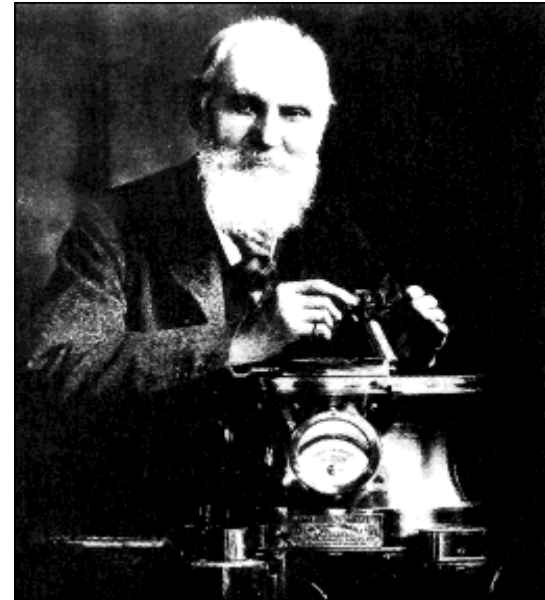


# **Der Zweite und Dritte Hauptsatz der Thermodynamik**

# Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Liefert eine Antwort auf die Frage, in welche Richtung spontane Vorgänge in der Natur ablaufen.



Lord Kelvin:

***„Es ist unmöglich, eine zyklisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die keinen anderen Effekt produziert, als die Entnahme von Wärme aus einem Behälter und die Verrichtung eines gleichen Betrages an Arbeit.“***

# Die Entropie $\epsilon\nu$ $\tau\rho\epsilon\pi\epsilon\iota\nu$

Andere Formulierung des Zweiten Hauptsatzes unter Verwendung des Begriffes Entropie  $S$ . Diese stellt eine Zustandsfunktion dar.

**Bei einer freiwilligen Zustandsänderung nimmt die Entropie eines abgeschlossenen Systems zu:  $\Delta S_{\text{gesamt}} > 0$ .**

Dabei ist  $S_{\text{gesamt}}$  die Gesamtentropie des abgeschlossenen Systems  
Bei reversiblen Prozessen wird keine Entropie erzeugt  
Boltzmann zeigte:  $S$  kann auch über mikroskopische statistische Betrachtungen eingeführt werden:

$$S = k \cdot \ln W$$

# Entropie und Information

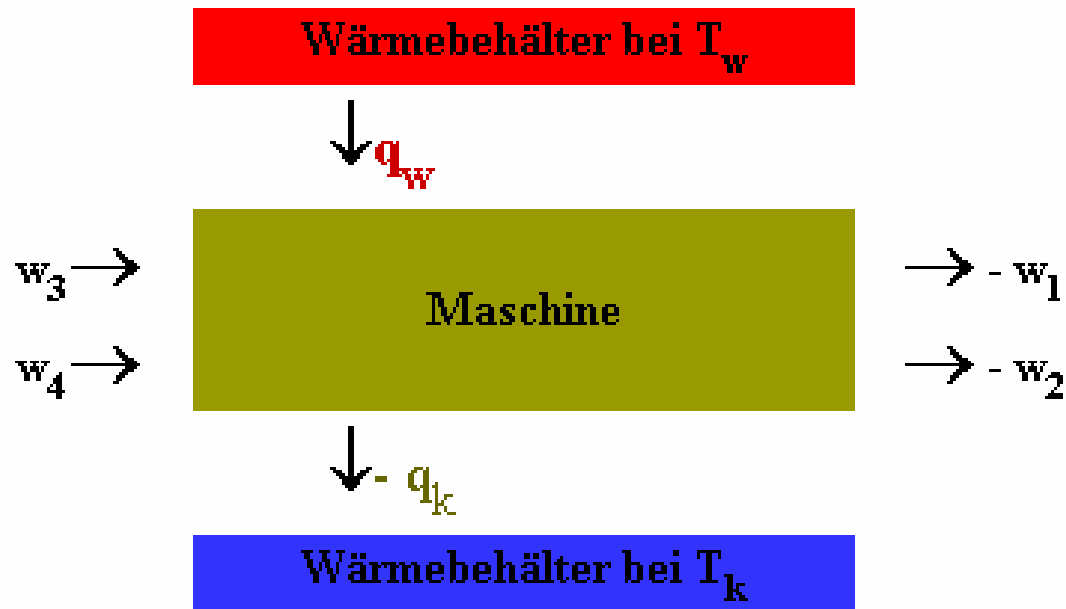
Weaver und Shannon definierten die **Information I** als Anzahl gegebener Möglichkeiten.

$$I = n = \log_2 N$$

n entspricht der Länge der binären Nachricht

N steht für die Zahl der Möglichkeiten (um ca. 4 Gigabit = Möglichkeiten zu adressieren benötigt man 32 Bit ( $2^{32} \cong 4 \cdot 10^9$ ))

# Der CARNOTsche Kreisprozess



# Nicolas Léonard Sadi Carnot



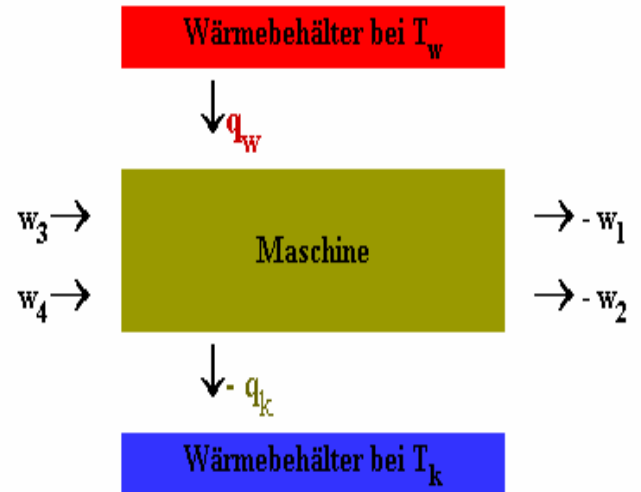
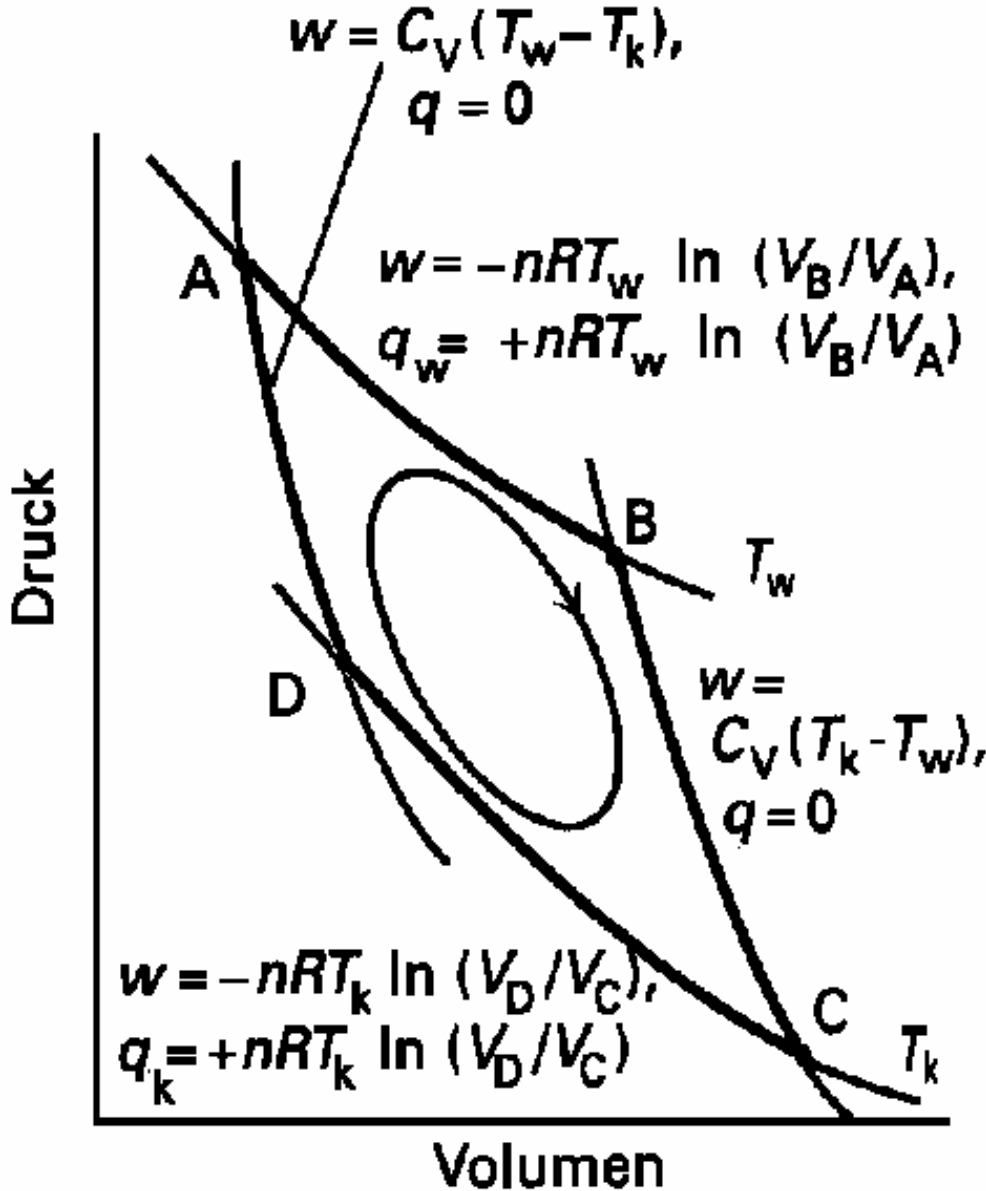
Nicolas Léonard Sadi Carnot

\* 1. Juni 1796 in Paris

+ 24. August 1832 in Paris

1824 Veröffentlichung Kraft/Wärmemaschinen

# Der CARNOT'sche Kreisprozess



# Wirkungsgrad $\eta$ beim Carnot-Prozess

Die Effektivität der Umwandlung von aufgenommener Wärme  $q_w$  in verrichtete Arbeit  $-w$  beschreibt der Wirkungsgrad  $\eta$

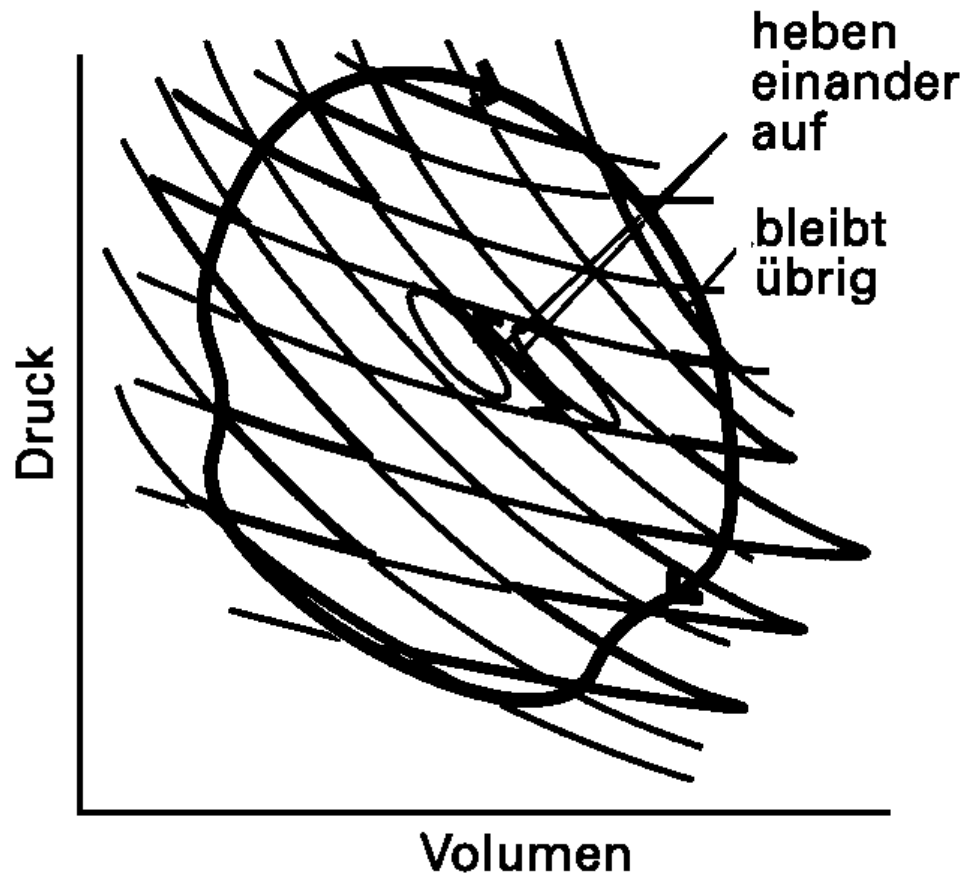
$$\eta = -w/q_w \leftrightarrow \eta = 1 - T_k/T_w$$

Man findet leicht die wichtige Beziehung zwischen Wärmemengen und den Temperaturen

$$q_w/T_w + q_k/T_k = 0$$



# Die Entropie ist eine Zustandsfunktion



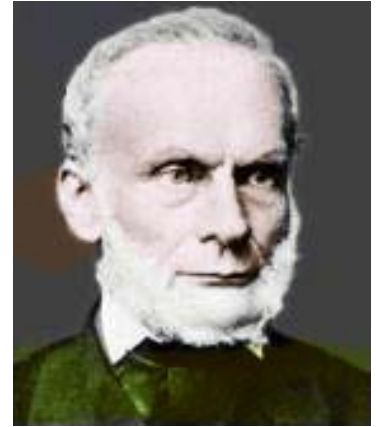
Man kann jeden beliebigen reversiblen Kreisprozess näherungsweise in eine Anzahl von Carnot-Prozessen zerlegen:

$$\sum_{\text{gesamt}} q_{\text{rev}}/T = \sum_{\text{Umfang}} q_{\text{rev}}/T = 0$$
$$\int_{\text{Kreis}} dq_{\text{rev}}/T = 0$$

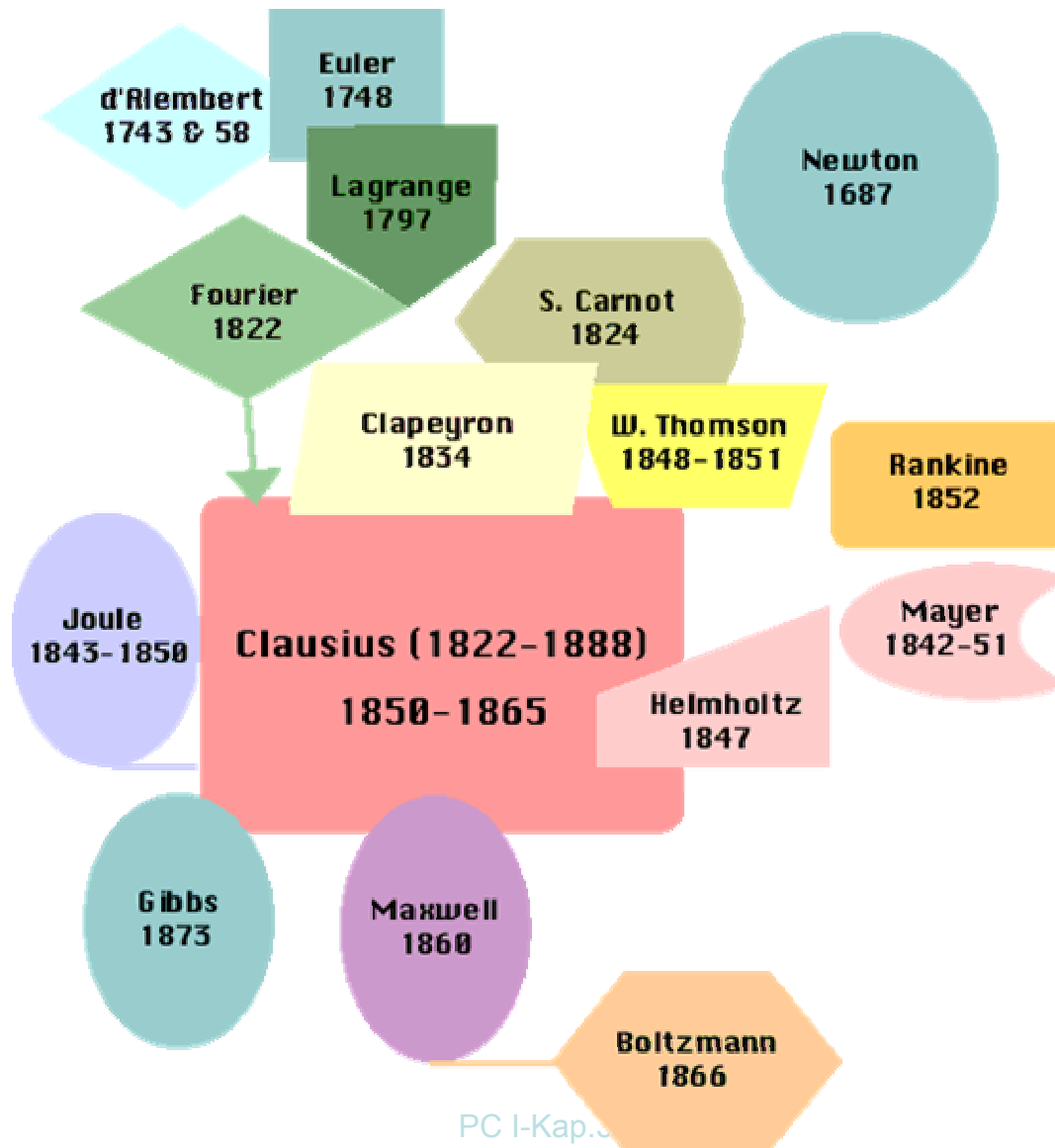
Weil die Summation von  $q_{\text{rev}}/T$  im Kreisprozessen Null ergibt, bildet der Integrand ein vollständiges Differential und stellt selbst eine Zustandsfunktion dar, die wir Entropie  $S$  nennen.

Die Funktion  $S$  wurde zuerst von Clausius eingeführt, die er **Entropie** (griechisch  $\epsilon\nu \tau\rho\epsilon\pi\epsilon\iota\nu$ , eine Richtung geben) nannte.

# Rudolf Clausius

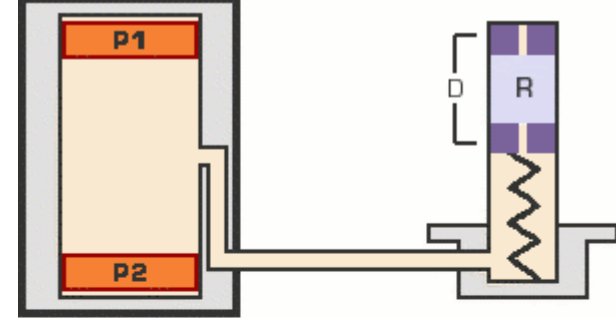


# Wissenschaftler um R. Clausius

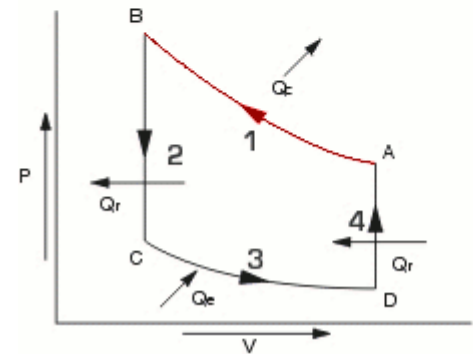


# Wdh: Die Zyklen der Carnot Maschine

Weg	Energiefluss	Zustands- änderung	Arbeit
1-2	Wärmezufuhr, Arbeit wird gespeichert und abgegeben		$\Delta W_1 = -\Delta Q_1 = -\int_1^2 p dV =$ $= -R \cdot T_1 \cdot \int_1^2 \frac{dV}{V} = -R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\Delta W_2 = \Delta U_2 = C_v \cdot (T_2 - T_1)$
3-4	Kühlung, die gespeicherte Arbeit erzeugt Wärme		$\Delta W_3 = -\Delta Q_2 = -\int_3^4 p dV =$ $= -R \cdot T_2 \cdot \int_3^4 \frac{dV}{V} = -R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}$
4-1	Die gespeicherte Arbeit erhöht die Temperatur	Adiabatische Kompression	$\Delta W_4 = \Delta U_4 = C_v \cdot (T_1 - T_2) = -\Delta W_2$



## Phase 1



## Stirling Principle

The animation below shows the relative positions of the opposed pistons (P1 and P2) in the compressor module and the displacer D in the cold finger, at four points during the Stirling cycle. The displacer contains a regenerative heat-exchanger or “regenerator” R. The pistons are driven by the linear motors, producing gas pressure fluctuations which act on the spring-supported displacer.

### •Phase 1:

Virtually all the gas is in the compression space at ambient temperature and the displacer is in the tip of the cold finger. In this phase the pistons are driven inwards, compressing the gas. This process is nearly isothermal, the heat output  $Q_c$  being dissipated via heat sinks around the compressor and the base of the cold finger.

### •Phase 2:

The pistons have reached the end of the compression stroke, the gas in the compression space is at ambient temperature and the displacer has not yet moved. This is the situation at the start of Phase II. Throughout this phase the pistons remain stationary and hence the total volume of gas remains constant. The displacer moves downwards as its spring compresses and gas flows through the regenerator, giving up heat  $Q_r$  in the process. This heat is stored in the regenerator until later in the cycle.

### •Phase 3:

The pistons are driven outwards and the gas expands. This expansion process, too, is nearly isothermal, the heat input  $Q_e$  being drawn from the surroundings of the expansion space. As a result refrigeration occurs at the tip of the cold finger.

### •Phase 4:

Throughout this phase the pistons remain stationary. The displacer, however, moves upwards because of the lower gas pressure in the expansion space. Gas from the expansion space therefore flows back through the regenerator, taking up the stored heat  $Q_r$  in the process and re-entering the compression space at ambient temperature.

This “gas spring” system is tuned to provide the correct phase relationship

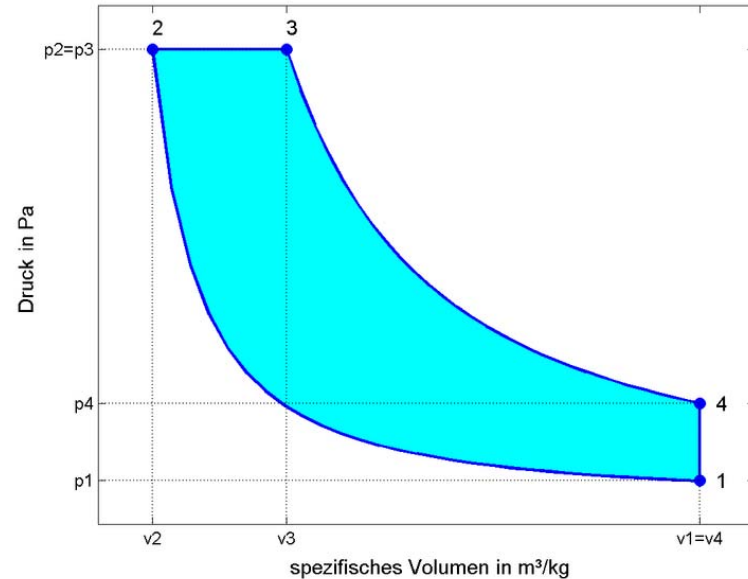
# Der Diesel-Prozess

Der Diesel-Prozess (Gleichdruckprozess) ist ein Thermodynamischer Kreisprozess. Er gliedert sich in vier Arbeitstakte:

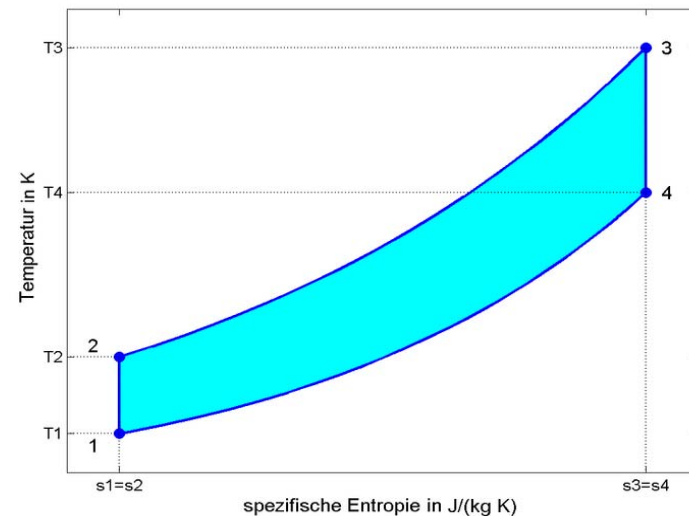
1. eine isentrope Kompression (1 - 2) mit konstanter spezifischer Entropie  $S$ ,
2. eine isobare Wärmezufuhr (2 - 3) bei konstantem Druck  $p$ ,
3. eine isentrope Expansion (3 - 4),
4. eine isochore Wärmeabfuhr (4 - 1) bei konstantem spezifischen Volumen  $v$ .

Die vom Linienzug (1 - 2 - 3 - 4) umschlossene Fläche entspricht der spezifischen Arbeit.

Er ist wie der Otto-Prozess und der Seiliger-Prozess ein Vergleichsprozess für Verbrennungsmotoren.



pV-Diagramm des idealen Diesel-Prozesses



TS-Diagramm des idealen Diesel-Prozesses

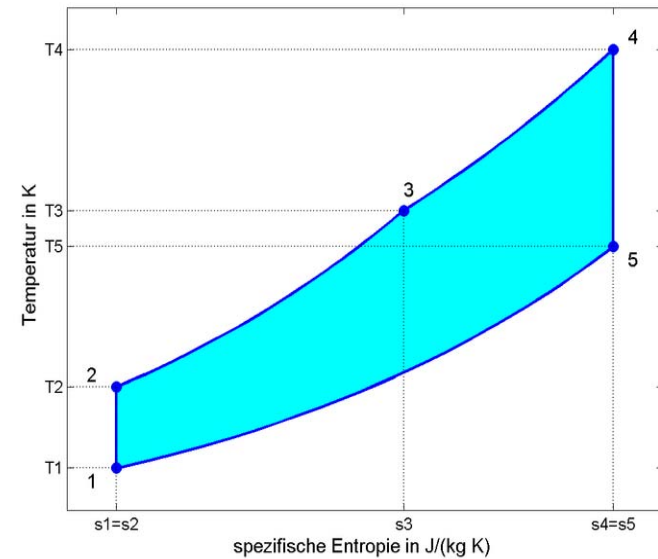


# Seiliger-Prozess

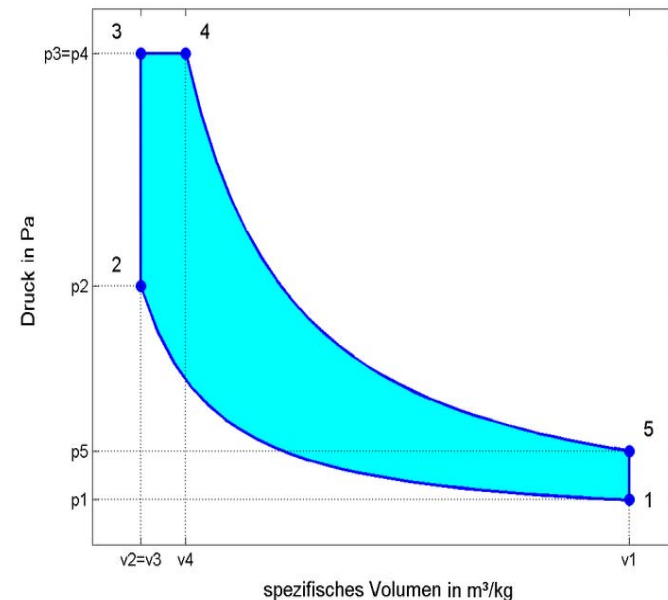
Der Seiliger-Prozess bildet den sog. "vollkommenen Motor" ab

1. isentrope Verdichtung mit konstanter spezifischen Entropie  $S$  (1 - 2),
2. isochore Wärmezufuhr bei konstantem spezifischen Volumen  $V$  (2 - 3),
3. isobare Wärmezufuhr bei konstantem Druck  $p$  (3 - 4),
4. isentrope Expansion (4 - 5) und
5. isochore Zustandsänderung zurück zum Ausgangszustand (5 - 1).

Der Diesel-Prozess und der Otto-Prozess können als Extremfälle eines Seiliger-Prozesses angesehen werden bei denen der zweite bzw. dritte Prozessschritt entfällt. Der Seiliger-Prozess ist eine gute Annäherung an die tatsächlich in einem Verbrennungsmotor ablaufenden Vorgänge.



TS-Diagramm des Seiliger-Prozesses



pV-Diagramm des Seiliger-Prozesses



# Entropieänderung - Irreversible Prozesse -

- Betrachten wir System S und Umgebung U, welche eine gemeinsame Temperatur haben sollen, dann bilden die Entropieänderungen  $dS_S$  und  $dS_U$  der beiden Seiten die Gesamtentropieänderung  $dS$ .
- $dS$  ist für reversible Prozesse Null, im Allgemeinen jedoch immer positiv.

$$dS = dS_S + dS_U \geq 0$$

Das zweite Gleichheitszeichen gilt nur dann, wenn ein reversibler Prozess vorliegt. Mit  $dS_U = -dq/T$  wird die Clausiussche Ungleichung erhalten:

$$dS_S \geq dq/T$$

# Entropieänderungen bei Phasenübergängen

Schmelz- und Siedepunkte stellen Temperaturen dar, bei welchen zwei Phasen eines Systems miteinander im Gleichgewicht stehen.

Phasenübergänge wie Schmelzen/Erstarren und Verdampfen/Kondensieren stellen damit reversible Prozesse dar.

Bei konstantem Druck gilt für die Entropieänderung an der Phasenübergangstemperatur  $T_t$

$$\Delta S = \Delta_t H / T_t$$

# Entropieänderungen bei Phasenübergängen

Standardentropien und Temperaturen von Phasenübergängen, $\Delta_t S^\circ / (\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$ , bei 101,3 kPa		
	Schmelzen (bei $T_{\text{Sm}}$ )	Verdampfen (bei $T_{\text{V}}$ )
Argon, Ar	14,2 (bei 83,3 K)	74,5 (bei 87,3 K)
Benzol, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	38,0 (bei 279 K)	87,2 (bei 353 K) ***
Wasser, H <sub>2</sub> O	22,0 (bei 273,15 K)	109,0 (bei 373,15 K) ***
Helium, He	4,8 (bei 1,8 K und 30 bar)	19,9 (bei 4,22 K)

\*\*\* Pictet und Trouton entdeckten, dass die Verdampfungsentropien von Flüssigkeiten gewöhnlich in einen engen Wertebereich fallen, 85 J/(Kmol)

**Molare Verdampfungsenthalpien und -entropien  
verschiedener Flüssigkeiten**

	$\Delta_v H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$T_v / ^\circ\text{C}$	$\Delta_v S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Benzol	+30,8	80,1	+87,2
Tetrachlorkohlenstoff	+30,00	76,1	+85,9
Cyclohexan	+30,1	80,7	+85,1
Schwefelwasserstoff	+18,7	-60,4	+87,9
Methan	+8,18	-161,5	+73,2
Wasser	+40,7	100,0	+109,1

# Entropieabhängigkeit von Volumen und Temperatur

Innere Energie:

$$dU = dq + dw = dq - pdV$$

mit  $dq = TdS$  und  $dU = C_V dT$  folgt für die Entropie

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{pdV}{T}$$

$$S_E - S_A = \int_A^E \frac{C_V dT}{T} + \int_A^E \frac{pdV}{T}$$

Entropie idealer Gase als Funktion des Volumens bei  $T = \text{const}$

$$S_E = S_A + nR \ln(V_E/V_A)$$

Entropie idealer Gase als Funktion der Temperatur bei  $V = \text{const}$

$$S_{T_E} = S_{T_A} + \int_{T_A}^{T_E} \frac{C_V dt}{T} * \rightarrow S_{T_E} = S_{T_A} + C_V \ln(T_E/T_A)$$

Entropie idealer Gase als Funktion der Temperatur bei  $p = \text{const}$

$$S_{T_E} = S_{T_A} + \int_{T_A}^{T_E} \frac{C_p dt}{T} * \rightarrow S_{T_E} = S_{T_A} + C_p \ln(T_E/T_A)$$

\* Wenn  $C_p$  und  $C_V$  zwischen  $T_A$  und  $T_E$  konstant sind

# Die Messung der Entropie

Als Bezugspunkt für die Messung von Entropien dient die Entropie am absoluten Nullpunkt  $T = 0 \text{ K}$ . Integration des Termes  $C_p$  unter Berücksichtigung von Phasenübergängen führt auf

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{Sm}} \frac{C_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta_{Sm}H}{T_{Sm}} + \int_{T_{Sm}}^{T_S} \frac{C_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta_v H}{T_S} + \int_{T_S}^T \frac{C_p(g)dT}{T}$$

Wegen messtechnischer Schwierigkeiten wird für Temperaturen nahe 0 K mit Debyes Näherung

$$C_p = aT^3$$

herangezogen, wobei Parameter  $a$  aus Messwerten zu Temperaturen nahe 0 K gewonnen wird.

# Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik

Vorabbetrachtung

bei  $T = 0\text{K}$  gibt es keine thermische Bewegung mehr (allerdings noch die quantenmechanisch bedingte Nullpunktsenergie)

bei Kristallen bilden die Teilchen ein geordnetes Gitter

Boltzmann zufolge ist  $S = k \ln W$ , wobei  $W$  die Wahrscheinlichkeit darstellt, mit welcher eine gewisse Teilchenanordnung vorgefunden wird.  
Für  $W = 1$  wird  $S = 0$ .

# Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

## Nernstsches Wärmetheorem

Die Entropiedifferenzen bei allen physikalischen und chemischen Stoffumwandlungsprozessen nähern sich dem Wert null, wenn sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkt nähert:  $\Delta S \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$ .

***Wenn man die Entropie jedes Elements in seinem stabilen Zustand bei  $T = 0$  gleich null setzt, hat jeder beliebige Stoff eine positive Entropie, die bei  $T = 0$  den Wert null erreichen kann.***

***Der Wert null wird von ideal kristallinen Stoffen, auch chemischen Verbindungen, erreicht.***

Wenn eine Festlegung  $S(0) = 0$  benutzt wird, spricht man von *Entropien nach dem Dritten Hauptsatz*,  $S^\circ(T)$  steht für solche Entropien bei der Temperatur  $T$ .



## Standardentropien $S^\circ$ bei 298 K nach dem Dritten Hauptsatz, in $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

<b>Feststoffe</b>	Graphit, C(s)	5,7
	Diamant, C(s)	360,2
	Saccharose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (s)	2,4
	Iod, $\text{I}_2$ (s)	116,1
<b>Flüssigkeiten</b>	Benzol, $\text{C}_6\text{H}_6$ (l)	173,3
	Wasser, $\text{H}_2\text{O}$ (l)	69,9
	Quecksilber, Hg(l)	76,0
<b>Gase</b>	Methan, $\text{CH}_4$ (g)	186,3
	Kohlendioxid, $\text{CO}_2$ (g)	213,7
	Wasserstoff, $\text{H}_2$ (g)	130,7
	Helium, He (g)	126,2
	Ammoniak, $\text{NH}_3$ (g)	192,3

# Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^\circ$

Analog zur Standardreaktionsenthalpie ist eine Standardreaktionsentropie  $\Delta_R S^\circ$  definiert, worunter die Differenz der reinen, getrennt vorliegenden Produkte und der reinen, getrennten Edukte zu verstehen ist.

$$\Delta_R S^\circ = \sum_J \nu_J S_m^\circ(J)$$

# Fundamentalgleichungen der Thermodynamik

*für konstantes Volumen*

$$dq_V = dU$$

$$dU - TdS \leq 0$$

*für konstanten Druck*

$$dq_p = dH$$

$$dH - TdS \leq 0$$

Beide Ungleichungen fassen das Kriterium für spontane Vorgänge, für die Terme auf den linken Seiten werden eigene Zustandsfunktionen definiert:

**Freie Energie / Helmholtz-  
Funktion**

$$\mathbf{A = U - TS}$$

für konstante Temperatur

$$dA = dU - TdS$$

$$dA_{T,V} \leq 0$$

**Freie Enthalpie / Gibbs-  
Funktion**

$$\mathbf{G = H - TS}$$

für konstante Temperatur

$$dG = dH - TdS$$

$$dG_{T,p} \leq 0$$

# Freie Enthalpie bei chemischen Reaktionen

***Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur laufen Reaktionen freiwillig ab, wenn dabei die Freie Enthalpie abnimmt:***

$$\Delta G = G_{\text{Produkte}} - G_{\text{Edukte}}$$

Wenn  $\Delta G$  negativ ist, dann hat die Reaktion das Bestreben, in der angegebenen Richtung (Edukte  $\rightarrow$  Produkte) abzulaufen. Wenn  $\Delta G$  positiv ist, so läuft sie spontan in der umgekehrten Richtung ( $\leftarrow$ ) ab.

Eine Entropiezunahme im System ermöglicht ein spontanes Ablaufen endothermer Reaktionen; diese Zunahme muss so groß sein, daß die Entropieabnahme in der Umgebung (wegen des Wärmeflusses aus der Umgebung in das System,  $\Delta S_{\text{Umg}} = -\Delta H/T$ ) kompensiert.

# Charakteristische Funktionen

Erster Hauptsatz

$$dU = dq + dw; dH = dq + pdV$$

$$dw = -pdV$$

Zweiter Hauptsatz

$$dq = SdT$$

daraus ableitbar sind die  
*charakteristischen Funktionen*

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

	S	U	V	
+	H		A	-
	p	G	T	

	S	U	V	
+	H		A	-
	p	G	T	

Streiken Und Verhandeln  
 Heißt Auch  
 Politik Günstig Transformieren

Saubere Umwelt Verlangt  
 Harte Geben Arbeit,  
 Politiker Töne

Strapazen Und Vorlesungen  
 Hassen Alle  
 Profs Ganz Traumatisch

Schon unter Varus  
 hatten Alle  
 progressiven Germanen Taschenrechner  
 (Jörg Pasch, Düsseldorf)

Studium Und Vorlesung  
 Hoch, Aber  
 Profs Ganz Tief

Hier ist noch einer (Stefan Klee, Institut f.  
 Phys. Chemie, Uni Gießen) - zur  
 Abwechslung mal von oben nach unten,  
 gegen die generelle Leserichtung:

Seminare Und Vorlesungen  
 Halten Alle  
 Profs Ganz Traumhaft

Sichere Unkenntnis Vielfach  
 Handhabung Als  
 profunder Gilt Tugend

Studierende Und Verletzte  
 Heulen; Aber  
 Professoren Gehen Tanzen

Innere Energie  $dU$  als Funktion von  $dS$  und  $dV$

... und in thermodynamischer Gleichung ...

... führen auf eine rein thermodynamische Definition der Temperatur als Verhältnis von Innerer Energie und Entropie eines geschlossenen Systems bei konstantem Volumen.

Entsprechende Herleitungen liefern Vielfältige Beziehungen. Rechts ist eine kleine Auswahl zu sehen:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

# Maxwellsche Beziehungen

	<b>S</b>	<b>U</b>	<b>V</b>	
<b>+</b>	<b>H</b>		<b>A</b>	<b>-</b>
	<b>p</b>	<b>G</b>	<b>T</b>	

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V \cdot \alpha$$

## 1. Freie Energie

Temperaturabhängigkeit  $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$   
 Volumenabhängigkeit  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$

## 2. Freie Enthalpie

Temperaturabhängigkeit  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$   
 Druckabhängigkeit  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

## 3. Entropie

Temperaturabhängigkeit  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = c_v/T$   
 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = c_p/T$



# Eigenschaften der freien Enthalpie G

Die **Temperaturabhängigkeit** wird durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschrieben:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S = (G - H)/T$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

Für die **Druckabhängigkeit** gilt allgemein:

$$G(p) = G(p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V dp$$

Bei Flüssigkeiten und Festkörpern ändert sich das Molvolumen bei Druckveränderung kaum ( $V$  vor das Integral).

$(p - p^\circ)V_m$  ist i.A. sehr klein, somit gilt:

→

$$G_m(p) = G_m(p^\circ) + (p - p^\circ)V_m$$

$$G_m(p) \approx G_m(p^\circ)$$

Für Ideale Gase kann für das Volumen  $nRT/p$  eingesetzt werden, woraus sich ableitet ..

$$G(p) = G(p^\circ) + nRT \cdot \ln \frac{p}{p^\circ}$$