständig. Es fehlt die verbindende Funktion T(S).

Im einfachsten Fall ist $T = \text{const}$ das heißt, die Temperatur ist von nichts abhängig. Das kommt zum Beispiel vor, wenn Wärme und Entropie in die Umgebung fließen oder in Eiswasser.

$$\text{Dann ist } Q = \int_{S_1}^{S_2} T(S) dS = T(S_2 - S_1)$$

Wenn sich die Temperatur eines Körpers beim Austausch von Wärmeenergie ändert, gilt neben dem Wärmeintegral bzw. dem differentiellen Energieprodukt auch die kalorische Energiegleichung $\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T$. Die für das Integral erforderliche T(S) Funktion ist nicht erkennbar, aber sie ist auf folgende Art und Weise zu finden:

Die Wärme der differenzierten kalorischen Energiegleichung $dQ = c \cdot m \cdot dT$ wird mit der des differentiellen Energieproduktes $dQ = T(S) \cdot dS$ gleichgesetzt.

Das ergibt die Differenzialgleichung $T \cdot dS = c \cdot m \cdot dT$

Umgestellt entsteht $\frac{dT}{T} = \frac{1}{m \cdot c} dS$ und integriert erhalten wir

$$\ln T = \frac{1}{m \cdot c} S + C \quad \text{mit } C \text{ als Integrationskonstante.}$$

Zur Potenz von e erhoben entsteht $T = e^{\frac{1}{m \cdot c} S} \cdot e^C$

Der Term e^C ist aus der Integrationskonstanten C entstanden und steht für eine Temperatur, wie die Einheitengleichung $[e^C] = \frac{K}{e^{\frac{1}{kg} \frac{kg \cdot K}{J} \cdot \frac{J}{K}}} = K$ zeigt.

Mit $e^C = T_0$ lautet die gesuchte Funktion $T = T_0 \cdot e^{\frac{1}{m \cdot c} S}$

Ehe wir uns mit dieser Funktion näher befassen, sind wir neugierig auf die Probe, bei der die Funktion in das Integral eingesetzt und integriert wird.

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} T(S) \cdot dS = T_0 \int_{S_1}^{S_2} e^{\frac{1}{m \cdot c} S} dS \quad \Delta Q = T_0 \cdot m \cdot c \left(e^{\frac{1}{m \cdot c} S_2} - e^{\frac{1}{m \cdot c} S_1} \right)$$

Die Umkehrfunktion von $T = T_0 \cdot e^{\frac{1}{m \cdot c} S}$ ist $S = m \cdot c \cdot \ln \frac{T}{T_0}$

Eingesetzt ergibt sich $\Delta Q = T_0 \cdot m \cdot c \left(e^{\ln \frac{T_2}{T_0}} - e^{\ln \frac{T_1}{T_0}} \right) = T_0 \cdot m \cdot c \left(\frac{T_2}{T_0} - \frac{T_1}{T_0} \right) = m \cdot c \cdot \Delta T$

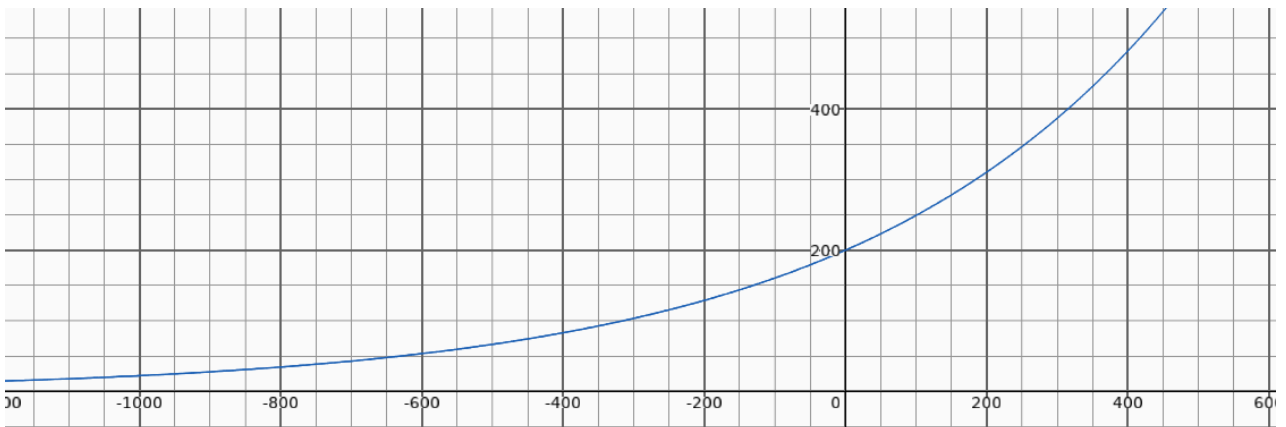
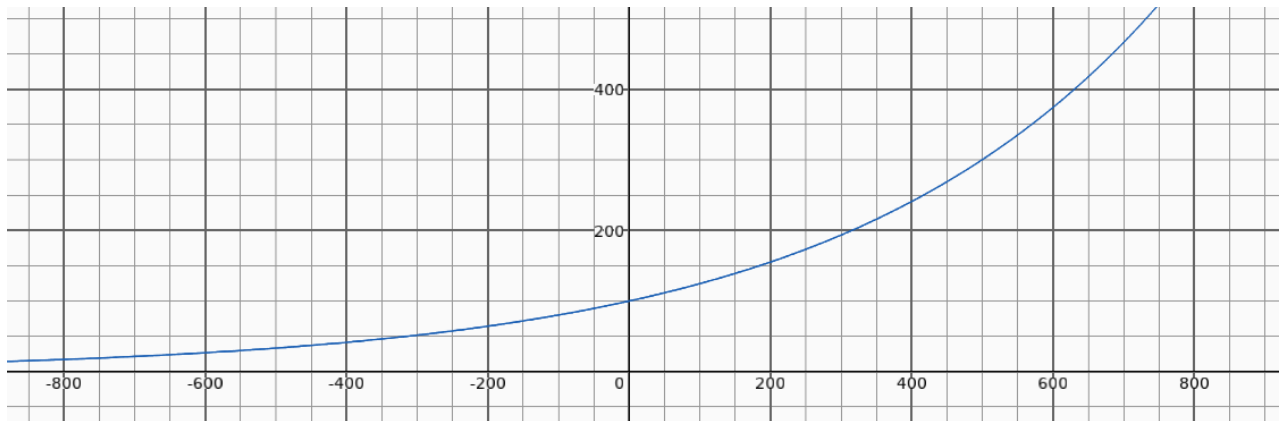
Es entsteht wie erwartet die kalorische Energiegleichung.

In den meisten Fällen ist Wärme sehr einfach mit der kalorischen Energiegleichung zu berechnen, und die Integration, die zum gleichen Ergebnis führt, kann man sich sparen.

Die beiden Graphen unten sind deckungsgleich und zeigen die Funktion

$T = T_0 \cdot e^{\frac{1}{m \cdot c} S} = T_0 \cdot e^{\frac{1}{449} S}$ also für $m=1\text{kg}$ Eisen, das die spezifische Wärmekapazität $c = 449 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$ hat.

Die Ordinate ist die absolute Temperatur und die Abszisse die Entropie.



Der Unterschied ist, dass bei dem oberen Graphen $T_0=100\text{K}$ gewählt wurde und bei dem unteren $T_0=200\text{K}$. Das sind die Temperaturen, bei denen jeweils der Nullpunkt der Entropie liegt.

Eine Entropiemenge kann nur durch eine Zahl mit Bezug auf den Nullpunkt oder auf einen anderen Entropiewert angegeben werden, das heißt durch Differenzen. Entropiedifferenzen sind unabhängig von der Position des Nullpunktes und damit von der gewählten Temperatur T_0 (vergleichbar mit Potentialdifferenzen).

Mit $\Delta T = T_0 \left(e^{\frac{1}{m \cdot c} S_2} - e^{\frac{1}{m \cdot c} S_1} \right)$ wird aus einer Entropiedifferenz $S_2 - S_1$ eine **Temperaturdifferenz** errechnet. Weil eine Entropiedifferenz nicht von der Lage des Nullpunktes abhängig ist, kann $S_1 = 0$ gesetzt werden.

Dann ist $\Delta T = T_0 \left(e^{\frac{1}{m \cdot c} \Delta S} - 1 \right)$

Um Wärme bei gegebener Entropiedifferenz zu errechnen, wird ΔT in der kalorischen Energiegleichung ersetzt $\Delta Q = m \cdot c \cdot T_0 \left(e^{\frac{1}{m \cdot c} \Delta S} - 1 \right)$

Umgekehrt kann die zur Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ gehörende **Entropiedifferenz** durch Gebrauch der Umkehrfunktion berechnet werden.

$$\Delta S = S_1 - S_2 = m \cdot c \cdot \left(\ln \frac{T_2}{T_0} - \ln \frac{T_1}{T_0} \right) \quad \text{und weiter} \quad \Delta S = S_2 - S_1 = m \cdot c \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Beispiel: Wenn T_1 gleich einer Temperatur in die Nähe des absoluten Nullpunktes gesetzt wird (hier $0,15 \text{ K}$) kann man für kleinere Massen annähernd errechnen, wie viel Entropie zum Beispiel 1 kg Eisen bei Umgebungstemperatur 300 K enthält $\Delta S = m \cdot c \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 449 \cdot \ln \frac{300}{0,15} = 3413 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

7 Der Zweite Hauptsatz

Die Fläche unterhalb des Graphen der $T(S)$ Funktion entspricht der Wärmeenergie bei einer gegebenen Temperatur- bzw. Entropiedifferenz (was wieder die untrennbare Verbindung der drei Partner zeigt).

Wenn Energie einer anderen Energieform zu Wärme wird, gilt ad hoc das differenzielle Energieprodukt der Thermodynamik mit der Folge, dass aus dem „Nichts“ soviel Entropie entsteht, wie nötig ist, um die Gleichung zu erfüllen. Man könnte auch sagen, dass bei einer solchen Wandlung unterhalb des Graphen der $T(S)$ Funktion eine Wärmeenergiefläche erscheint und dadurch auch die dazu gehörende Entropie. Ein Zurück, das heißt ein Verschwinden der Entropie, gibt es nicht, weil dafür die Temperatur auf den absoluten Nullpunkt sinken müsste, was nicht möglich ist. Es spielt keine Rolle, ob bei der Energieumwandlung in Wärme eine sehr große, eine kleine oder eine nicht messbare Temperaturerhöhung entsteht.

Wärme und Entropie fließen nach dem Nullten Hauptsatz nur in Richtung tieferer Temperatur. Die Wärmeenergiefläche gelangt dann, nach dem Satz von der Erhaltung der Energie in gleicher Größe, unter den Graphen der $T(S)$ Funktion eines anderen Stoffes bzw. der Umgebung, und zwar bei tieferen Temperaturen. Der Nullte Hauptsatz erzwingt daher *zusätzliche* Entropie, die genauso aus dem „Nichts“ entsteht. Auch diese Entropie kann nicht wieder verschwinden, weil Wärme nicht von der tieferen zur höheren Temperatur fließen kann.

Es gibt also zwei Ursachen der Entropieerzeugung, und zwar die Energiewandlung in Wärme und das Absinken der Temperatur. Dahinter verbergen sich *Erwärmung* und *Abkühlung*, was uns im nächsten Abschnitt 8 beschäftigen wird.

Der **Zweite Hauptsatz** fasst das alles kurz zusammen:

In einem abgeschlossenen System kann die Entropie nur steigen.

Man kann wie beim Nullten Hauptsatz die Frage stellen, ob der Zweite Hauptsatz wirklich den Charakter eines Axioms der Thermodynamik hat, wenn er auf die gezeigte Art und Weise, nämlich mit dem Nullten Hauptsatz, der $T(S)$ Funktion und dem Satz von der Erhaltung der Energie erklärt werden kann.

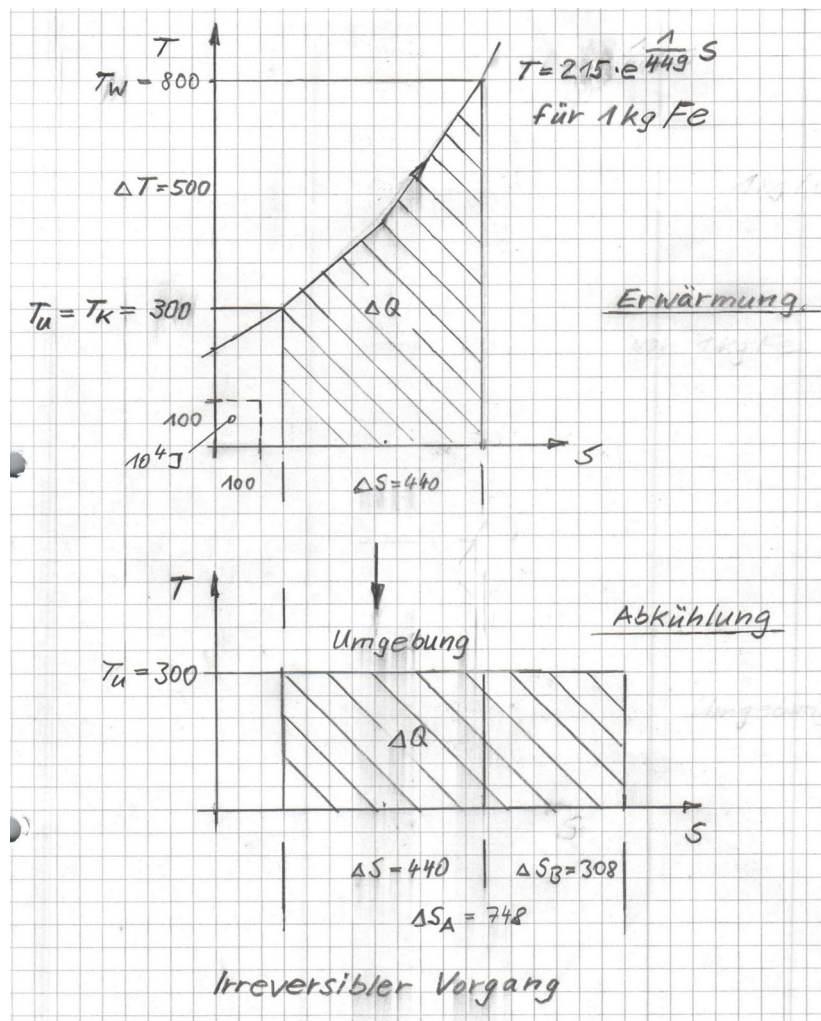
8 Irreversible Vorgänge

Vorgänge, die Entropie erzeugen, werden als **irreversibel**, also nicht umkehrbar bezeichnet. Andernfalls müsste die Entropie verschwinden, was aber nicht möglich ist. Demnach besteht ein irreversibler Vorgang aus zwei Phasen, nämlich aus Erwärmung und Abkühlung, siehe Abschnitt 7. Daran ändert sich nichts, wenn beides gleichzeitig geschieht, und es keine Temperaturänderung gibt. Die beiden Phasen könnten auch als zwei *verschiedene* irreversible Vorgänge betrachtet werden. Wird das vermieden, dann ist ein irreversibler Vorgang erst dann beendet, wenn sich Wärme und Entropie in der Umgebung befinden. Dazwischen können erdgeschichtlich lange Zeiträume liegen.

Mit diesen Sätzen sind Irreversible Vorgänge ganz allgemein beschrieben, denn eine andere Möglichkeit Entropie zu erzeugen gibt es nicht.

Wir wollen den irreversiblen Vorgang an einem Beispiel vertiefen.

Nach dem folgenden Bild wird $m=1\text{ kg}$ Eisen zum Beispiel durch ein Schmiedefeuer erwärmt. Durch **Verbrennung** von Kohle wird chemische Energie in Wärmeenergie verwandelt. Die Verbrennung ist die erste Phase des irreversiblen Vorgangs. Es entsteht Entropie, weil Wärme entsteht. Es spielt für das Beispiel keine Rolle, dass nur ein kleiner Teil der entstandenen Wärmeenergie in das Eisen übergeht und der andere Teil in die Stoffe des Schmiedefeuers.



Die schraffierten Flächen im Bild geben die Energien maßstäblich wieder.

In der ersten Phase erhöht sich die Temperatur ab Umgebungstemperatur entlang der $T(S)$ Funktion des Eisens um ΔT (Pfeil aufwärts). Die erzeugte Entropie ΔS und die dafür notwendige Wärmeenergie ΔQ befinden sich im Eisen. Sie wird durch die Fläche unter dem Graphen der $T(S)$ Funktion repräsentiert.

In der zweiten Phase, nämlich der Abkühlung sinkt die Temperatur des Eisens auf die Umgebungstemperatur. Dieser Vorgang ist im Bild nicht dargestellt, denn er würde wie die Erwärmung verlaufen, nur umgekehrt. Statt dessen zeigt das Bild, wie Wärmeenergie und Entropie in die Umgebung fließen.

Der Graph der T(S) Funktion der Umgebung ist wegen ihrer konstanten Temperatur eine waagerechte Linie. Die Energiefläche der in die Umgebung fließenden Wärmeenergie ist demzufolge ein Rechteck. Da die Energiefläche des Eisens und die der Umgebung wegen des Satzes von der Erhaltung der Energie gleich sein müssen, entsteht zusätzliche Entropie.

Zahlenrechnung:

Die T(S) Funktion, die durchlaufen wird, ist $T = 215 \cdot e^{\frac{1}{449} S}$. Die Zahl 215 ist frei gewählt. Sie bestimmt das Aussehen des Diagramms und hat sonst keine Bedeutung. Eisen hat die spezifische Wärmekapazität $c = 449 \frac{J}{kg K}$

Um die Temperatur von Umgebungstemperatur $T_U = T_K = 300 K$ auf $T_W = 800 K$ zu erhöhen ist die Wärme $\Delta Q = c \cdot m \cdot (T_W - T_K) = 449(800 - 300) = 224500 J$ zuzuführen.

Dabei geht auch die Entropie $\Delta S = m \cdot c \cdot \ln \frac{T_W}{T_K} = 449 \cdot \ln \frac{800}{300} = 440 \frac{J}{K}$ in das Eisen über.

Wegen der Festlegung, dass eine Differenz gebildet wird, indem der alte Wert von dem neuen abgezogen wird, haben Wärme und Entropie positive Vorzeichen für den Fall, dass sie zugeführt werden.

In der zweiten Phase nimmt das Eisen wieder die Temperatur an, die es vor der Erwärmung hatte. In den Formeln oben sind T_W und T_K zu vertauschen, was bezüglich des Eisens zu negativen Vorzeichen führt. Der Richtungspfeil auf dem Graphen der T(S) Funktion zeigt in die umgekehrte Richtung, was nicht dargestellt ist.

Die Wärme ΔQ benötigt bei Umgebungstemperatur die Entropie

$\Delta S_A = \frac{\Delta Q}{T_U} = \frac{224500}{300} = 748 \frac{J}{K}$ Beide Größen sind positiv, weil sie der Umgebung zugeführt werden.

Die Entropie $\Delta S = 440 \frac{J}{K}$ ist vom Eisen zugeflossen, so dass die Entropie

$\Delta S_B = 748 - 440 = 308 \frac{J}{K}$ zusätzlich entsteht.

Wir hatten als Ausgang des irreversiblen Vorgangs im Beispiel zuvor die Verbrennung gewählt, das heißt die Wandlung *chemischer* Energie in Wärme. Der irreversible Vorgang der Elektrizitätslehre geht von der Wandlung *elektrischer* Energie in Wärme durch einen elektrischen **Widerstand** aus. In der Mechanik ist es *mechanische* Energie, die infolge von **Reibung** in Wärme verwandelt wird.

Das bedeutet, das Eisen im Beispiel oben hätte genauso mit Hilfe seines eigenen Widerstandes durch elektrische Energie erwärmt werden können, was keinen Einfluss auf die beiden Phasen der Entropieerzeugung gehabt hätte.

Auch die **Kernfusion** in der Sonne ist die erste Phase eines irreversiblen Vorgangs, bei dem Wärme und Entropie entstehen. Nach ihrem Transport zur Erde durch Strahlung mit einer Temperatur von 5777 K beginnt für den allergrößten Teil der Wärme die zweite Phase, nämlich das „Abkühlen“ auf mittlere Erdtemperatur, wobei eine große Menge zusätzlicher Entropie erzeugt wird.

Die irreversible Wandlung in Wärme bei Umgebungstemperatur, das heißt ohne Temperaturerhöhung und damit auch ohne Abkühlung ist überall in der Welt zu finden. Das geschieht zum Beispiel, wenn mechanische Energie, die ein Fahrzeug bewegt, als Wärme in der Umgebung „versickert“, ebenso bei der potentiellen Energie der Wolken, der kinetische Energie des Windes und der eines Flusses oder Wasserfalls.

9 Reversible Vorgänge

Aus der Definition der irreversiblen Vorgänge folgt, dass **reversible**, also umkehrbare Vorgänge solche sind, die *keine* Entropie erzeugen. Die unvermeidbaren irreversiblen Verluste dieser Vorgänge werden wir getrennt im Abschnitt 11 betrachten. Es kommt dem Gesamtverständnis zugute, wenn Verluste nicht mit reversiblen Vorgängen in einen Topf geworfen werden. Besonders zu beachten ist, dass manche reversiblen Vorgänge verhältnismäßig große Verluste haben, wie zum Beispiel die Fotosynthese. Solche Vorgänge werden dadurch nicht zu irreversiblen!

In diesem Sinne sind reversible Vorgänge *verlustfreie* Energiewandlungen. Alle Energiewandlungen gehen von der Wärmeenergie aus. Bis auf unbedeutende Ausnahmen bekommen wir sie von der Sonne oder haben sie vor langer Zeit von der Sonne erhalten. Deshalb steht am Anfang unserer Betrachtungen die Wandlung von **Wärmeenergie in eine andere Energieform**, und zwar in mechanische, elektrische oder in chemische Energie. Es muss hier offen bleiben, ob es in der Physik noch andere Formen gibt, die sich nicht den genannten zuordnen lassen.

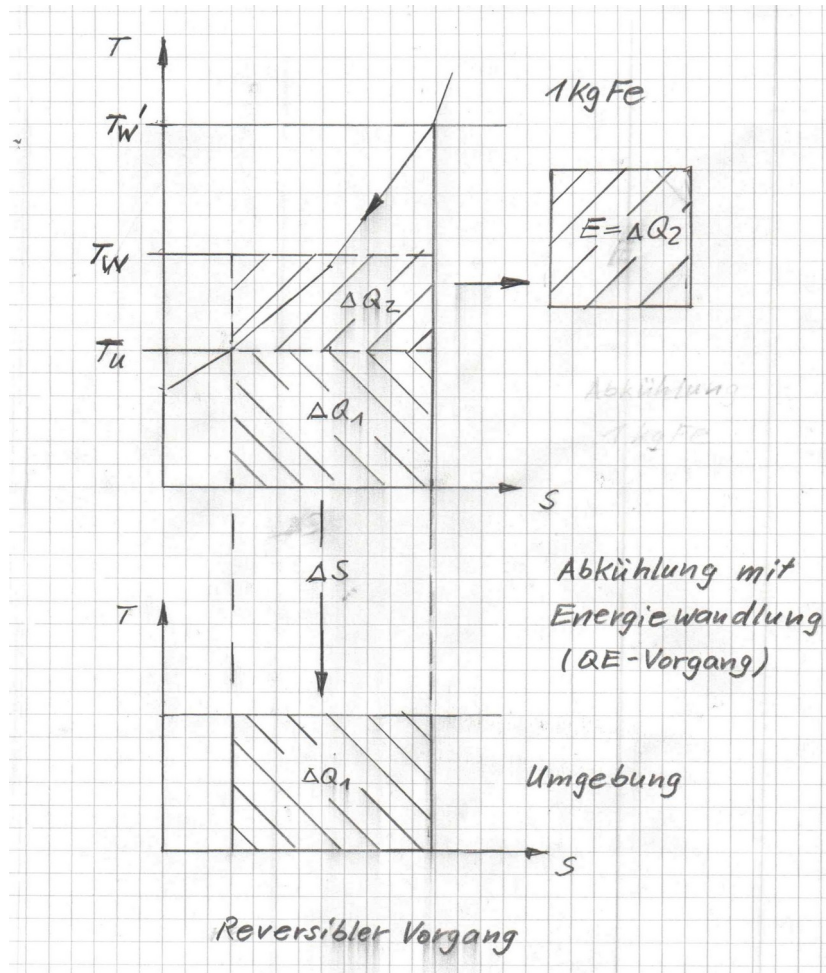
Es ist zweckmäßig, für diese Wandlung den Arbeitsbegriff QE-Vorgang zu verwenden. Da dieser Vorgang reversibel ist, gibt es ihn auch umgekehrt.

Der QE-Vorgang steht jedoch unter dem Vorbehalt, dass die mit der Wärmeenergie verbundene Entropie nicht verschwinden kann. Auf den ersten Blick könnte man meinen, dass die Wandlung deshalb nicht möglich ist. Wird jedoch auf einen bedeutenden Teil dieser Wärmeenergie verzichtet, gelingt der QE-Vorgang.

Der QE-Vorgang für mechanische Energie wird technisch mit Hilfe der Kompressibilität von Gasen durch die bekannten *idealen Kreisprozesse* realisiert.

Das folgende Bild zeigt den QE-Vorgang, aus Darstellungsgründen wieder für 1 kg Eisen. Die Erwärmung des Eisens, die die Entropie ΔS mitbringt, ist dem Vorgang vorangegangen und nicht dargestellt.

Die schraffierten Flächen geben die Energien maßstäblich wieder.



Beim QE-Vorgang kühlt das Eisen auf Umgebungstemperatur ab, aber so, dass der Teil der Wärmeenergie, der sich im $T(S)$ Diagramm oberhalb der Linie der Umgebungstemperatur T_U befindet, nämlich ΔQ_2 nicht in die Umgebung fließt. Dieser Teil wird ohne zusätzliche erzeugte Entropie in die Energie E gewandelt. So gesehen ist der QE-Vorgang eine spezielle (unvollständige) Abkühlung.

Der Temperaturverlauf kann durch eine mittlere Temperatur T_W ersetzt werden, wodurch die Energiefläche von ΔQ_2 zu einem Rechteck wird.

Die gewandelte Wärmeenergie, also die Ausbeute oder Nutzen ist

$$\Delta Q_2 = \Delta S(T_U - T_W) \quad \text{bzw. positiv} \quad \Delta Q_2 = \Delta S(T_W - T_U)$$

Die gesamte Wärmeenergie, also der Aufwand ist $\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = \Delta S \cdot T_W$

Das Verhältnis von Nutzen zu Aufwand bei der Wandlung von Wärme in eine andere Energieform ist dann $\frac{T_W - T_U}{T_W} \quad (< 1)$

Der QE-Vorgang zeigt, dass es unmöglich ist (auch theoretisch), die gesamte Wärmeenergie in eine andere Energieform umzuwandeln. Das Verhältnis von Nutzen und Aufwand kann bei konstanter Temperatur T_W unter keinen Umständen gesteigert werden. Das heißt, es ist unabhängig von irgendeiner Technologie oder einer technologischen Anforderung und steht *nicht* für einen irreversiblen Verlust.

Die Gründe dafür sind, dass die Umgebungstemperatur nicht unterschritten werden kann, und dass eine nicht zu minimierende Wärmeenergie bei der Entropie bleiben muss.

Bestehen technologische Anforderungen, kann beim QE-Vorgang die Umgebungstemperatur *nicht* erreicht werden, wodurch irreversible Verluste entstehen, siehe Abschnitt 12 .

Die Umkehrung des QE-Vorgangs bedeutet, dass die ursprüngliche Wärmeenergie im Eisen nach dem Bild oben aus ΔQ_1 und ΔQ_2 bei entsprechendem Temperaturanstieg wieder hergestellt wird. Die Richtung aller Pfeile ist umzudrehen. Der Nutzen entspricht nun T_W und der Aufwand $T_W - T_U$

Es entsteht das reziproke Nutzen-Aufwand-Verhältnis $\frac{T_W}{T_W - T_U} \quad (> 1)$

In der Zusammenstellung unten sind beispielhaft Energiewandlungen durch das Gerät oder den Effekt dargestellt, mit denen sie ausgeführt werden. Neben elektrischer, mechanischer und chemischer Energie ist auch die Wärme als Energieform beteiligt. Dabei ist zu beachten, dass es sich nur um reversibel gewandelte Wärme handelt.

Energieform		Gerät, Effekt
von	nach	
mechanisch	elektrisch	Generator
elektrisch	Wärme	Peltier-Element
Wärme	chemisch	Fotosynthese
Wärme	elektrisch	Fotovoltaik, Peltier-Element
elektrisch	chemisch	Akkumulator, Elektrolyseur
chemisch	mechanisch	Muskel
chemisch	Wärme	?
mechanisch	Wärme	Wärmepumpe
Wärme	mechanisch	Wärmemotor

Jede der Energieformen ist in jede andere umwandelbar. (Ob es für *jede* der 16 Möglichkeiten den entsprechenden physikalischen Effekt gibt, muss offen bleiben, ebenso wie die Rolle der chemischen Reaktionen.)

Die gewandelte Energie kann gespeichert werden, selbst für lange Zeit. Zum Beispiel kann es Monate dauern bis die mechanische potentielle Energie eines Stausees in elektrische gewandelt wird. Ein vergleichbares Speichern von Wärme ist nicht möglich.

10 Energiewandlungskette

Wir betrachten die reversible Energiewandlung aus etwas höherer Sicht. Beim QE-Vorgang hatten wir die Erwärmung des Eisens und den Übergang von Wärmeenergie und Entropie in das Eisen vorausgesetzt. Das heißt, dem QE-Vorgang ist die erste Phase eines irreversiblen Vorgangs vorausgegangen, siehe 8. Außerdem ist durch ihn die zweite Phase unvollständig abgelaufen, weil sich nur ein Teil der eingesetzten Wärmeenergie in der Umgebung befindet. Der andere Teil steckt in einer anderen Energieform. Weitere Energiewandlungen können sich anschließen, so dass eine Kette entsteht.

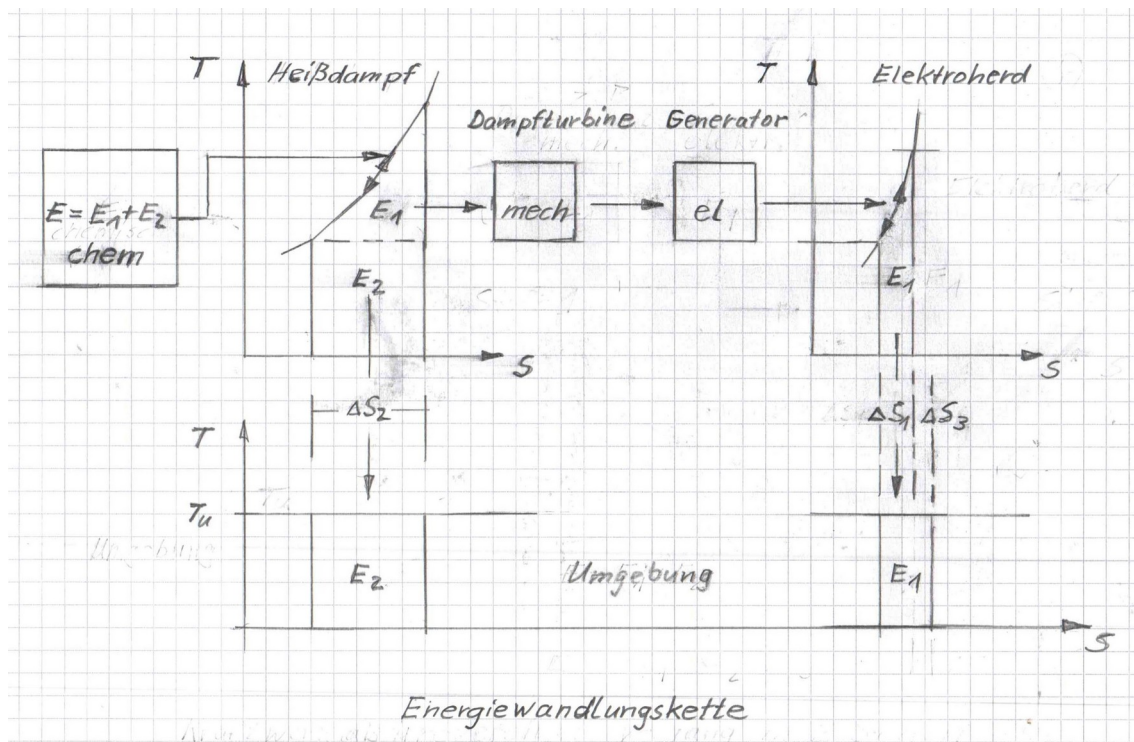
Die Thermodynamik fordert unbarmherzig, dass auch die Energie, die in dieser Kette gewandelt wird, irgendwann zu Wärme werden und mit neu erzeugter Entropie in die Umgebung fließen muss. Erst dann ist der ursprüngliche irreversible Vorgang beendet.

Oder so: **Das Weltgeschehen ist ein irreversibler Vorgang, in den reversible Vorgänge eingebettet sind, die ihn durch ihre Energiespeicherfähigkeit in die Länge ziehen.**

Das Zugeständnis, das die Thermodynamik mit der Möglichkeit der reversiblen Vorgänge macht, hat keinen Bestand, und das Aufgeschobene muss nachgeholt. Eine Möglichkeit, das zu umgehen, gibt es nicht. Wenn wir als Umgebung den Kosmos ansehen und voraussetzen, dass er ein abgeschlossenes System ist, muss in sehr ferner Zeit der „Wärmetod der Welt“ eintreten.

Beispiel

Das folgende Bild zeigt den irreversiblen Vorgang der Verbrennung. Dahinter verbirgt sich die Stromerzeugung in einem Kraftwerk und der Stromverbrauch in einem Haushalt, allerdings nicht als kontinuierlicher, sondern als einmaliger Vorgang mit der gegebenen Energiemenge E . Da es um eine Energiebilanz geht, benutzen wir diesen Formelbuchstaben durchgängig. Die Wandlungen sind als verlustlos zu betrachten, auch wenn die Aggregate Dampfturbine und Generator genannt werden. Die Energieflächen sind maßstäblich.



Die chemische Energie E von Gas, das verbrannt wird, gelangt als Wärmeenergie und Entropie in den Heißdampf des Kessels, was die erste Phase des irreversiblen Vorgangs *Verbrennung* ist.

Die zweite Phase geht den „Umweg“ über eine Energieumwandlungskette. Als erstes wird durch den QE-Vorgang in der Dampfturbine der Teil E_1 zu mechanischer Energie, und der Teil E_2 gelangt mit der Entropie ΔS_2 in die Umgebung. Es folgt die Wandlung der mechanischen Energie in elektrische durch einen Generator.

Die Energieumwandlungskette endet, indem die elektrische Energie in einem Elektroherd in Wärme gewandelt wird. Diese Wärme gelangt durch Abkühlung in die Umgebung.

Man sieht, dass durch die eingebettete Energieumwandlungskette der ursprüngliche irreversible Vorgang der Verbrennung im Elektroherd mit einem irreversiblen Vorgang endet, der auch wieder die in Abschnitt 8 beschriebenen zwei Phasen hat.

Weitergedacht:

Da im Elektroherd irreversible Wärmeenergie mit einer relativ großen Temperatur entsteht, könnte wieder ein QE-Vorgang aufgesetzt werden, zum Beispiel der eines Stirling-Motors. Den Vorgang noch einmal zu wiederholen, dürfte praktisch nicht möglich sein, weil die wandelbare Wärmeenergie sehr schnell gegen Null geht.

Wäre der Heißdampf des Kessels einfach nur abgekühlt, wäre die Wärmeenergie E_1 ohne Umwandlungen direkt in die Umgebung gelangt. Dabei wäre genau soviel Entropie zusätzlich erzeugt worden wie durch das Abkühlen des Elektroherds entstanden ist.

Der irreversible Vorgang der Verbrennung ist seinerseits der Abschluss einer reversiblen Energiewandlungskette, denn die chemische Energie des Gases ist durch den QE-Vorgang der Fotosynthese aus Sonnenwärme entstanden und über erdgeschichtliche Zeiträume gespeichert worden.

Eine Energiespeicherung kommt in der Wandlungskette nicht vor. Der QE-Vorgang in der Dampfturbine bewirkt daher *im selben Augenblick* die Erwärmung des Elektroherdes.

11 Verluste

Die Thermodynamik lässt eine Energiewandlungskette nicht zu, bei der die Energie erst ganz zum Schluss zu Wärmeenergie und Entropie der Umgebung wird.

Vielmehr geschieht das schon bei jeder Wandlung mit einem mehr oder weniger großen Teil der beteiligten Energie, das heißt, es entsteht ein Verlust. Falls es sich um elektrische Energie handelt, ist der Verlust auf den elektrischen Widerstand zurückzuführen und bei mechanischer Energie auf die Reibung.

Zum Beispiel setzen sich die Verluste beim Generator und beim Elektromotor aus Elektrowärme und Reibungswärme zusammen, die in die Umgebung fließen.

Die vergleichbaren Verluste bei der Wandlung von Wärme in mechanische Energie kommen neben der Reibung dadurch zustande, dass die Wandlung mit Hilfe der Kompressibilität von Gasen nicht ideal sein kann. Es gibt aber noch einen besonderen Verlust, der wegen des Umfangs, den die Beschreibung einnimmt, im Abschnitt 12 zu finden ist.

Die Nutzenergie E_N bei einer Wandlung ist kleiner als die aufgewandte Energie E_A . Das Verhältnis der beiden ist der Wirkungsgrad $\eta = \frac{E_N}{E_A} (< 1)$

Der Gesamtwirkungsgrad mehrerer Energiewandlungen ist das Produkt der Einzelwirkungsgrade $\eta_1 = \frac{E_{N1}}{E_{12}} \quad \eta_2 = \frac{E_{12}}{E_{A2}} \quad \eta_{ges} = \frac{E_{N1}}{E_{A2}} = \eta_1 \eta_2 \quad \eta_{ges} = \eta_1 \cdot \eta_2$

Es gibt neben den *Energiewandlungen* noch andere Vorgänge, bei denen Energie beteiligt ist. Auch sie entgehen nicht der Thermodynamik.

Zum Beispiel werden bei einem mechanischen Getriebe ein kleines Drehmoment und eine hohe Drehzahl in ein großes Drehmoment und eine kleine Drehzahl umgesetzt. Beim elektrischen Transformator geschieht das gleiche nur mit Strom und Spannung. Potentielle Energie kann zu kinetischer werden und umgekehrt, wie beim Pendel.

Diese „Transformationen“ haben ebenfalls irreversible Verluste und dadurch einen Wirkungsgrad.

Auch Energieströme ohne Wandlung, die lediglich Energie transportieren, sind irreversiblen Verlusten unterworfen, zum Beispiel der Riementrieb und der elektrische Strom.

Die Wärmeleitung ist ebenfalls ein Energiestrom, aber auch ein Entropiestrom, der zusätzliche Entropie erzeugt. Ursache ist eine Temperaturdifferenz, die man zum Beispiel bei einem Wärmetauscher möglichst klein zu halten versucht. Die weitergeleitete Wärme hat in dem Stoff, der sie aufnimmt, eine entsprechend niedrigere Temperatur bei vergrößerter Entropie. Man könnte sagen, dass der Verlust darin besteht, dass Wärme mit niedriger Temperatur weniger wert ist als solche mit hoher Temperatur.

12 Wärmemaschinen

Wärmemaschinen realisieren den QE-Vorgang für mechanische Energie mit technischen Mitteln.

Diese technischen Mittel betrachten wir als ideal, das heißt ohne Reibungsverluste bei idealer Wandlungsmethode. Elektrische Maschinen oder Wasserturbinen hätten unter diesen Umständen einen Wirkungsgrad von 1.

Der QE-Vorgang von Wärmemaschinen hat aus physikalischen Gründen bereits das in Abschnitt 9 beschriebene Nutzen-Aufwand-Verhältnis. Wärmemaschinen, auch wenn sie *ideal* sind, müssen darüber hinaus einen Verlust produzieren, um als solche funktionieren zu können. Diesen Verlust bezeichnen wir als *funktional*.

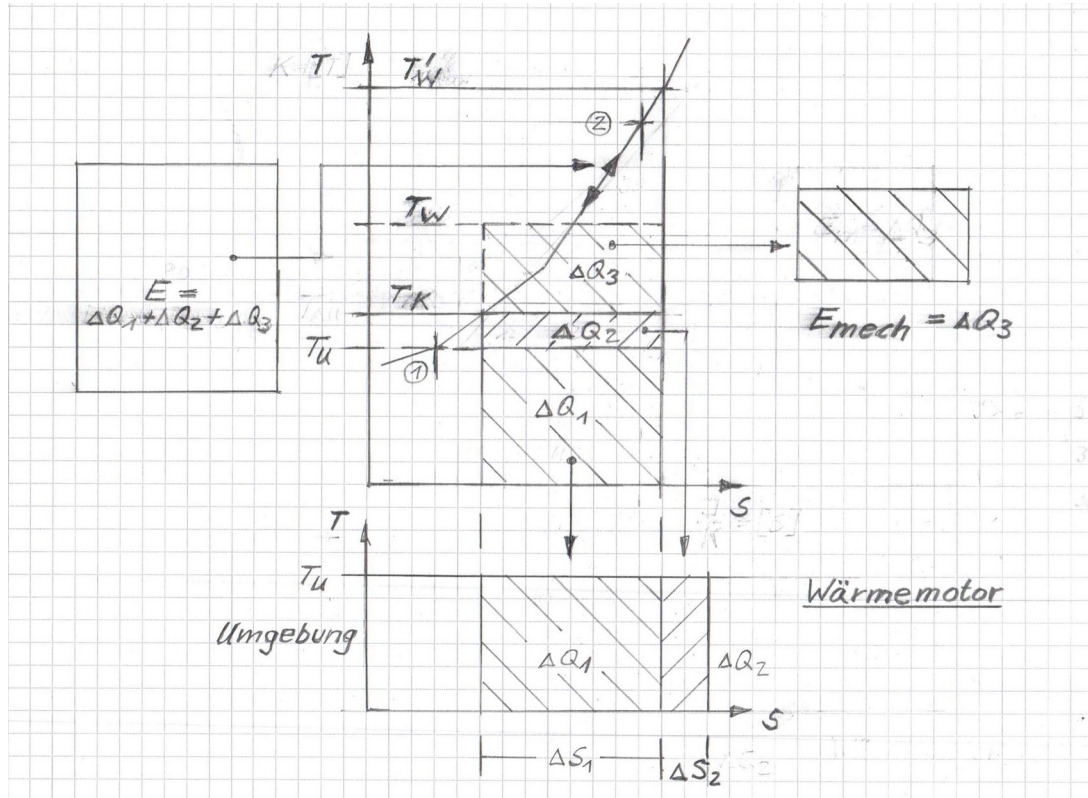
Das Aggregat, das Wärme in mechanische Energie wandelt, ist der **Wärmemotor**. An den Wärmemotor wird die Anforderung gestellt, dass der Vorgang nicht einmalig ist, die Wandlung also *kontinuierlich* sein muss. Das heißt, der QE-Vorgang muss im Wärmemotor angemessen *schnell wiederholt* werden.

Das ist möglich, wenn der QE-Vorgang nach Abschnitt 9 im Wärmemotor mit einer Temperatur endet, die höher als die Umgebungstemperatur ist. Andernfalls würde der QE-Vorgang eine untragbar lange Zeit dauern.

Anmerkung: Wegen der immer kleiner werdenden Temperaturdifferenz dauert eine Abkühlung auf Umgebungstemperatur theoretisch unendlich lange. Diese Annäherung kann ein *Temperatur/Zeit Diagramm* zeigen, nicht aber das T(S) Diagramm.

Eine höhere Temperatur zu Beginn der Wiederholung bedeutet, dass jedes mal ein Rest an Wärmeenergie und Entropie im Wärmemotor zurückbleibt, wodurch die Temperatur steigt. Das heißt, die Starttemperatur für einen QE-Vorgang muss durch eine *Kühlung* konstant gehalten werden. Letztlich ist es die Kühlung, die dafür sorgt, dass eine kontinuierliche Wandlung von Wärme in mechanische Energie möglich ist.

Wenn der QE-Vorgang bei der Temperatur T_K endet, statt bei T_U entstehen funktionale Verluste, weil ein Teil der theoretisch wandelbaren Wärme nicht gewandelt werden kann, wie das folgende Bild zeigt.



Die Energie E wird als Wärme und Entropie dem Arbeitsstoff des Wärmemotors zugeführt. Wie das geschieht, ist eine technologische Frage, die zu den verschiedenen Arten der Wärmemotore führt.

Die Temperatur des Arbeitsstoffes steigt entlang seiner $T(S)$ Funktion von $T_K > T_U$ auf T_W' bzw. auf die mittlere Temperatur T_W

Die Abkühlung, bei der mechanische Energie entsteht, kann in angemessener Zeit nur die Temperatur T_K erreichen, nicht aber die Umgebungstemperatur. Deshalb beginnt die Erwärmung bzw. die geforderte Wiederholung des Vorgangs bei T_K

Die maßstäblichen Energieflächen des Bildes zeigen, dass die Wärmeenergie ΔQ_2 obwohl ihre Fläche oberhalb der Umgebungstemperatur T_U liegt, nicht gewandelt werden kann. Deshalb schmälert ΔQ_2 die Ausbeute an mechanischer Energie und fließt mit ΔQ_1 in die Umgebung, wobei zusätzlich die Entropie ΔS_2 erzeugt wird.

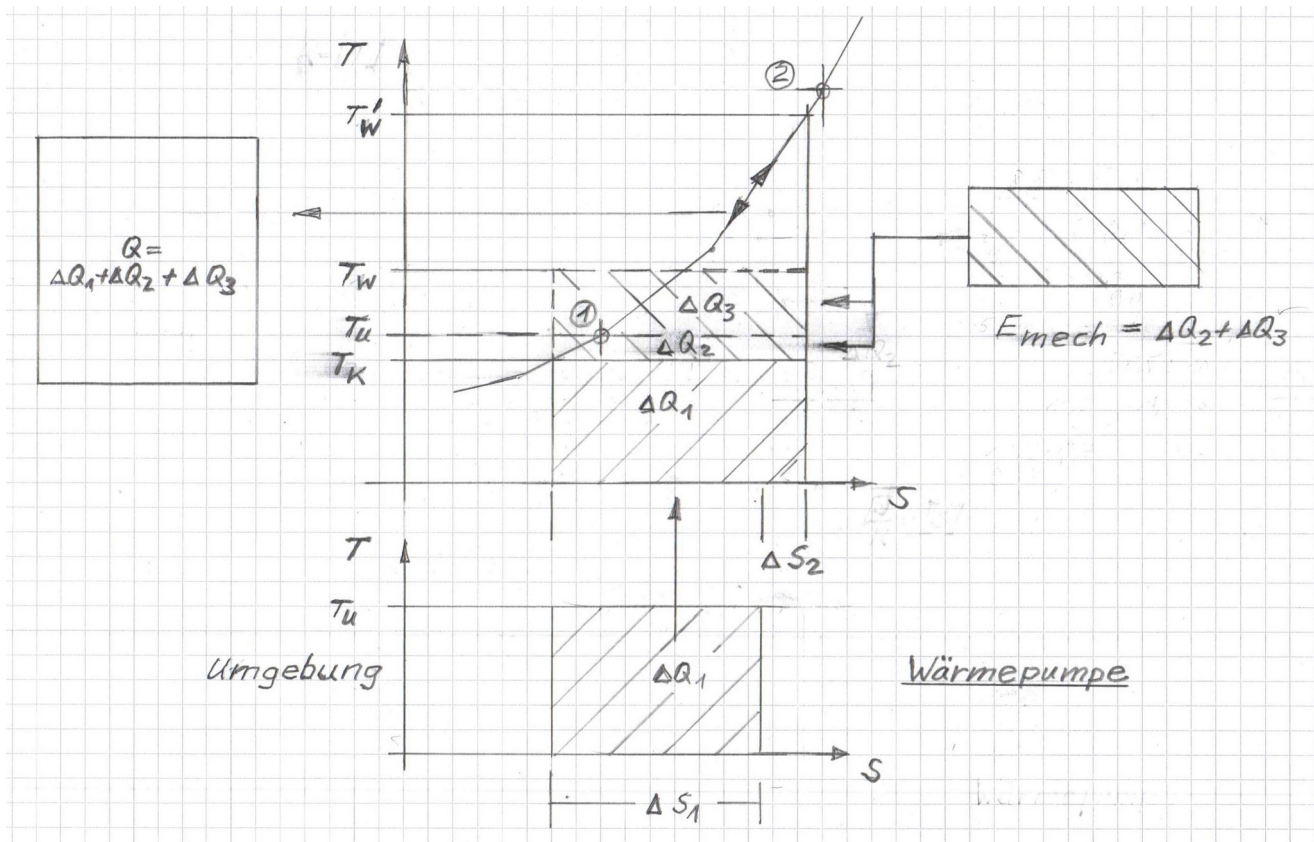
Es liegt in der Natur von Verlusten, dass sie durch technische Mittel so klein wie möglich gemacht werden können. Beim Wärmemotor geschieht das dadurch, dass mit der Kühlung eine möglichst *optimale* Temperatur T_K eingehalten wird. Optimal deshalb, weil es gegensätzliche Anforderungen gibt. Je tiefer T_K ist, desto geringer sind funktionale Verluste. Die Kühlung muss aber auch Wärme und Entropie ausreichend schnell an die Umgebung abgeben, und dafür braucht sie eine entsprechend *hohe* Temperatur T_U .

Die Punkte 1 und 2 auf dem Graphen der T(S) Funktion zeigen die Grenzen, mit denen der Vorgang theoretisch, also mit Abkühlung auf T_U verlaufen würde, siehe auch 9. Die Temperaturdifferenz ist entsprechend der kalorischen Energiegleichung in beiden Fällen gleich, nicht aber die Entropie ΔS_1 .

Das Aggregat für den umgekehrten QE-Vorgang, das heißt für die Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme, ist die **Wärmepumpe**.

Hinsichtlich der kontinuierlichen Wärmeerzeugung gilt das gleiche wie beim Wärmemotor. Die funktionalen Verluste entstehen analog.

Im folgenden Bild liegt die Temperatur T_K unter der Umgebungstemperatur T_U



Die Wärmeenergie ΔQ_1 strömt in angemessener Zeit aus der Umgebung in den Arbeitsstoff der Wärmepumpe, weil bei kontinuierlichem Betrieb die zugeführte mechanische Energie durch eine geeignete Technologie die Temperatur T_K konstant hält.

Das ist ganz analog zur Kühlung des Wärmemotors. Die Wärmeenergie ΔQ_1 bringt die Entropie ΔS_1 mit, die sich um ΔS_2 vergrößern muss.

Die Lücke zwischen T_U und T_K wird mit Wärmeenergie aus mechanischer Energie gefüllt. Es kommt also weniger Wärmeenergie aus der Umgebung als theoretisch möglich wäre, und es entsteht zusätzliche Entropie (funktionaler Verlust). Entsprechend niedriger ist die mittlere Temperatur T_W mit der die gesamte Wärmeenergie, die im Arbeitsstoff der Wärmepumpe enthalten ist, genutzt werden kann.

Für die beiden Orientierungspunkte 1 und 2 auf dem Graphen gilt das gleiche wie beim Wärmemotor.

Ebenso wie beim Wärmemotor sollte die Temperatur T_K optimal sein, was eine Anforderung an die technischen Mittel ist, mit denen diese Temperatur erzeugt wird, s.o.

Das Verhältnis von Nutzen und Aufwand nach Abschnitt 9 wird durch die funktionalen Verluste der idealen Wärmemaschinen kleiner, weil gesetzt werden muss $T_U = T_K$. Das ergibt den

Carnot Wirkungsgrad des idealen Wärmemotors $\eta_C = \frac{T_W - T_K}{T_W}$ und den

Carnot Wirkungsgrad der idealen Wärmepumpe $\eta_{CWP} = \frac{T_W}{T_W - T_K}$

Wir haben den Namen *Carnot Wirkungsgrad* aus der Thermodynamik der Kompressibilität übernommen. Dort hat er die gleiche Formel und trifft auf die idealen Kreisprozesse zu. Also entspricht ein idealer Kreisprozess dem QE-Vorgang mit funktionalen Verlusten. Das ist erstaunlich, denn üblicherweise verbindet man ideale Kreisprozesse und deren Carnot Wirkungsgrad nicht damit.

Erklärung: Das Attribut *ideal* steht allein für den idealen Verlauf eines Kreisprozesses. Da der Carnot Wirkungsgrad von vorn herein auf Wärmemaschinen angewandt wird, bezieht er sich auf die konstante Temperatur $T_K \neq T_U$ eines Wärmereservoirs. Er schließt dadurch *unausgesprochen* die durch unsere Herangehensweise erkannten funktionalen Verluste ein und auch, dass nur dadurch die kontinuierliche Wandlung möglich ist.

Die rechteckigen Energieflächen in den Bildern von Wärmemotor und Wärmepumpe erscheinen genauso im bekannten T(S) Diagramm des Carnot'schen Kreisprozesses. In dieser Bezeichnung steckt implizit, dass er ideal ist.

13 Zusammenfassung

Mit diesem Text wird ein Einstieg in die Thermodynamik „von Anfang an“ versucht und möglichst kausal weitergeführt. Das heißt, bis auf wenige Grundtatsachen und zwei Annahmen „fällt nichts vom Himmel“.

Am Anfang steht die Annahme, dass es für die thermodynamische Grunderscheinung, nämlich den Zusammenhang von Wärmeenergie und Temperatur, zwei Beziehungen gibt, vergleichbar mit den anderen Phänomenen der klassischen Physik.

Der Fall, dass die Energie bei einem Gas, das in einem Raum mit veränderlichem Volumen eingeschlossen ist, auch *Arbeit* sein kann, erscheint wie eine Zutat am Rande. Aus Gründen der Klarheit ist dieser Sonderfall, obwohl er größte zivilisatorische Bedeutung hat, getrennt zu betrachten.

Die erste Beziehung ist die kalorische Energiegleichung, die mehr oder weniger aus der Alltagserfahrung herrührt.

Weil sich die zweite Beziehung der Erfahrung entzieht, gibt es eine zweite Annahme: Energie tritt in der Thermodynamik analog zu elektrischer und mechanischer Energie auf. Der Text zeigt, dass dadurch auf die Existenz des Wärmeintegrals und der Entropie zu schließen ist.

Das Wärmeintegral schweißt Wärme, Entropie und Temperatur untrennbar zusammen. Der unbeeinflusste Zusammenhang zwischen Entropie und Temperatur ($T(S)$ Funktion) ist im allgemeinen eine e-Funktion. Darin zeigt sich deutlich die Besonderheit der Wärme als Energieform. Zusammen mit dem Satz von der Erhaltung der Energie und dem Nullten Hauptsatz, folgt daraus der Zweite Hauptsatz bis hin zum Lauf der Welt, der letztlich darin besteht, dass Wärme und Entropie in eine Umgebung mit konstanter tieferer Temperatur fließen (müssen).

Am Lauf der Welt ist Wärme direkt und indirekt beteiligt, denn von Sonnen- und Erdwärme sowie von der Wärme irdischer Kernreaktoren gehen alle energetischen Vorgänge aus. Mit *indirekt* ist gemeint, dass die Thermodynamik der Wärme auf ihrem Weg in die Umwelt gestattet, durch eine Kette von Energiewandlungen „Umwege“ zu gehen, bei denen es auch Haltepunkte gibt.

Eine solche Kette beginnt immer mit der Wandlung von Wärme in eine andere Energieform. Die große Besonderheit dieses Vorgangs ist, dass nur soviel Wärme gewandelt werden kann, wie für die beteiligte Entropie entbehrlich ist.

Alle energetischen Vorgänge müssen mit einem Teil der wandelbaren Energie „bezahlt“ werden, der zu Wärme und Entropie wird, noch bevor der Umweg beendet ist. Zivilisatorische Energiewandlungen geschehen durch physikalische Effekte in technischen Einrichtungen.

Die Wandlung von Wärme in mechanische Energie durch den Wärmemotor hat die menschliche Zivilisation sehr stark geprägt. Während die kontinuierliche Wandlung beim Elektromotor oder der Wasserturbine selbstverständlich ist, verlangt die Thermodynamik beim Wärmemotor dafür eine „Sonderzahlung“.