

## B Einführung in die Thermodynamik

*Begriffe erst ordnen das Leben (J. Anouilh)*

### B.1 Thermodynamische Grundbegriffe

<b>System:</b>	durch physikalische oder gedachte Ränder (Wände) von der Umgebung abgegrenzter <b>Teil der Welt</b> .
<b>Thermodynamisches System:</b>	<b>makroskopisches</b> , d.h. aus <b>vielen</b> Teilchen (Molekülen) aufgebautes System, dessen Verhalten von der <b>Temperatur</b> bzw. von <b>Wärmeaustauschvorgängen</b> beeinflusst wird.  Gegensatz: <b>konservatives System</b> , z.B. System aus Massen, die ausschließlich durch temperaturunabhängige Feldkräfte (z.B. Gravitation, elektrostatische Kräfte im Vakuum) miteinander wechselwirken.
<b><u>Gegenstand der Thermodynamik</u></b>	<b>Gleichgewichtszustände</b> <sup>1</sup> thermodynamischer Systeme und <b>Übergänge</b> zwischen diesen.  <u>Die Schwerpunkte des Systems und aller makroskopischen Teilsysteme werden in der vorliegenden Darstellung als ruhend angenommen</u> , zumindest wird die kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung als vernachlässigbar klein betrachtet <sup>2</sup> .
<b>Randbedingungen:</b>	<b>regeln Austausch</b> von Wärme, Arbeit und Materie <b>zwischen System und Umgebung</b> .  System kann bezüglich Wärme-, Arbeits- und Materieaustausch offen oder geschlossen (isoliert) sein. <b>Offen</b> bedeutet: Austausch möglich, <b>geschlossen</b> : Austausch nicht möglich.  Ein total isoliertes System wird auch als <b>abgeschlossen</b> , ein wärmemäßig geschlossenes System als <b>adiabatisch isoliert</b> bezeichnet. Von einem offenen System spricht man vor allem im Sinn eines <b>materiell offenen</b> Systems.
<b>Zustand:</b>	<b>momentane makroskopische Beschaffenheit</b> des Systems.  Eine vollständige Beschreibung des momentanen Zustands liegt vor, wenn damit bei Kenntnis der Randbedingungen die <b>Vorhersage</b> (Berechnung) zukünftiger Zustände des Systems möglich ist.  Man kann die Vollständigkeit der Beschreibung des momentanen Zustands also daran erkennen, dass eine Berücksichtigung der Vergangenheit im Hinblick auf das zukünftige makroskopische Verhalten des Systems keine zusätzliche Information liefert.

<sup>1</sup> Da sich die Thermodynamik an *Gleichgewichtszuständen* (also einer speziellen Klasse *stationärer* Zustände) orientiert, ist der Gebrauch des Begriffes *Dynamik* im Namen des Gebietes problematisch. Der Gebrauch rührt daher, dass thermodynamische Gleichgewichtszustände infolge der (auch im Gleichgewicht vorhandenen) thermischen Bewegung ein dynamisches Element enthalten. Es ist in der Vergangenheit verschiedentlich versucht worden, anstelle des Ausdrucks Thermodynamik den adäquateren Ausdruck *Thermostatik* einzubürgern. Diese Bezeichnungsweise hat sich aber nicht durchsetzen können.

Die auf die Thermodynamik aufsetzende systematische Behandlung der *Dynamik* makroskopischer Prozesse wird als *irreversible Thermodynamik* bezeichnet.

<sup>2</sup> Diese Annahmen sind im Rahmen der chemischen Thermodynamik allgemein üblich.

<b>Zustandsgröße (ZG):</b> <b>extensive ZG</b>  <b>intensive ZG</b>	Größe, die <b>nur</b> vom Zustand des Systems abhängt. hängt vom <b>Umfang</b> des Systems ab, z.B. Masse, Volumen, Energie des Systems. <b>lokal</b> definiert, z.B. Druck, Temperatur, Dichte.
<b>Zustandsvariable:</b>	als veränderlich angenommene Zustandsgröße.
<b>Prozess:</b>	Zustandsänderung, betrachtet als Funktion der Zeit.
<b>Phase:</b>	<b>homogenes</b> Teilsystem; <sup>3</sup> oft auch nur: in der Nähe eines homogenen Zustands befindliches Teilsystem. Z.B. Gasphase, flüssige Phase, feste Phase.
<b>Stationärer Zustand:</b>	Endzustand, den ein System <b>im interessierenden Zeitmaßstab</b> bei zeitlich konstanten Randbedingungen (konstanten Triebkräften) erreicht. Im stationären Zustand sind die Werte aller Zustandsvariablen und aller <b>Nettoflüsse</b> (von Energie, Materie, Impuls usw.) zeitlich <b>konstant</b> .
<b>Gleichgewichtszustand:</b>	Stationärer Zustand eines Systems, bei dem alle <b>Nettoflüsse</b> (zu ihnen zählen auch die Nettoreaktionsgeschwindigkeiten) <b>Null</b> sind. Entsprechend sind im Gleichgewicht auch alle (Netto-) Triebkräfte Null. Ein Gleichgewichtszustand heißt ( <b>thermodynamisch</b> oder <b>absolut</b> ) <b>stabil</b> , wenn er unter dem Einfluss thermischer Störungen auf Dauer beständig ist, er heißt <b>metastabil</b> , wenn er unter dem Einfluss dieser Störungen nur vorübergehend beständig ist, er heißt <b>instabil</b> , wenn er unter dem Einfluss der Störungen ohne Zeitverzug verlassen wird. <sup>4</sup> Meist wird beim Gebrauch des Begriffes Gleichgewicht <i>unterstellt</i> , dass der Zustand thermodynamisch stabil ist.
<b>reversibler oder umkehrbarer Prozess:</b>	Prozess, der <b>spurlos</b> umgekehrt werden kann. Spurlos bedeutet, dass durch die Umkehrung des Prozesses nicht nur das System, sondern auch die <b>Umgebung in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt</b> wird <sup>5</sup> . Ein reversibler Prozess liegt bei den von uns betrachteten Systemen vor (s.o.: Gegenstand der Thermodynamik), wenn das System im Verlauf des Prozesses sowohl intern als auch mit der Umgebung praktisch stets im Gleichgewicht ist. Dann kann die <i>Richtung</i> des Prozesses jederzeit durch <i>kleinste</i> Änderungen der Umgebungsbedingungen <i>umgekehrt</i> werden (daher der Name "reversibel"). Entsprechend sind die ( <i>Netto</i> -) <i>Triebkräfte</i> stets verschwindend klein. Der reversible Prozess ist somit bei den von uns betrachteten Systemen <sup>6</sup> als <b>Idealisierung</b> eines (infolge kleinster Triebkräfte) sehr <b>langsam</b> ablaufenden Prozesses zu verstehen (vergl. folgendes Beispiel).

<sup>3</sup> Im *homogenen* Teilsystem haben die intensiven Zustandsgrößen überall den gleichen Wert.

<sup>4</sup> Die Begriffe *stabil* und *instabil* sind vom mechanischen Gleichgewicht her bekannt.

<sup>5</sup> Umkehrung eines Prozess bedeutet, dass das System in den Anfangszustand zurückversetzt wird. Eine solche Umkehrung ist immer möglich. Das Besondere beim reversiblen Prozess ist, dass neben dem Anfangszustand des Systems auch der Anfangszustand der Umgebung wiederhergestellt werden kann.

<sup>6</sup> Die Bewegungen makroskopischer mechanischer Systeme (die wir aus unseren Betrachtungen ausgeschlossen haben) sind - unabhängig von der Geschwindigkeit der beteiligten Massen - reversibel, sofern sie reibungsfrei verlaufen (z.B. Planetenbewegungen). Die Umkehrung dieser Bewegungen bedeutet, dass die Geschwindigkeiten *aller* beteiligten Massen zu gegebener Zeit umgekehrt werden (was mit Hilfe elastischer Stöße prinzipiell spurlos geschehen kann).

<b>irreversibler oder nicht umkehrbarer Prozess:</b>	Prozess, der im Gegensatz zum reversiblen Prozess <i>nicht</i> umgekehrt werden kann, ohne dass in der Umgebung Veränderungen zurückbleiben. Streng genommen ist jeder reale Prozess irreversibel (siehe reversibler Prozess). <i>Beachten:</i> reversibel und irreversibel haben in der Thermodynamik (leider) eine andere Bedeutung als in der Reaktionskinetik. Auch eine reversible Reaktion ist in ihrem dynamischen Ablauf aus thermodynamischer Sicht ein irreversibler Prozess.
<b>Temperatur:</b>	eine <b>intensive</b> Zustandsgröße, <b>Maß für die mittlere thermische Bewegungsenergie</b> der Teilchen, nimmt mit dieser zu. Wenn das System keine adiabatisch isolierenden Zwischenwände enthält, ist die Temperatur im Gleichgewicht an jedem Punkt des Systems gleich. Dieser Sachverhalt wird auch als <b>Nullter Hauptsatz</b> der Thermodynamik bezeichnet.
<b>isotrop:</b>	eine intensive Zustandsgröße heißt isotrop, wenn ihr Wert von der Raumrichtung unabhängig ist. Das System ist isotrop, wenn alle Zustandsgrößen des Systems isotrop sind.
<b>isotherm, isobar:</b>	von konstanter Temperatur bzw. konstantem Druck (kann räumlich und/oder zeitlich gemeint sein).

### **Beispiel für irreversiblen/reversiblen Prozess: Absenken eines Gewichtes G**

Der Begriff des reversiblen Prozesses ist für die gesamte Thermodynamik von elementarer Bedeutung. Hier soll über ein einfaches Beispiel an diesen (gewöhnungsbedürftigen) Begriff herangeführt werden.

Als *System* betrachten wir ein Gewicht  $G$ , das sich im Schwerfeld befindet. Die *Zustandsänderung* bestehe im Absenken des Gewichtes von der Höhe  $h_1$  auf die Höhe  $h_2$ . Diese Zustandsänderung wird im Folgenden zuerst als *irreversibler Prozess*, dann als *reversibler Prozess* behandelt.

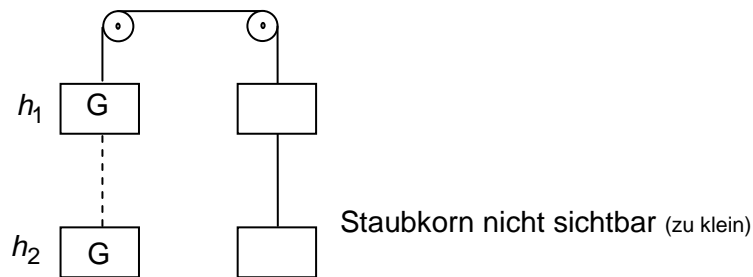
#### **Irreversibler Prozess:**

Das Gewicht wird einfach fallen gelassen. Beim Aufprall in der Höhe  $h_2$  (wo man sich den Boden vorstellen kann) wird die aus der Abnahme der potentiellen Energie gespeiste kinetische Energie<sup>7</sup> durch einen plastischen Stoß (innere Reibung!) in Wärme umgewandelt. Um den Ausgangszustand wiederherzustellen, muss das Gewicht, z.B. mit Hilfe einer batteriebetriebenen Hebevorrichtung (die, weil nicht zum System gerechnet, der Umgebung angehört), wieder angehoben werden. Dabei muss die Batterie Arbeit leisten, womit sich ihr Ladungszustand ändert. Das Gewicht kann also nicht wieder angehoben werden, ohne dass in der Umgebung eine Veränderung gegenüber dem ursprünglichen Zustand zurückbleibt.

#### **Reversibler Prozess:**

Das Gewicht wird über ein Seil und eine reibungsfrei laufende Rolle mit einem gleich großen Gegengewicht verbunden. Seil, Rolle, Gegengewicht und das im Folgenden verwendete Staubkorn zählen zur Umgebung. Das Gewicht befindet sich anfangs auf der Höhe  $h_1$ , das Gegengewicht tiefer auf der Höhe  $h_2$ . Um das Gewicht  $G$  abzusenken, wird es mit einem Staubkorn beaufschlagt. Dies sei der Beginn des Prozesses. Durch das Staubkorn belastet, bewegt sich das Gewicht langsam nach unten. Der Prozess wird beendet, indem die Bewegung des Gewichtes in der Höhe  $h_2$  gestoppt wird. Prozessbegleitend ist das Gegengewicht über die Rolle von  $h_2$  nach  $h_1$  angehoben worden.

<sup>7</sup> die hier ausnahmsweise nicht vernachlässigbar klein ist,



Man kann das Absenken des Gewichtes wieder rückgängig machen, indem man das Staubkorn vom Gewicht auf das Gegengewicht umsetzt. Dazu muss das Staubkorn von der Höhe  $h_2$  auf die Höhe  $h_1$  angehoben werden, was wieder mit der (ihrerseits verlustfrei arbeitenden) batteriegetriebenen Hebevorrichtung geschehen soll. Wegen des geringen Gewichtes des Staubkorns ist dafür nur ein sehr geringer Arbeitsaufwand erforderlich. Nach Auflegen des Staubkorns auf das Gegengewicht kehren Gewicht und Gegengewicht (samt Stäubchen) in ihre ursprünglich Position zurück, also  $G$  nach  $h_1$ , Gegengewicht nach  $h_2$ . Um auch den Anfangszustand der Umgebung weitestgehend wiederherzustellen, wird das Staubkorn noch einmal mit Hilfe der batteriegetriebenen Hebevorrichtung von  $h_2$  auf  $h_1$  angehoben und auf das Gewicht gelegt. Die einzige Spur, die somit als Folge des Prozesses und seiner Umkehrung in der Umgebung zurückbleibt, besteht in der geringfügigen Entladung der Batterie durch das zweimalige Anheben des Staubkorns. In der Grenze eines unendlich leichten Staubkorns wird die von der Batterie gelieferte Arbeit Null. Dann bleibt in der Umgebung keine Spur des Prozesses mehr zurück. Damit stellt das Absenken des Gewichtes mit Hilfe des unendlich leichten Staubkorns einen reversiblen Prozess dar.

Der entscheidende Unterschied zum zuvor diskutierten irreversiblen Vorgang besteht darin, dass die frei werdende potentielle Energie von  $G$  beim irreversiblen Prozess durch den Aufprall als *Wärme* "verpufft", während sie jetzt als potentielle Energie des Gegengewichtes in der Umgebung gespeichert wird<sup>8</sup>. Damit steht diese Energie für die Rückführung des Systems in den Ausgangszustand zur Verfügung.

In der Grenze des reversiblen Prozesses geschieht das Absenken wegen der verschwindend kleinen Gewichtsunterschiede unendlich langsam. Man beachte hierbei, dass die Langsamkeit nur eine Begleiterscheinung des hier betrachteten reversiblen Prozesses ist, diesen für sich genommen jedoch nicht garantiert<sup>9</sup>. Man könnte das Gewicht z.B. in einer sehr zähen Flüssigkeit "fallen" lassen. Dann wäre die Bewegung auch sehr langsam, es wäre jedoch nicht möglich, die Bewegungsrichtung durch kleinste Änderung der Kräfte umzukehren. Bei den von uns betrachteten Systemen ist eine derartige momentane Umkehrbarkeit der Bewegung aber das entscheidende Merkmal des reversiblen Prozesses. Sie ist Voraussetzung dafür, dass die gesamte Arbeitsfähigkeit des Systems für die Umkehrung des Prozesses in der Umgebung gespeichert werden kann und nicht in Form von Wärme "verloren geht". Tatsächlich wird die frei werdende potentielle Energie beim "Fall" im zähen Medium durch Reibung mit der Flüssigkeit genauso vollständig in Wärme umgewandelt (Reibungswärme) wie beim freien Fall<sup>10</sup>, wo diese Umwandlung jedoch erst beim plastischen Aufprall durch innere Reibung der sich verformenden Körper vor sich geht.

<sup>8</sup> Wir werden später noch sehen, dass – bei gegebenem Anfangs- und Endzustand - ein reversibler Prozess (unter der Voraussetzung konstanter Temperatur) generell dadurch gekennzeichnet ist, dass er mehr Arbeit an die Umgebung abgibt als ein irreversibler Prozess.

<sup>9</sup> so wenig wie die Langsamkeit i.A. eine notwendige Bedingung für einen reversiblen Prozess darstellt; s.Fußnote 5.

<sup>10</sup> Die Arbeitsfähigkeit der Energieform Wärme wird in späteren Kapiteln ausführlich behandelt.