

Kapitel 4

ENERGIEUMWANDLUNG

LERNZIELE

- Umwandlung von Wärme in mechanische Energie ist nicht zu 100% möglich
 - Maximaler Wirkungsgrad der Energieumwandlung
 - Carnotscher Kreisprozess als optimaler, reversibler Prozess
 - Universale Bedeutung des maximalen Wirkungsgrads
 - Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik
 - Entropie als Maß dafür, ob Prozesse unmöglich, irreversibel oder reversibel sind.
-

INHALT

Umwandlung von Wärme in Arbeit

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik sagt aus, dass einem Körper Energie entweder als mechanische Arbeit oder als Wärme zugeführt bzw. entnommen werden kann. Am Beispiel der Reibung haben wir festgestellt, dass mechanische Arbeit zu 100% in Wärme umgewandelt werden kann. Nun stellt sich die Frage, ob auch eine Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit zu 100% möglich ist. Die Antwort auf diese Frage ist nein. Wärme kann nur zu einem bestimmten Prozentsatz, mit dem sogenannten Wirkungsgrad, wieder in mechanische Arbeit umgewandelt werden. Diese Tatsache ist von universeller Bedeutung. Es liegt nicht nur am Unvermögen einer bestimmten Maschine, sondern die vollständige Umwandlung ist grundsätzlich nicht möglich. Auch in biologischen Vorgängen der Natur ist eine Umwandlung mit einem höheren Wirkungsgrad undenkbar. Daher ist es hier von Interesse, einen Prozess zu betrachten, der genau diesen maximalen Wirkungsgrad liefert. Die Besonderheit dieses Prozesses ist, dass er reversibel ist. Dies bedeutet, dass er in beiden Richtungen ablaufen kann. Wir werden später sehen, wenn wir die Entropie eingeführt haben, dass wir mit ihr argumentieren können, warum der Carnotsche Kreisprozess den maximalen Wirkungsgrad hat.

Carnotscher Kreisprozess

Eine Wärmekraftmaschine, die mit dem Carnotschen Kreisprozess arbeitet, hat einen optimalen Wirkungsgrad zur Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit. Wärmekraftmaschinen wandeln einen Teil der Wärme, die einem Wärmebad entnommen

wird in mechanische Arbeit um. Von einem Kreisprozess spricht man, wenn sich die Maschine selbst nach dem Durchlaufen eines Umlaufs (Zyklus, Kreises) wieder in ihrem ursprünglichen Zustand befindet. Der Wirkungsgrad ist bei dem Carnotschen Kreisprozess optimal, weil der Prozess reversibel ist.

Die Maschine besteht aus einem Zylinder, der mit einem Arbeitsgas gefüllt ist, und einem Kolben. Beim Verschieben des Kolbens wird Arbeit verrichtet. Das Arbeitsgas kann entweder an ein warmes Wärmereservoir gekoppelt werden, um daraus Wärme zu entnehmen oder an ein kaltes Wärmereservoir gekoppelt werden, um daran Wärme abzugeben. Das Gas kann auch von beiden Wärmebädern entkoppelt werden. Als Arbeitsgas wird in der Regel ein ideales Gas betrachtet.

Der Kreisprozess besteht aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Prozessschritten. Bei dem Betrieb als Wärmekraftmaschine laufen folgende vier Schritte in Folge ab:

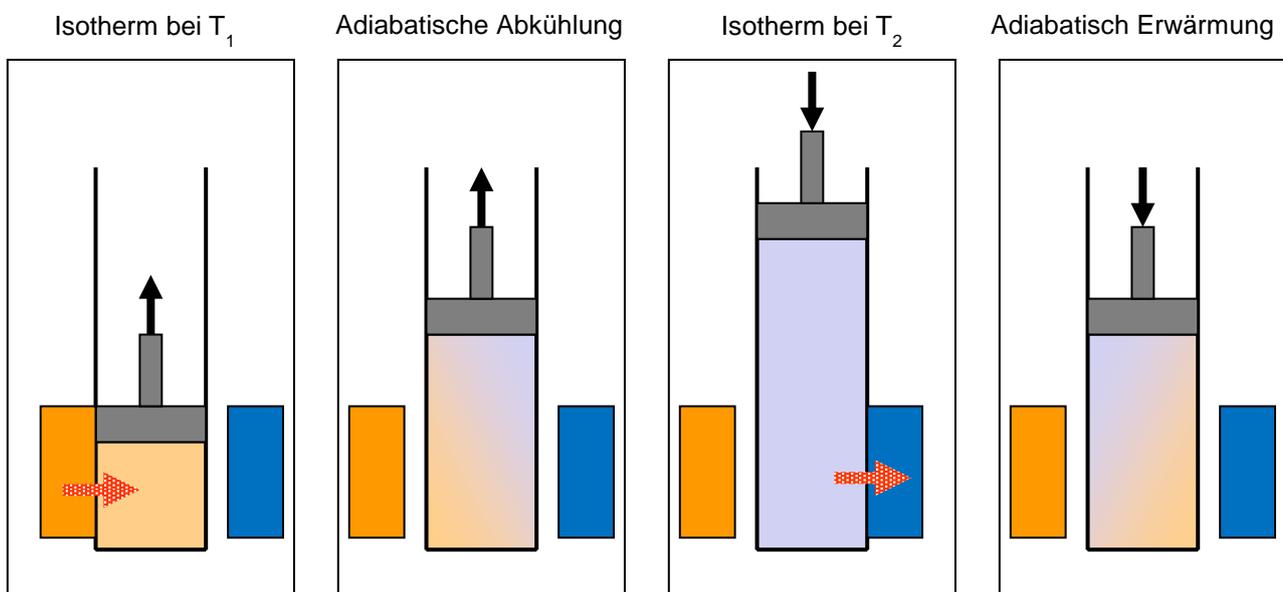


Abbildung Carnotscher Kreisprozess: Das orangefarbene Rechteck links symbolisiert das heiße Reservoir, das blaue Rechteck rechts das kalte Reservoir. Im Zylinder ist das Arbeitsgas, dessen Temperatur farblich symbolisiert ist. Bei der Verschiebung des Kolbens nach oben verrichtet das Gas Arbeit, bei der Verschiebung nach unten wird am Gas Arbeit verrichtet. An- und abkoppeln der Wärmebäder ist durch Berührung oder Abstand zum Zylinder symbolisiert.

- (1) Das Gas expandiert isotherm während es bei der Temperatur T_h im Kontakt mit dem heißen Wärmebad ist. Dabei nimmt es die Wärmemenge ΔQ_1 aus dem heißen Bad auf. Das Gas verrichtet die mechanische Arbeit $\Delta W_1 = \Delta Q_1$.
- (2) Das Gas wird vom Wärmebad entkoppelt und expandiert weiter adiabatisch wobei es sich auf die Temperatur T_k abkühlt. Dabei verrichtet es die mechanische Arbeit ΔW_2 .
- (3) Das Gas wird bei der Temperatur T_k isotherm komprimiert, während es im Kontakt mit einem kalten Wärmebad ist, an das es die Wärmemenge ΔQ_3 abgibt. Dabei wird die mechanische Arbeit $\Delta W_3 = \Delta Q_3$ am Gas verrichtet.

(4) Das Gas wird vom Wärmebad entkoppelt und adiabatisch weiter komprimiert, bis es wieder die Temperatur T_h hat. Dabei wird die mechanische Arbeit ΔW_4 am Gas verrichtet.

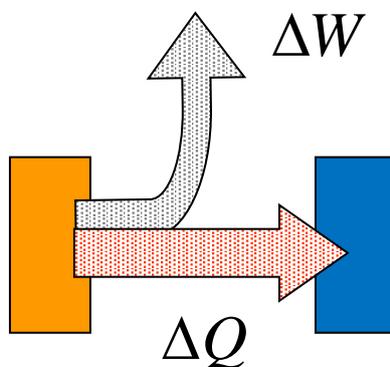
Video zum Ablauf des Carnotschen Kreisprozesses

Wirkungsgrad

Als Wirkungsgrad η bezeichnet man das Verhältnis aus der insgesamt erzeugten mechanischen Arbeit $\Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 - \Delta W_3 - \Delta W_4$ und der Wärme ΔQ_1 , die aus dem heißen Bad aufgenommen wurde. (Der Text wurde so formuliert, dass alle Größen positiv sind.) Der Wirkungsgrad hängt ausschließlich von den Temperaturen der beiden Bäder ab und ist immer kleiner als eins.

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{T_h - T_k}{T_h}$$

Daraus folgt, dass Wärme niemals vollständig in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann, ohne etwas anderes in der Welt zu verändern. Der Teil der Wärme, der nicht umgewandelt wurde, wird an das kalte Wärmebad abgeführt. Dieser Schritt ist unvermeidbar, da das Gas wieder komprimiert werden muss, um es in den Ausgangszustand des Kreisprozesses zurückzubringen. Für diese Komprimierung muss umso weniger Arbeit eingesetzt werden, je geringer die Temperatur ist, bei der sie erfolgt.



Die adiabatischen Prozessschritte sind erforderlich, um die Temperatur des Gases zu ändern. Dies adiabatisch zu tun, ist am günstigsten, weil dabei keine Wärme aufgenommen oder abgegeben wird und die bei der adiabatischen Expansion erzeugte mechanische Arbeit ΔW_2 in einem Schwungrad zwischengespeichert werden kann und für die adiabatische Kompression wieder eingesetzt werden kann $\Delta W_4 = \Delta W_2$.

Argumentation mit Unordnung

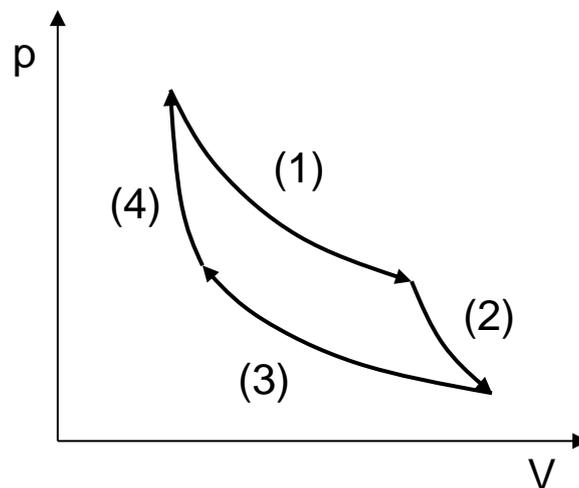
Ein anschauliches Argument für die Unmöglichkeit der Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit ist folgendes: Wärme stellt eine Energieform dar, die von großer Unordnung geprägt ist, das heißt, sie liegt als statistische Bewegung sehr viele Atome vor. Diese Unordnung werden wir später mit dem Begriff Entropie quantifizieren. Ist die

Unordnung groß, ist auch die Entropie groß. Mechanische Arbeit bzw. mechanische Energie ist dagegen sehr geordnet. Hier liegt die Energie in einer einzigen Bewegungsform oder Bewegungsrichtung vor. In der Natur ist es extrem unwahrscheinlich, dass ein System in einen Zustand höherer Ordnung übergeht. Wenn man an einer Stelle in der Natur die Unordnung verringern möchte, muss man mindestens an einer anderen Stelle die Unordnung vergrößern, so dass die gesamte Unordnung gleich bleibt oder sich sogar vergrößert (siehe zweiter Hauptsatz). Würde man die ungeordnete Bewegungsenergie der Atome (Wärme) vollständig in eine geordnete Bewegung sprich mechanische Arbeit umwandeln, hätte man dieses Grundprinzip verletzt.

Ein Teil der Wärme kann dennoch in mechanische Energie umgewandelt werden. Liegt Wärmeenergie bei hoher Temperatur vor, hat sie weniger Unordnung als die gleich Wärmeenergie, wenn sie bei niedrigerer Temperatur vorliegt. Daher kann man einen Teil der Wärme von einem heißen Reservoir in ein kaltes Reservoir transferieren und dabei genau so viel Unordnung dem kalten Reservoir zuführen wie man dem heißen Reservoir entnommen hat. Die Unordnung des Gesamtsystems bleibt also erhalten. Dadurch besteht nun die Möglichkeit den Rest der Wärme in mechanische Energie umzuwandeln, die keine Unordnung trägt.

p-V-Diagramm der Carnotmaschine

Oft wird der Carnotsche Kreisprozess im PV Diagramm dargestellt. Dabei wird der Druck als Funktion vom Volumen des Arbeitsgases aufgetragen.



Schritt (1) ist eine isotherme Zustandsänderung, die als Hyperbel im p-V-Diagramm verläuft. Diese Isotherme verläuft bei hoher Temperatur, wenn das Arbeitsgas im Kontakt mit dem heißen Reservoir ist und die entscheidende Wärme aus dem heißen Reservoir entnimmt. Der Prozessschritt (2) ist ein adiabatischer Schritt. Er verläuft im PV Diagramm steiler als eine Isotherme. Bei diesem Prozessschritt wird die Temperatur des Arbeitskreises reduziert auf den Wert des kalten Reservoirs. Nun wird das Arbeitsgas isotherm komprimiert (3) und wir sehen im p-V-Diagramm eine Isotherme, die weiter unten liegt. Der letzte Prozessschritt (4) ist wieder adiabatisch und erscheint steiler im PV Diagramm. Damit schließt sich der Kreisprozess. Bei jedem Schritt wird Arbeit verrichtet, die im p-V-Diagramm grafisch als die Fläche

unter der Kurve interpretiert werden kann. Insgesamt ist bei dem Durchlaufen des Kreisprozesses die von den vier Kurven umschlossene Fläche als mechanische Arbeit ΔW erzeugt worden.

Zweiter Hauptsatz

Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik macht Aussagen darüber, in welcher Richtung (auf der Zeitachse) Prozesse ablaufen können. In der Thermodynamik gibt es irreversible Prozesse, das sind Prozesse deren Ablauf in einer Richtung beobachtet wird, in umgekehrter Richtung aber nicht (z.B. „Wasser fließt den Berg hinunter, aber nicht den Berg hinauf.“ oder „Ein Körper kühlt sich im Laufe der Zeit auf Umgebungstemperatur ab, er heizt sich aber nicht von alleine auf.“). Die Entropie kann als physikalische Größe herangezogen werden, um festzustellen, in welcher Richtung Prozesse ablaufen können. Irreversible Prozesse können nur in einer Richtung, reversible Prozesse in beiden Richtungen ablaufen.

Es gibt viele mögliche Formulierungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre. Besonders kurz sind die Formulierungen von Max Planck:

Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt, als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.¹

Eine solche Maschine wird auch „Perpetuum Mobile zweiter Art“ genannt und der zweite Hauptsatz verkürzt als *Unmöglichkeit eines Perpetuum Mobile zweiter Art* formuliert.

Der Entropiewert eines jeden Prozesses ist positiv oder gleich Null. Im ersten Fall ist der Prozess irreversibel, im zweiten reversibel.²

Weitere Aussagen dazu von von R Clausius³ und W Thompson (Lord Kelvin)⁴ lauten:

Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Änderung eintritt.

When heat is created by any unreversible process (such as friction), there is a dissipation of mechanical energy, and a full restoration of it to its primitive condition is impossible.

When heat is diffused by conduction, there is a dissipation of mechanical energy, and perfect restoration is impossible.

Entropie

Die Natur hat keine Ziele. Sie entwickelt sich (zufällig) in Richtung besonders wahrscheinlicher Zustände. So ist es viel wahrscheinlicher, dass sich Energie auf viele verschiedene Bewegungen (Freiheitsgrade) verteilt als in einer Bewegung (einem Freiheitsgrad) konzentriert. Mechanische Bewegungen makroskopischer Körper sind einzelne Freiheitsgrade. Körper, die

¹ Max Planck, Vorlesungen über Thermodynamik. Leipzig 1897, S. 80

² Max Planck, Dissertation, München 1879, Seite 37. Planck spricht im Original von „natürlichen“=irreversiblen und „neutralen“=reversiblen Prozessen.

³ R. Clausius: Poggendorffs Annalen 93, 481 (1854)

⁴ W. Thompson, On the universal tendency in Nature to the dissipation of mechanical energy, 1852

aus vielen Atomen bestehen, haben viele innere Freiheitsgrade (im Festkörper z.B. sechs pro Atom). Während der Stein fällt, ist die Energie in einem Freiheitsgrad, beim Aufschlag wird die Energie erhalten, verteilt sich aber auf ca. 10^{22} Freiheitsgrade (Schwingung der Atome im Stein). Diese Verteilung ist viel wahrscheinlicher. Daher bleibt der Stein liegen und wird nie wieder nach oben springen, obwohl ausreichend Energie zur Verfügung stünde.

Definition der Entropie über Wahrscheinlichkeiten

Ein Makrozustand eines thermodynamischen Systems ist ein Zustand der durch Zustandsvariablen Druck, Volumen, Temperatur, innere Energie, usw. eindeutig beschrieben ist. Dieser Zustand kann aber durch viele Mikrozustände realisiert werden. Ein Mikrozustand enthält Informationen über die genaue Realisierung auf atomarer Skala. In dem obigen Beispiel hieße das z.B. wie sich die Energie auf die einzelnen durchnummerierten Atome verteilt. Alle Mikrozustände werden zufällig und im Laufe der Zeit gleich wahrscheinlich eingenommen. Makrozustände dagegen werden durch unterschiedlich viele Mikrozustände realisiert. Makrozustände die viele Mikrozustände haben, werden häufiger eingenommen als solche mit weniger Mikrozuständen.

Die Entropie wird wie folgt definiert: Sei Ω die Anzahl der Mikrozustände die zu einem Makrozustand gehören, dann ist die Entropie S des Makrozustands

$$S = k_B \ln \Omega$$

Wegen der Eigenschaften des Logarithmus ist die Entropie eine mengenartige (extensive) Größe. So addieren sich die Entropien von Teilsystemen, wenn man sie zu einem Gesamtsystem zusammenfasst.

Klassische Definition der Entropie

Neben der o.g. Definition gibt es eine äquivalente Definition der Entropie über reversible thermodynamische Prozesse:

Führt man einem thermodynamischen System mit einem reversiblen Prozess bei der Temperatur T die Wärme δQ zu, dann erhöht sich dessen Entropie um

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

Für irreversible Prozesse müssen reversible Ersatzprozesse gesucht werden, um die dabei erfolgte Zustandsänderung zu beschreiben. Nur dann kann die Entropieänderung bei einem irreversiblen Prozess mit der o.g. Definition korrekt berechnet werden.

Eigenschaften der Entropie

Die Entropie ist eine Zustandsgröße. Unabhängig davon, wie ein System einen bestimmten Zustand erreicht hat, hat es in diesem Zustand immer die gleiche Entropie. Entropie als mengenartige Größe wird dem Zustand zugeordnet.

Wenn sich bei einem Prozess die Entropie des Gesamtsystems vergrößert, dann ist dies ein irreversibler Prozess. Das System hat sich zu einem wahrscheinlicheren Zustand hin entwickelt und die Rückentwicklung wäre extrem unwahrscheinlich.

Bleibt die Entropie bei einem Prozess gleich, dann ist der Prozess reversibel er kann in beiden Richtungen durchlaufen werden.

Prozesse bei denen sich die Entropie des Gesamtsystems verkleinern würde, sind nicht möglich.

Entropiebilanz der Carnotmaschine

Alle vier Prozessschritte der Wärmekraftmaschine sind reversible Prozesse. Daher ist der gesamte Prozess reversibel und die Entropie des Gesamtsystems bleibt konstant. Aus dem heißen Bad wird die Entropie $\Delta S = \Delta Q_1/T_h$ entnommen. Bei einer Erzeugung von mechanischer Arbeit wird keine Entropie abgegeben. Daher muss die gesamte Entropie zusammen mit der Wärme ΔQ_3 an das kalte Bad abgegeben werden. Es folgt $\Delta S = \Delta Q_1/T_h = \Delta Q_3/T_k$. Die Notwendigkeit zur Abgabe der Entropie kann auch als Argument dafür dienen, dass ein Teil der Wärme an ein kaltes Wärmebad abgegeben werden muss.

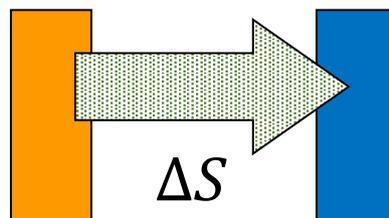


Abbildung Entropie-Übertrag beim Carnotscher Kreisprozess: Die Entropie, die dem heißen Bad zusammen mit der Wärme entnommen wurde, wird vollständig an das kalte Bad übertragen. Mit der erzeugten Arbeit ist keine Entropie verbunden. Daher muss die Entropie zusammen mit einem Teil der Wärme an das kalte Bad abgegeben werden.

Molekulare Motoren in der Biologie

Auf molekularem Maßstab kann man in vielen Fällen nicht mehr von thermodynamischen Systemen sprechen, da die Systeme zu klein sind und die beiden Hauptsätze der Thermodynamik nur im zeitlichen Mittel erfüllt sind.

Molekulare Motoren wandeln chemische Energie direkt in mechanische Energie um. Im Gegensatz dazu wird bei normalen Motoren und Kraftwerken chemische Energie (Benzin, Kohle) verbrannt, um Wärme zu erzeugen, aus der anschließend maximal mit dem Carnotschen Wirkungsgrad mechanische Arbeit erzeugt werden kann. Für den Betrieb normaler Maschinen und Kraftwerke ist eine Temperaturdifferenz erforderlich (beim Kraftwerk z.B. heißer Wasserdampf / Kühlturm). Molekulare Motoren sind eingebettet in eine Umgebung auf konstanter Temperatur z.B. im Innern eines Muskels und können nicht mit Temperaturdifferenzen arbeiten. Sie arbeiten in der Regel in einem Ungleichgewicht chemischer Potenziale von Molekülen wie ATP und ADP.

Bei molekularen Motoren findet keine Umwandlung von chemischer Energie in Wärme statt, sondern die chemische Energie wird im molekularen Motor direkt eingesetzt. Grundsätzlich

ist daher eine Umwandlung der chemischen Energie in mechanische Arbeit zu 100% möglich.⁵ Experimente an F_1 -ATPase zeigen z.B., dass ein Wirkungsgrad nahe 100% auch im Experiment beobachtet wird.⁶

Videos zu Molekularen Motoren:

<https://www.youtube.com/watch?v=9RUHJhskW00>

<https://www.youtube.com/watch?v=IVwKiWSu8XE>

<https://www.youtube.com/watch?v=FRtqfpO8THU>

FRAGEN

- Was ist der Unterschied zwischen Arbeit und Wärme?
- Kann man mechanische Arbeit zu 100% in Wärme umwandeln?
- Kann man die aus einem heißen Wärmebad entnommene Wärme zu 100% in mechanische Arbeit umwandeln, ohne etwas anderes in der Welt zu verändern?
- Geben Sie den optimalen Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine an, die zwischen zwei Wärmebädern bei den Temperaturen T_1 und T_2 arbeitet.
- Wie nennt man die Wärmekraftmaschine mit dem höchstmöglichen Wirkungsgrad?
- Geben Sie die vier Prozessschritte an, die eine Carnot Maschine bei einem Umlauf durchläuft.
- Geben Sie an, in welchem Schritt Wärme aufgenommen wird und in welchem Schritt Wärme abgegeben wird.
- Geben Sie an, in welchen Schritten das Gas Arbeit verrichtet und in welchen Schritten Arbeit am Gas verrichtet wird.
- Geben Sie eine anschauliche Erklärung, warum das Gas mehr Arbeit verrichtet als bei den anderen Schritten am Gas verrichtet werden muss, sodass in der Bilanz die Maschine bei einem Umlauf Arbeit verrichtet.
- Geben Sie eine Begründung, warum die Abgabe von Wärme an das kalte Reservoir nicht vermieden werden kann.
- Geben Sie an, aus welchem Verhältnis man den Wirkungsgrad berechnet. Ist die Carnot-Maschine reversibel?
- Zeichnen Sie das p-V-Diagramm des Carnotschen Kreisprozesses.

⁵ A. Parmeggiani et al. Phys. Rev. E, 60 (1999) 2127,

[T. Schmiedl and U. Seifert, Efficiency of molecular motors at maximum power, EPL 83 \(2008\) 30005](#)

⁶ Ryohei Yasuda, et al., *F₁-ATPase Is a Highly Efficient Molecular Motor that Rotates with Discrete 120° Steps*, Cell, Vol. 93, 1117–1124, 1998

- Nennen sie mindestens eine Formulierung für den zweiten Hauptsatz.
- Geben Sie die klassische Definition der Entropie an.
- Warum gibt es wahrscheinlichere Makrozustände als andere Makrozustände?
- Was ist der Unterschied zwischen einem Makrozustände und einem Mikrozustand?
- Geben Sie die Definition der Entropie über die Anzahl der Mikrozustände, die zu einem Makrozustand gehören, an.
- Ist die Entropie eine intensive oder extensive (mengenartige) Größe?
- Geben Sie an, wie sich die Entropie bei reversiblen und irreversiblen Prozessen ändert.
- Sind Prozesse möglich, bei denen sich die Entropie verringert?
- Sind Prozesse möglich, bei denen sich die Entropie vergrößert?
- Wenn ein System die Entropie S_1 hat und ein anderes System die Entropie S_2 wie groß ist dann die Entropie des Gesamtsystems, das aus beiden Teilsystemen besteht?
- Beschreiben sie die Entropiebilanz bei dem Carnotschen Kreisprozess
- Erläutern Sie, warum genau so viel Entropie an das kalte Reservoir abgegeben wird, wie aus dem heißen Reservoir aufgenommen wird.
- Warum kann an das kalte Reservoir genauso viel Entropie abgegeben werden wie aufgenommen wurde, obwohl weniger Wärme abgegeben wird als aufgenommen wurde?
- Wie würde sich die Entropie im Gesamtsystem verändern, wenn eine Maschine darin Wärme zu 100% in mechanische Arbeit umwandeln könnte?
- Arbeiten molekulare Motoren als Wärmekraftmaschinen?
- Welchen Wirkungsgrad können molekulare Motoren erreichen, die chemische Energie direkt in mechanische Energie umwandeln?