

Chemische Thermodynamik

Kapitel 6: Entropie

29. Oktober 2019

Gliederung

- 1 Irreversible Prozesse und Entropie für das ideale Gas
 - Abbildung im Zustandsraum
 - Adiabatische Erreichbarkeit: welche Prozesse sind möglich?
 - Die Entropiefunktion
- 2 Änderung der Entropie
 - Thermodynamische Prozesse
 - Umkehrung irreversibler Prozesse
- 3 Der dritte Hauptsatz
- 4 Interpretation
 - Entropiezunahme als Umverteilung der Energie
 - Reale Prozesse
 - Die drei Bedeutungen des Entropieprinzips

Marcus Elstner
Institut für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie
Wintersemester 2018/2019

Vorlesung Physikalische Chemie I(A)

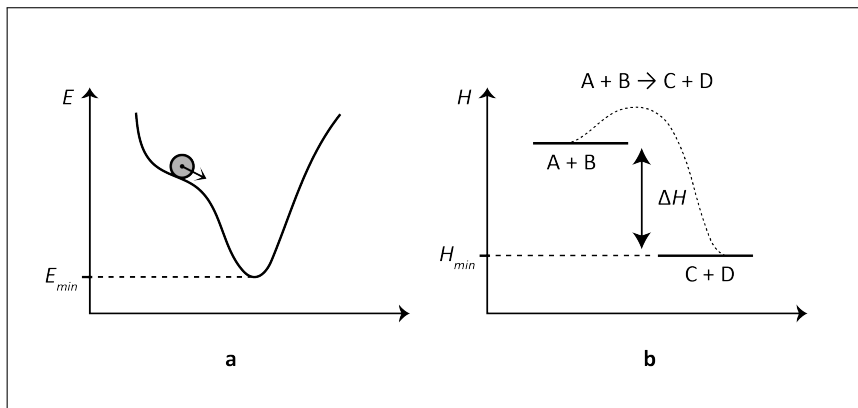


Abbildung: (a) Kugel in einem Potenzial (b) Enthalpiedifferenz und Barriere einer chemischen Reaktion

Etwas fehlt

Bestimmte physikalische Vorgänge, die nach dem ersten Hauptsatz erlaubt sind, finden trotzdem nicht statt. Dies hat drei Aspekte, die bei der Anwendung der Thermodynamik wichtig werden.

Irreversible Prozesse:

In Kap. 3 haben wir zwei Prozesse beschrieben, die nur in eine Richtung laufen, die isochore Erwärmung und der Überströmversuch. Beide umgekehrten Prozesse wären nach dem ersten Hauptsatz erlaubt, das Gas könnte sich abkühlen und das Gewicht heben, das Gas könnte sich von alleine wieder komprimieren, beide Umkehrprozesse sind energieneutral, warum passiert das dann nicht?

Unmögliche Keisprozesse:

In Kap. 4 haben wir eine (Super-)Maschine vorgestellt die nichts anderes macht, als Wärme aus einem Reservoir in Arbeit umzuwandeln. Dies nennt man ein **Perpetuum mobile zweiter Art**. Nach dem 1. Hauptsatz wäre beispielsweise Folgendes erlaubt: ein Schiffsmotor, der dem Ozean Wärme entzieht und in Arbeit umwandelt. Energie wird damit zwar nicht aus dem Nichts erzeugt, aber der Umgebung entzogen. Warum geht das nicht?

Zustände, die ihre Energie nicht wieder herausgeben:

Mit den unmöglichen Prozessen verbunden ist, dass man bei bestimmten Zuständen offensichtlich die in dem System steckende Energie nicht so ohne Weiteres wieder herausbekommt. Man kann natürlich einen warmen Körper als wärmeres Temperaturreervoir in einem Carnot-Prozess verwenden. Aber auch da bekommt man nicht alle Energie heraus, es muss immer Abwärme an ein kälteres Reservoir abgeführt werden. Warum steckt Energie in einem System fest?

Es muss also eine weitere Gesetzmäßigkeit geben die angibt, welche Prozesse möglich sind und welche nicht. Diese ist als **2. Hauptsatz der Thermodynamik** bekannt. In den obigen Beispielen geht es zum einen um die Unmöglichkeit bestimmter thermodynamischer **Prozesse** (Zustandsänderungen), zum anderen um die Energieumsetzung in **Kreisprozessen**. Entsprechend gibt es zwei Formulierungen des 2. Hauptsatzes, die diese Erfahrungstatsachen zusammenfassen:

- **Clausius'scher Grundsatz:** Es gibt keine Zustandsänderung, deren einziges Ergebnis die Übertragung von Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Körper ist.
- **Kelvin & Planck:** Es ist nicht möglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die nichts anderes macht als Arbeit zu verrichten und dabei ein Wärmereservoir abzukühlen.

Wie bringt man etwas auf einen Begriff?

Wir wollen im Folgenden die beiden irreversiblen Prozesse in Abb. 2 als Musterprozesse verwenden,

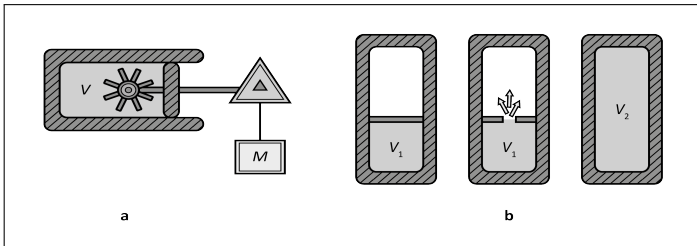


Abbildung: Irreversible Prozesse, (a) isochores Erwärmen und (b) Überströmversuch.

anhand derer wir die grundlegenden Ideen entwickeln werden.

Dabei gehen wir wie folgt vor:

- Wir betrachten zunächst alle Zustände im Zustandsdiagramm, die in Bezug auf die 'Irreversibilität identisch sind'. Dies sind die Zustände, die sich durch reversible Prozesse verbinden lassen, d.h. alle Zustände auf einer Adiabaten.
- Offensichtlich sind dann Zustände auf verschiedenen Adiabaten nur durch irreversible Prozesse zu verbinden.
- Um dies zu quantifizieren, sucht man nach einer **Zustandsfunktion**, die für irreversible Prozesse zunimmt, für reversible aber nicht.

Nun wollen wir das Ganze im thermodynamischen Zustandsraum betrachten. Wir stellen die bisher diskutierten quasistatischen Prozesse daher zunächst für das ideale Gas in einem p - V oder T - V Diagramm dar.

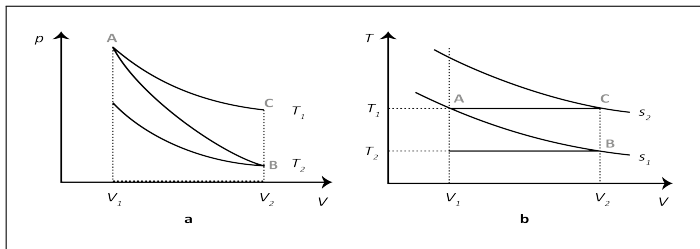


Abbildung: Isotherme (A-C) und adiabatische (A-B) Expansion in einem (a) p - V und (b) T - V -Diagramm.

Dazu betrachten wir einen adiabatisch isolierten Zylinder mit reversiblen Arbeitsspeicher. Bisher haben wir drei zentrale Prozesse betrachtet:

Reversible adiabatische Volumenänderung

mit deren Hilfe die innere Energie eingeführt wurde. Diese wird durch die Adiabatengleichungen beschrieben, dargestellt durch die Kurve A-B:

$$TV^{\kappa-1} = s = e^{S/c_V}, \quad pV^{\kappa} = a = s \cdot nR.$$

Diese beiden Gleichungen hatten wir in Kapitel 4 aus der Funktion

$$S = c_V \ln(TV^{\kappa-1}) \quad (1)$$

abgeleitet, welche wir im Folgenden zur Beschreibung der Prozesse verwenden wollen. S bleibt entlang der Adiabaten konstant, nimmt aber für verschiedene Adiabaten unterschiedliche Werte $S_1, S_2, \dots$ an.

Irreversible isochore Erwärmung (B-C) und Irreversible Expansion (A-C)

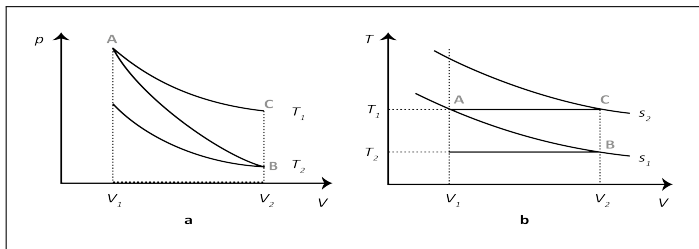
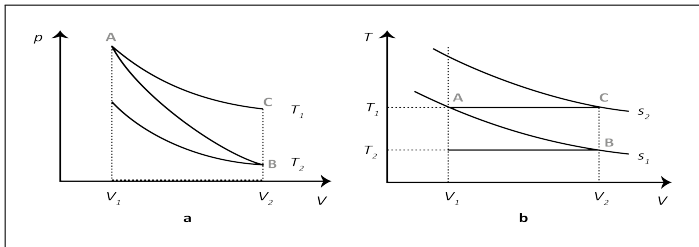


Abbildung: Isotherme (A-C) und adiabatische (A-B) Expansion in einem
(a) p - V und (b) T - V -Diagramm.



Entlang der Adiabate (A-B) ist der Kolben an das Gewicht gekoppelt, Expansion führt zur Abkühlung des Gases und zum Heben des Gewichts. Entlang der Isotherme (A-C) ist das Gewicht entkoppelt, es wird keine Arbeit geleistet und T bleibt gleich. Die Isochore (B-C) repräsentiert die Joule'sche Erwärmung durch Rühren.

Reversible Prozesse

bleiben immer auf einer Adiabaten. Die Adiabaten sind durch $S(V, T) = c_V \ln(TV^{\kappa-1})$ gegeben. Die Werte von S nehmen also im T - V -Diagramm vom Koordinatenursprung aus mit steigenden Werten von T und V (also entlang der Diagonalen) zu. Wenn wir die Adiabaten im Diagramm von links unten nach rechts oben aufsteigend durchnummerieren, wie in Abb. ?? angezeigt, haben wir: $S_1 < S_2 < S_3 < \dots$

Irreversible Prozesse

verlaufen nur von einer Adiabaten zu einer anderen mit aufsteigender Nummerierung. Wir haben die Adiabaten soeben entsprechend durchnummeriert. Unsere beiden Musterprozesse, der Überströmversuch sowie die isochore Erwärmung, verlaufen von S_1 nach S_2 . Es gibt keine Prozesse, die andersherum verlaufen, das ist eine **Erfahrungstatsache**.

Der Wert von S kann direkt als ein Maß für die Irreversibilität verwendet werden. S ist eine Zahl, sie steigt entlang der irreversiblen Musterprozesse. Die beiden Prozesse verlaufen erfahrungsgemäß nur in eine Richtung, man kann sie aber umkehren, wenn man von außen Arbeit zuführt. Ein Prozess ist umso schwieriger umzukehren, je mehr er zu Adiabaten mit größeren S verläuft.

- **Isotherme A-C:** Je mehr Adiabaten der Expansionsprozess schneidet, desto größer die Expansion, ohne dass Arbeit gespeichert wurde. Desto mehr Arbeit muss man von außen wieder zuführen, um den Prozess umzukehren.
- **Isochore Erwärmung B-C:** Je mehr Adiabaten der Erwärmungsprozess schneidet, desto mehr Arbeit wurde in Wärme umgewandelt.

Die Adiabaten im Zustandsraum sind also ein Maß dafür, wie schwierig es ist, einen Prozess umzukehren, d. h. wieviel Energie man von außen aufwenden muss, um zum Ausgangszustand zurückzukommen. Und für die Energie haben wir oben schon ein quantitatives Maß eingeführt.

Definition: Adiabatische Erreichbarkeit

Dieser Begriff drückt aus, dass in adiabatisch isolierten Systemen nicht alle Zustände von einem Ausgangszustand aus erreicht werden können. Die empirische Tatsache ist die Irreversibilität von Prozessen. ‚Adiabatisch erreichbar‘ bezieht sich auf die Zustände in Zustandsdiagrammen (p - V , T - V).

- Durch die Reduktion auf einfache Systeme können wir die Prozesse in dem thermodynamischen Zustandsraum abbilden, d. h. in Zustandsdiagramme eintragen.
- Reale Prozesse haben in der Natur nur eine Richtung. Dies spiegelt sich im Zustandsraum, wo sie auch nur eine Richtung haben: ausgehend beispielsweise von Adiabate S_1 im T - V -Diagramm, können alle Adiabaten zwischen S_1 und S_2 erreicht werden, aber offensichtlich keine, die unterhalb von S_1 liegen.

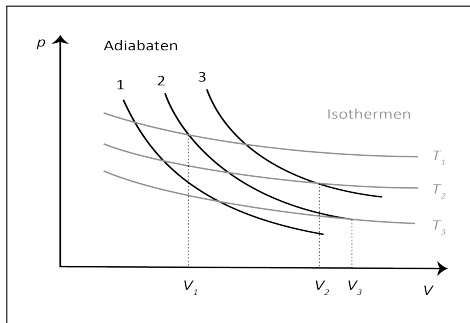
Reversible Prozesse

bleiben daher auf einer Adiabate. Die Adiabaten repräsentieren reversible Prozesse (als Grenzprozesse). Sie können als Markierungen im Zustandsraum angesehen werden. Je mehr Adiabaten geschnitten werden, desto irreversibler ist der Prozess. **Irreversible Prozesse** wechseln zwischen den Adiabaten, aber immer nur in eine Richtung zu Adiabaten, die im T - V -Diagramm ‚oberhalb‘ der Ausgangsadiabate liegen. Damit sind also **mögliche** und **unmögliche** Prozesse gekennzeichnet.

Mit dem letzten Punkt haben wir ein **qualitatives Merkmal** für irreversible Prozesse. Wir können sagen, ein Prozess ist irreversibler als ein anderer. Wenn man nun den Adiabaten einen Zahlenwert zuweist, ist eine Zahlenangabe für die Irreversibilität möglich, man bekommt einen quantitativen Begriff.

Bei der Einführung der Temperatur haben wir gesehen, dass wir die Isothermen durchnummerieren können und entsprechende Funktionen $T(V, p)$ definieren, die uns diese ‚Nummern‘ als Funktion des Zustands (p, V) angibt.

Analoges machen wir nun für die **Irreversibilität**, wir quantifizieren Irreversibilität.



Offensichtlich leistet genau dies die Funktion

$$S(T, V) = c_V \ln(TV^{\kappa-1}), \quad (2)$$

die in Kap. 4.1 zur Beschreibung der Adiabaten verwendet wurde.

Die Adiabaten charakterisieren also die Irreversibilität des Prozesses. Durch $S(T, V)$ ist jede Adiabate durch eine Zahl charakterisiert:

- $S(T, V)$ ist konstant auf den Adiabaten.
- Aber es gilt $S_1 < S_2$. S wird größer, wenn man der Nummerierung der Adiabaten folgt. D. h., es wird größer für wachsendes T entlang der Isochore (B-C) und für steigendes V entlang der Isotherme (A-C).
- Man kann die Irreversibilität eines Prozesses also durch die Differenz $S_2 - S_1$ charakterisieren. Je weiter die Adiabaten im Zustandsraum auseinander sind, desto irreversibler ist der Prozess. Desto mehr Arbeit wurde nicht gespeichert oder desto mehr Arbeit wurde durch eine Joule'sche Maschine irreversibel in Wärme umgewandelt.
- $S(T, V)$ ist damit qua Konstruktion eine **Zustandsfunktion**, sie ist eine eindeutige Funktion von T und V , da die Adiabaten sich nicht schneiden.

Wir haben also die Adiabaten als Ankerpunkte verwendet, da diese sich durch Zahlen charakterisieren lassen. Dadurch, dass irreversible Prozesse immer nur zu Adiabaten mit größerem S fortschreiten können, haben wir einen quantitativen Begriff der Irreversibilität entwickelt. Wir können die Irreversibilität des Prozesses durch eine Zahl charakterisieren, und damit auch verschiedene Prozesse vergleichen.

Mit dem vollständigen Differential (Siehe Kap 4)

$$dS = c_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (3)$$

kann man mit $dU = c_V dT$ und $pV = nRT$ auch schreiben:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \quad (4)$$

d. h.

$$TdS = dU + pdV \quad (5)$$

und mit dem 1. Hauptsatz $\delta Q = dU - pdV$ können wird identifizieren:

$$\delta Q = TdS. \quad (6)$$

Auch erhält man durch Vergleich:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV. \quad (7)$$

Dies ist eine interessante Gleichung: Sie zeigt uns, dass sich S verändert, wenn sich U und V ändern, da dS von den Änderungen dU und dV abhängt. S ist also eine Funktion von U und V , wir können schreiben:

$$S = S(U, V).$$

Um die Entropieänderung entlang eines beliebigen Prozesses zu berechnen, integrieren wir S partiell nach den Variablen T und V entlang der isochoren und isothermen Zustandsänderungen ($T = \text{konst.}$, $V = \text{konst.}$), wie in Abb. 5 gezeigt. Entlang der Isochoren verwendet man den 1. Hauptsatz $dU = \delta Q$ für das ideale Gas $\delta Q = c_V dT$ und erhält durch Integration von Gl. 4:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} c_V \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV = c_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (8) \\ &= c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}.\end{aligned}$$

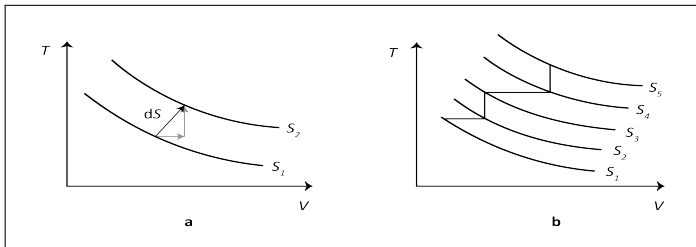


Abbildung: (a) Änderung von S , dS . Dargestellt sind die Komponenten entlang V und T . (b) Integrationsweg von S im T - V (bzw. U - V) Diagramm.

Man kann dies nun so interpretieren: Jeder Prozess, der eine Komponente senkrecht zu den Adiabaten hat, ist irreversibel. Denn reversibel ist er nur, wenn

$$\delta Q = 0, \quad dS = 0$$

gilt. δQ gibt damit die Abweichung von der Adiabaten an, zeigt also Irreversibilität an. Im Gegensatz zu δQ ist dS jedoch ein wegunabhängiges Maß, der integrierende Faktor T macht aus dQ ein vollständiges Differential. dS steht senkrecht auf den Adiabaten und kann in die Komponenten in dV und dT zerlegt werden. Diese können dann aufintegriert werden.

Die Abbildung ist sehr aufschlussreich. Wir haben hier einen beliebigen Weg in infinitesimale Komponenten aufgespalten, bestehend aus isochoren und isothermen Prozessen. Für jedes dieser (infinitesimalen) Stücke kann man T als konstant ansehen, für die Waagrechten ist dann $TdS = dW$. Dies ist die Arbeit die man von außen zuführen muss, um den Prozess wieder umzukehren. Für die Senkrechte ist TdS die irreversibel zugeführte Wärme. Beide Prozesse sind komplett irreversibel.

ΔS gibt also die Komponente eines Prozesses an, die senkrecht auf den Adiabaten steht. Das ist ein direkter Indikator für die Irreversibilität.

Nun berechnen wir die Entropieänderung des idealen Gases für einige Zustandsänderungen aus Abschnitt ??, dabei wird der erste Hauptsatz der Thermodynamik und $\delta Q = TdS$ oder direkt Gl. 7 verwendet. Energie, d.h. Arbeit und Wärme, werden zwischen dem System S und der Umgebung U ausgetauscht. Diese muss dann, analog zur Bestimmung der inneren Energie zwischen zwei Zuständen integriert werden. Wir betrachten nur eine Prozessrichtung, die andere ist dann analog zu bestimmen.

Adiabate:

Hier gilt definitionsgemäß

$$\Delta S = 0 \quad (9)$$

Isochore:

$$dV = 0, dU = \delta Q = c_V(T)dT \quad (10)$$

$$dS_S = \frac{c_V(T)dT}{T} \quad \Delta S_S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V(T)dT}{T} = c_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right). \quad (11)$$

Dies ist die Entropieänderung des Systems S. Die Entropieänderung der Umgebung U kann davon verschieden sein. Das letzte Gleichheitszeichen gilt, wenn c_V temperaturunabhängig ist, wie z.B. beim idealen Gas.

Isobare:

$dp = 0$, $TdS = \delta Q = dH$. Die Berechnung ist analog zur Isochore, dabei wird jedoch c_p verwendet,

$$dS_S = \frac{c_p(T)dT}{T} \quad \Delta S_S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)dT}{T} = c_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right). \quad (12)$$

Isotherme:

$TdS = \delta Q = \delta W$, also ist beispielsweise die von der Umgebung U zugeführt Wärme ΔQ gleich der vom System verrichteten Arbeit. Die Entropieänderung des Systems S ist:

$$TdS_S = nR TpdV \quad \Delta S_S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (13)$$

und daher ist:

$$\Delta S_S = -\Delta S_U.$$

Die Entropie der Umgebung nimmt infolge der Abgabe von Wärme ab, und zwar genauso wie die Entropie des Systems zunimmt, man erhält

$$\Delta S_{S+U} = \Delta S_S + \Delta S_U = 0. \quad (14)$$

Daher ist die Isotherme ein reversibler Prozess obwohl Wärme ausgetauscht wird, wie schon in Kap.1 festgestellt.

Irreversibilität bedeutet nicht, dass die Prozesse selbst nicht umkehrbar sind. Man kann diese umkehren wenn von außen Energie aufgewendet wird, denken Sie an die Diskussion in Abschnitt ??.

Dadurch wird aber in der Umgebung Entropie produziert. So kann man die Prozesse (A-C) und (B-C) in Abb. ?? durch einen Eingriff von außen umkehren, d. h. durch Zuführung von Arbeit von außen.

Betrachten wir zunächst A-C, das Überströmen. Das Volumen ist anfangs V_2 , das Gewicht ist unten. Um den Prozess umzukehren müsste man als Erstes das Gewicht anheben, sodass dem System Arbeit zugeführt werden kann, um es auf V_1 zu komprimieren. Wenn das System von C aus nun adiabatisch komprimiert wird, steigt die Temperatur. Man kommt also nur durch Gewichte anheben nicht zum Anfangszustand zurück. Man muss gleichzeitig Wärme an die Umgebung abführen, daher ersetzen wir die adiabatische durch eine isotherme Wand und erlauben, dass bei der Kompression Wärme an die Umgebung abgegeben wird.

Um die irreversible Expansion umzukehren, muss man also von außen (der Umgebung) die Arbeit

$$\Delta W_{2-1} = nR T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

aufbringen, dabei wird die Wärme $\Delta Q = \Delta W$ an die Umgebung abgegeben (Reservoir, das sich dabei aber nicht erwärmt), und da T konstant bleibt, erhalten wir

$$T \Delta S = \Delta W.$$

Die Entropie der Umgebung wird dadurch um ΔS erhöht. $T\Delta S$ gibt also die Energiemenge an, die von außen in Form von Arbeit ΔW zunächst aufzuwenden ist, dann aber als Wärme ΔQ zurückkommt. Die Umgebung hat effektiv keine Energie verloren, hier wurde nur eine Energiemenge bei der Umkehr des Prozesses von Arbeit in Wärme umgewandelt. Diese Energiemenge ist also in der Umgebung anders verteilt, steht nicht mehr als Arbeit zur Verfügung, sie wurde dissipiert. Die irreversible Veränderung des Systems durch das Überströmen hat sich damit in die Umgebung fortgepflanzt.

Ein irreversibler Prozess ist also umkehrbar, aber nur um den Preis der Veränderung der Umgebung, die Entropie der Umgebung steigt um ΔS^1 .

¹Und wenn man den Prozess der Umgebung umkehren möchte, braucht man eine weitere Umgebung, dass geht so weiter ad Infinitum. D. h., ein irreversibler Prozess in einem System lässt die Entropie des ganzen Universums ansteigen!

Analoges findet man bei der Umkehrung des Joule'schen Prozesses (isochore Erwärmung, Prozess B-C). Dazu muss man das Gewicht wieder anheben und das Gas abkühlen. Dabei wird die Umgebung erwärmt und beispielsweise ein Gewicht in der Umgebung abgesenkt. Die Gesamtenergie der Umgebung bleibt gleich, aber die irreversible Veränderung wurde an die Umgebung weitergegeben.

$TdS = \delta Q$ ist ein Wärmebeitrag. TdS ist also der Energiebeitrag, der irreversibel in die Erwärmung des Systems umgesetzt wird, der dann zur Umkehrung fehlt. Oder umgekehrt, wenn man den Prozess umkehren will ist es der Wärmebeitrag, den die Umgebung aufnehmen muss.

Bisher haben wir nur Entropiedifferenzen ΔS betrachtet. Für die innere Energie U (und damit auch für H) haben wir schon einen Absolutwert eingeführt, z. B. die innere Energie eines idealen Gases $U = (3/2)nRT$.

In der Chemie betrachten wir oft isobare Prozesse, dafür hatten wir oben ausgerechnet:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{c_p dT}{T}.$$

I. A. sind die Wärmekapazitäten jedoch temperaturabhängig, d. h., man muss das Integral

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T}$$

berechnen, was sich auch in Bezug auf einen Anfangszustand

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T} \quad (15)$$

darstellen lässt. Mit dieser Formel können wir nun die Entropie eines Stoffes über die Wärmekapazität bestimmen.

Wir haben bisher die Entropie nur für das ideale Gas eingeführt. Dass eine Entropiefunktion für beliebige Materialien existiert, ist das Thema in Abschnitt 6.4. Für die nun folgenden Diskussion der 3. Hauptsatzes wollen wir diese Ergebnis jedoch vorwegnehmen. Beim Erwärmen von Festkörpern treten die Phasenübergänge fest-flüssig (fe-fl) und flüssig-gasförmig (fl-ga) auf, die auch mit einer Entropieänderung verknüpft sind.

Bei diesen Übergängen ändert sich die Enthalpie der Stoffe, da Wärme zugeführt wird, während sich die Temperatur nicht ändert. Man hat also ($\Delta H_{\text{Übergang}} = \Delta Q_{\text{Übergang}}$):

$$\Delta S_{\text{fe-fl}} = \frac{\Delta H_{\text{fe-fl}}}{T_{\text{fe-fl}}}, \quad \Delta S_{\text{fl-ga}} = \frac{\Delta H_{\text{fl-ga}}}{T_{\text{fl-ga}}}.$$

Damit ist die absolute Entropie eines Stoffes oberhalb des Siedepunktes:

$$\begin{aligned} S(T) = S(T=0) &+ \int_0^{T_{\text{fe-fl}}} \frac{c_p^{\text{fe}} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{fe-fl}}}{T_{\text{fe-fl}}} + \int_{T_{\text{fe-fl}}}^{T_{\text{fl-ga}}} \frac{c_p^{\text{fl}} dT}{T} \\ &+ \frac{\Delta H_{\text{fl-ga}}}{T_{\text{fl-ga}}} + \int_{T_{\text{fl-ga}}}^T \frac{c_p^{\text{ga}} dT}{T}. \end{aligned} \quad (16)$$

All diese Größen lassen sich durch Kalorimetrie, wie in Kap. ??
besprochen, bestimmen. Man braucht aber einen Referenzzustand,
für absolute Werte muss man noch $S(T=0)$ kennen. Das regelt
der

3. Hauptsatz: Die Entropie perfekt kristalliner Stoffe bei 0 K ist null.²

²Motivieren kann man das mit Hilfe des Nernst'schen Theorems, demzufolge die Entropieänderung bei Stoffumwandlungen nahe 0 K gegen null geht. Wenn man die Entropie der perfekten Kristalle der Elemente zu null setzt, so sind auch die Entropien aller anderen perfekten Festkörper bei 0 K gleich null.

Dies ist im Rahmen der klassischen Thermodynamik eine Setzung.
Man wählt einen absoluten Nullpunkt.
Analog zu den $H^\ominus$ in Kap. 5 können damit auch Standardentropien $S^\ominus$ bestimmt werden. Man benötigt dazu die $c_p(T)$ für die jeweiligen Aggregatzustände, die als gefittete Funktionen tabellarisch erfasst sind, wir werden das später nochmals aufgreifen.

Entsprechend der Formulierung für $\Delta_r H^\ominus$ erhalten wir für die
Standard-Reaktionsentropie

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{i \in \text{Produkte}} \nu_i S_{mi}^\ominus - \sum_{i \in \text{Reaktanden}} \nu_i S_{mi}^\ominus. \quad (17)$$

Wir haben bisher die Entropie nur für das ideale Gas eingeführt, in diesem Unterlapitel haben wir aber angenommen, dass die Entropie also Funktion der Zustandsvariablen für thermodynamische Systeme allgemein formulierbar ist, d.h. dass eine Entropiefunktion für beliebige Materialien existiert. Das werden wir in Abschnitt 6.4 noch genauer diskutieren.

Der Begriff **reversibel** ist zentral für die Energiedefinition. Energie ist als gespeicherte Arbeit definiert, was impliziert, dass das speichernde **System** die aufgenommene Arbeit wieder vollständig abgeben kann. In der Thermodynamik haben wir meist eine Kopplung des Systems an die Umgebung. Dadurch können auch irreversible Prozesse umgekehrt werden. Für eine saubere Begriffsbildung mussten wir das zunächst ausblenden, und haben daher Reversibilität Kap. 1 in etwas artifiziell anmutender Weise definiert. Reversibel bedeutet, dass ein Ausgangszustand **mit den Mitteln des Systems** wieder hergestellt werden kann. Dies haben wir mit Hilfe des reversiblen Arbeitsspeichers realisiert.

Irreversible Prozesse sind dann solche, bei denen eine Umkehrung unter adiabatischer Isolierung nicht funktioniert, oder, bei deren Umkehrung dann in der Umgebung ein irreversibler Vorgang initiiert wird. Es gilt der erste Hauptsatz, d.h., Energie kann nicht verloren gehen, sie kann nur umgewandelt werden. Bei der Umkehrung von Prozessen benötigt man Energie. Wenn die Umkehrung nicht gelingt, kann das nur daran liegen, dass die Energie nicht in einer Weise vorliegt, die eine Umkehrung erlaubt.

Bei der Definition reversibler Prozesse hatten wir zunächst das Beispiel in Abb. 6 diskutiert, die Expansion ohne Arbeit bzw. der Überströmprozess.

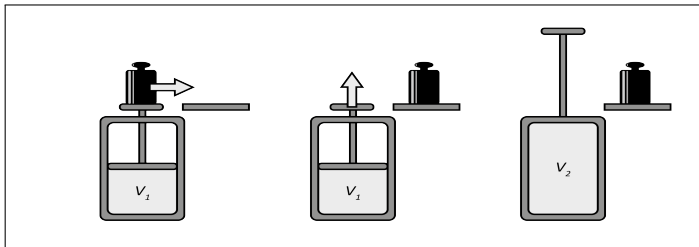


Abbildung: Irreversible Expansion auf V_2 .

Wenn die Energie zur Umkehrung ‚irgendwie verloren‘ gegangen ist, dann muss das auf eine Weise passiert sein, die mit dem 1. Hauptsatz verträglich ist. Wo ist die Energie also hin? Betrachten wir dazu nochmals die Darstellung im T - V -Diagramm. Man kann von Zustand A zum Zustand C auf zwei Wegen kommen:

- Man speichert nicht die Arbeit, die bei der Expansion geleistet werden könnte (Weg A-C).
- Man speichert diese Arbeit, aber wandelt sie dann in Wärme um (Weg A-B-C).

Wir können also A-C durch A-B-C interpretieren. Energie, die in Form eines hohen Drucks bei Volumen V_1 vorliegt und die in Form von Arbeit freigesetzt werden kann, wird in Wärme bei einem niedrigeren Druck bei Volumen V_2 umgewandelt. Die Arbeit, die durch Expansion von V_1 auf V_2 geleistet werden könnte, ist nicht mehr verfügbar. Man könnte bei V_2 versuchen, mit einem Carnot-Prozess die Wärme wieder in Arbeit umzuwandeln, aber genau das gelingt nie vollständig.

Wichtig

Nach dem 1. Hauptsatz kann Energie nicht verloren gehen. Aber offensichtlich kann sie so umgewandelt werden - derart im System verteilt werden - dass sie dem System nicht mehr zur Leistung von Arbeit zur Verfügung steht. Genauer: Es gibt eine Arbeitskoordinate, das ist das Volumen, entlang derer Arbeit geleistet werden kann. Die Energie ist zwar nicht verloren gegangen, sie ist nun aber so im System gespeichert, dass sie entlang dieser Arbeitskoordinate nicht mehr abgerufen werden kann. Diese Art von **Energie-Umverteilung** nennt man **Dissipation**.

Die Entropie ist ein Maß für diese Dissipation.

Die Energie-Umverteilung führt dazu, dass die Energie in Form von Wärme im System vorliegt. Und Wärme ist eine Energieform, die sich nie vollständig in Arbeit verwandeln lässt. Dies zeigt der Carnot-Prozess, der den maximal möglichen Wirkungsgrad aufweist.

Alle Prozesse, die wir bisher thermodynamisch beschrieben haben, sind quasistatische Prozesse, bei denen wir von Reibungseffekten abgesehen haben. Diese Prozesse verlaufen unendlich langsam, sie sind gedachte Prozesse und das Gegenteil von ‚spontan‘.

Reale Prozesse dagegen sind spontan und nicht reibungsfrei:

Reibung:

Wenn die Expansion des Kolbens auf der Adiabaten nicht reibungsfrei ist, bedeutet das, dass nicht alle innere Energie in Arbeit umgewandelt und stattdessen das Gas erwärmt wird. Man kann dies über zwei Prozesse darstellen: (a) die reibungsfreie Expansion A-B, gefolgt von der um die in Wärme umgewandelte Arbeit, die man als isochore Erärmung ein Stück weit entlang B-C verstehen kann. Ein realer Prozess mit Reibung endet also irgendwo auf der Isochoren B-C, je nach Stärke der Reibung.

Spontane Prozesse:

Wir haben zwei Extreme diskutiert, die reversible Expansion A-B, bei der die innere Energie komplett in Arbeit umgewandelt wird, aber unendlich langsam verläuft, und die irreversible Expansion ohne Arbeit A-C, die sehr schnell verläuft. Reale Prozesse werden sich irgendwo dazwischen ansiedeln, je nach Prozessführung. Dabei wird die innere Energie, die nicht in Arbeit umgewandelt wird, als Wärme im System verbleiben.

1. Kreisprozesse

Der 2. Hauptsatz in der Formulierung von Kelvin & Planck besagt, dass es keine Maschine gibt, die nur unter Abkühlung eines Reservoirs Arbeit leisten kann (Perpetuum mobile 2. Art). Was das bedeutet, haben wir bei der Diskussion des Carnot-Prozesses gesehen. Einem Reservoir wird Wärme ΔQ_1 entzogen, diese kann aber nicht komplett in Arbeit umgesetzt werden, da es immer eine Wärmemenge ΔQ_2 gibt, die an ein kälteres Reservoir abgeführt werden muss.

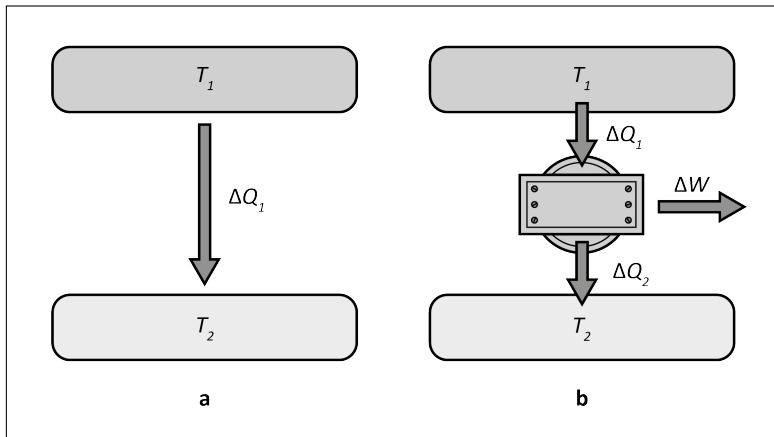


Abbildung: Wärmeaustausch (a) ohne und (b) mit Arbeitsleistung.

Zur Illustration vergleichen wir den direkten Temperatúrausgleich von zwei Körpern mit dem durch den Carnot-Prozess vermittelten.

In Abb. (a) wird die Wärme ΔQ_1 nicht genutzt, in Abb. (b) wird Arbeit ΔW geleistet. Der 2. Hauptsatz nach Kelvin & Planck sagt nun, dass niemals die ganze Wärme in Arbeit umgesetzt werden kann, es gibt immer einen Verlust (Abwärme), der durch den Betrag ΔQ_2 gegeben ist. Dieser kann auch durch die Entropie $\Delta S_2 = \Delta Q_2 / T_2$ beziffert werden. Dies ist der reversible Teil der Entropieänderung, da ja durch Umkehren des Prozesses diese Entropieänderung wieder rückgängig gemacht werden kann. Wenn die Arbeit gespeichert wurde, kann der Carnot-Prozess damit umgekehrt werden.

Im ersten Fall des Wärmeübertrags wird nicht einmal die Arbeit ΔW geleistet, d. h. die gesamte Wärmeenergie ΔQ_1 wird irreversibel übertragen. Dieser Prozess kann nun auch nicht aus sich heraus rückwärts laufen, das ist nach dem 2. Hauptsatz verboten. Der Wärmeausgleich zwischen zwei Körpern ist irreversibel da die Arbeit, die nötig wäre den Prozess wieder umzukehren, nicht gespeichert wurde.

2. Entropieänderung während eines Prozesses

Diesen Fall haben wir in diesem Kapitel eingehend diskutiert: Die Entropiezunahme

$$\Delta S$$

kann als **Dissipation** interpretiert werden, Energie wird im System so umverteilt, dass sie entlang der Arbeitskoordinate nicht mehr zur Verfügung steht.

3. Entropie eines Zustands

$S(V, T)$ ist eine Zustandsfunktion, was hat das für eine Bedeutung, zu sagen, ein Zustand habe eine bestimmte Entropie? Die Entropieänderung ist ein Maß für die Irreversibilität eines Prozesses, aber was ist die Entropie eines Zustands?

Dazu betrachten wir das System, dargestellt in einem T - V Diagramm, jetzt mit folgenden Einschränkungen, die man beliebig modifizieren kann ohne die Grundaussage zu abzuändern:

Wir nehmen an, es sind nur Zustandsänderungen zwischen V_1 und V_2 erlaubt, d. h., das Gewicht erreicht bei der Höhe h_2 (Abb. ??(a)) seinen oberen Anschlag, bei der Höhe h_1 setzt es beispielsweise auf dem Boden auf, tiefer geht nicht.

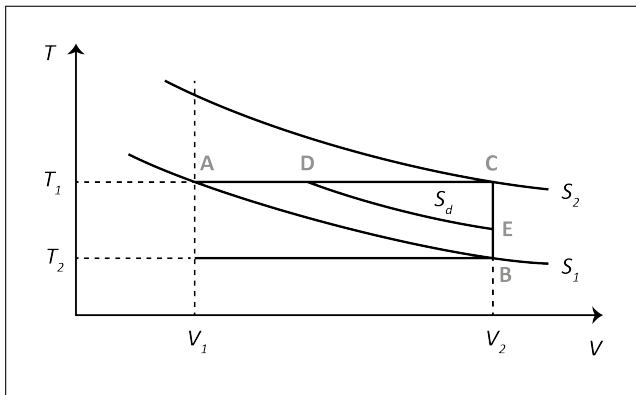


Abbildung: Isotherme und adiabatische Expansion in einem T-V-Diagramm.

Entlang der Isotherme A-C bleibt die innere Energie U gleich, die Entropie wächst. Was ändert sich faktisch? Betrachten wir dazu Abb. 8. An jedem Punkt D entlang A-C kann das System im Prinzip Arbeit leisten, dazu würde es auf einer Adiabaten S_d zwischen S_1 und S_2 expandieren, und die Isochore irgendwo zwischen B und C im Punkt E erreichen. Die Fläche unter der Adiabaten S_d ist die maximal leistbare Arbeit, die dem System dann noch entzogen werden kann.

Je weiter man also von A entlang A-C entfernt ist, desto weniger Arbeit kann das System dann noch abgeben, d. h., die Energie ist zwar identisch, aber je mehr die Entropie wächst, desto weniger Energie steht entlang der Arbeitskoordinate zur Verfügung.

Die Entropie eines Zustands sagt also, inwieweit die innere Energie als nutzbare Arbeit vorliegt. Bei gleicher Energie und steigender Entropie ist weniger Energie als Arbeit nutzbar. Machen wir das mal explizit. Wir setzen willkürlich $S_A = S_1 = 0$ und $U_B = U(T_2) = 0$. Dann ist $U_A = U(T_1)$ die innere Energie, die im Punkt A in Arbeit umgewandelt werden kann, auf der Adiabaten A-B gelingt das vollständig. Entlang A-C bleibt U gleich, jedoch TS wächst, im Punkt C kann keine Arbeit mehr extrahiert werden und es gilt

$$U_C - TS_C = 0, \quad \Delta W = 0$$

TS ist also der Anteil der inneren Energie U , den man nicht in Arbeit umwandeln kann, der sozusagen im System als Wärme ‚feststeckt‘, im Punkt C kompensiert dann TS genau U . D. h.,

$$\Delta W = \Delta U - T\Delta S$$

gibt die maximale Arbeit an, die das System leisten kann.

Wir werden später das Konzept der freien Energie

$$F = U - TS$$

kennenlernen, welche genau diese vom System maximal leistbare Arbeit bezeichnet. Man kann das so sehen, dass der Energiebetrag TS so in dem System gespeichert ist, dass er nicht als Arbeit abrufbar ist.

Mit dem 3. Hauptsatz haben wir die Entropie einer Substanz eingeführt. Damit können wir diese Einsichten für chemische Umsetzungen nutzbar machen. TS ist dann die derart in den Stoffen gespeicherte Energie, die nicht genutzt werden kann. Bei chemischen Umwandlungen sind wir meist nicht an Volumenarbeit interessiert, man verwendet daher anstatt U die Enthalpie H .

Die bei einer Reaktion auftretende Enthalpiedifferenz

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{i \in \text{Produkte}} \nu_i H_{mi}^\ominus - \sum_{i \in \text{Reaktanden}} \nu_i H_{mi}^\ominus.$$

kann in isobar-isothermen Prozessen nicht vollständig umgewandelt werden, sei es in Wärme oder beispielsweise in elektrochemische Arbeit. Es gibt immer einen Enthalpiebeitrag TS , der in den Stoffen so gespeichert ist, dass er nicht nutzbar ist.

Bei Reaktionen müssen wir

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{i \in \text{Produkte}} \nu_i S_{mi}^\ominus - \sum_{i \in \text{Reaktanden}} \nu_i S_{mi}^\ominus$$

berücksichtigen. Daher wird man eine Größe betrachten, die das schon beinhaltet, die sogenannte Freie Enthalpie $G = H - TS$, bzw. für Reaktionen

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus.$$

Zusätzlich wird bei chemischen Reaktionen noch die Gesamtentropie steigen. Chemische Reaktionen können als thermodynamische Zustandsänderungen nur in die Richtung ablaufen, die adiabatisch erreichbar ist.