



Technische  
Universität  
Braunschweig



# Hauptsätze der Thermodynamik

Dominik Pfennig, 31.10.2012

## 0. Hauptsatz

- Innere Energie

## 1. Hauptsatz

- Enthalpie
- Satz von Hess

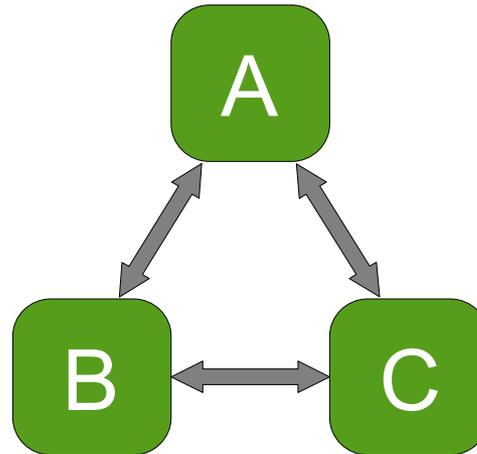
## 2. Hauptsatz

- Wärmekraftmaschine
- Entropie

## 3. Hauptsatz

# 0. Hauptsatz

Befinden sich zwei Systeme A und B jeweils mit einem dritten System C im thermischen Gleichgewicht, so tun die Systeme A und B dies auch untereinander.

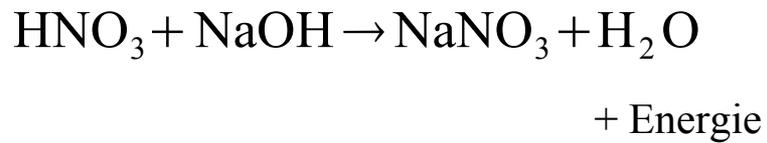


- Einführung einer Basisgröße:

Temperatur

# Innere Energie

- 15.10.2012: Chemieunfall in Bad Fallingbostal (Kraft Foods)<sup>[A]</sup>
- Salpetersäure + Natronlauge
- starke Hitzeentwicklung



Quelle: [B]

→ die Energie muss aus den Teilchen kommen

- „innere Energie“
  - kinetische Energie (Translation, Rotation, Vibration der Teilchen)
  - potentielle Energie (z.B. chemische Bindungsenergie)

# 1. Hauptsatz

Die innere Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant.

- abgeschlossenes System: weder Stoff- noch Wärmeaustausch mit Umgebung  
→ Energie kann weder aus dem Nichts erzeugt noch vernichtet werden

$$\Delta U = Q + W$$

- Energie kann in Form von Wärme (Q) und Arbeit (W) zu-/abgeführt werden
- abgeschlossenes System:  $Q=0$  und  $W=0$  →  $U=\text{const}$

# Enthalpie

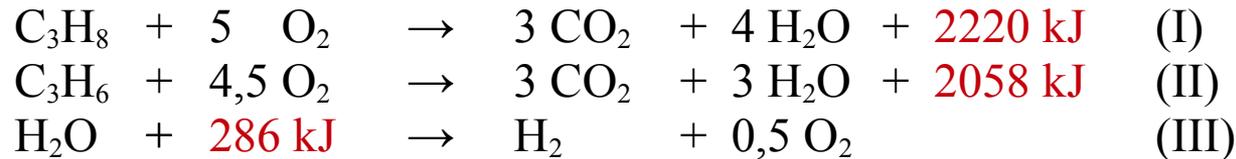
- Chemiker arbeiten nicht mit abgeschlossenen Systemen ( $V = \text{const}$ ), sondern mit offenen ( $p = \text{const}$ )
- die Umgebung des Systems muss berücksichtigt werden:  
Ein Teil der inneren Energie wird für Volumenänderungsarbeit benötigt
- insbesondere bei Reaktionen mit Gasen relevant

→ innere Energie wird um Volumenänderungsterm „korrigiert“

→ neue Größe: **Enthalpie**

$$H = U + pV$$

# Satz von Hess

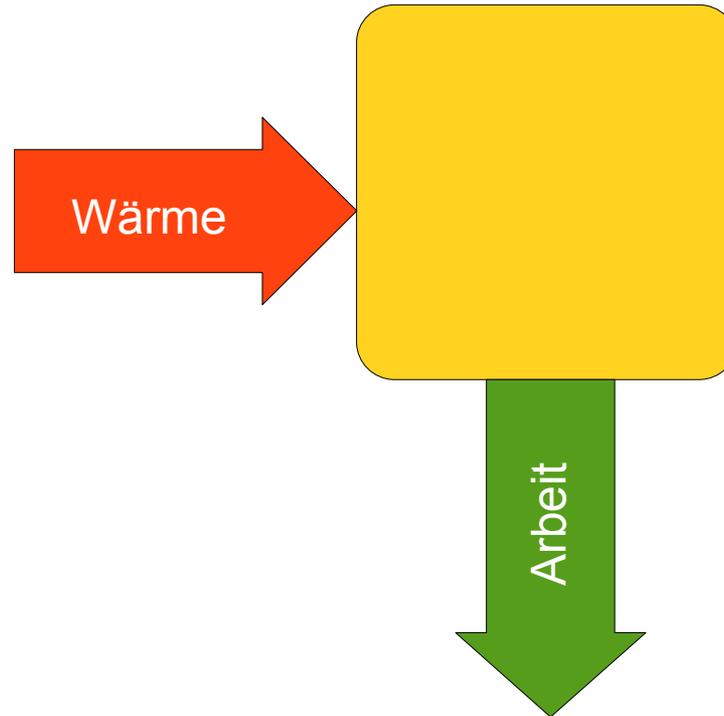


- links und rechts muss die gleiche Energiemenge stehen
- dies muss auch nach Addition der Gleichungen noch gelten  
→ Es lässt sich also errechnen, wie viel Energie bei der Hydrierung von Propen zu Propan gebraucht / frei wird:



- **Satz von Hess:** Die Enthalpieänderung eines Prozesses ist gleich der Summe der Enthalpieänderungen von seinen Teilschritten.
- Verwendung von Standardbildungsenthalpien möglich

# Wärmekraftmaschine



nach dem 1. HS ist die vollständige Umwandlung von Wärme in Arbeit prinzipiell möglich

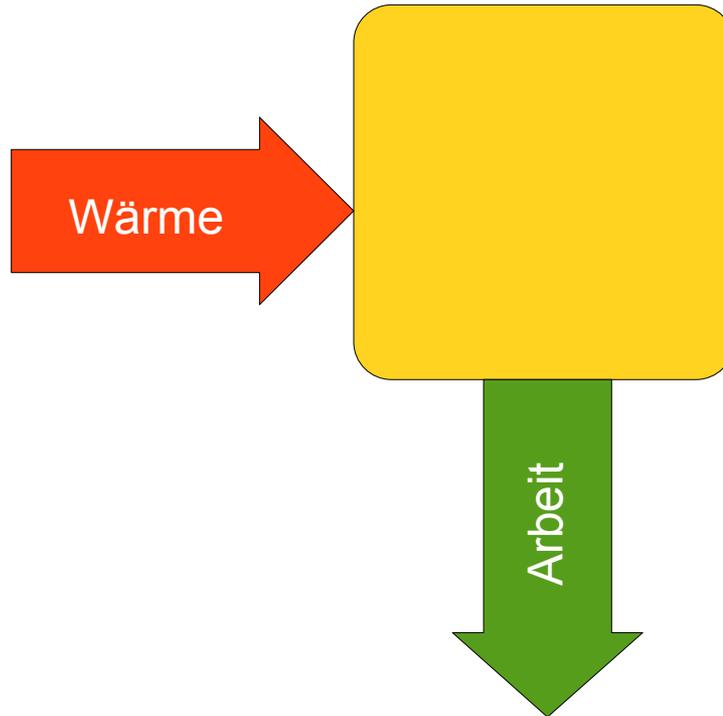
## 2. Hauptsatz

Ein Prozess, der keinen anderen Effekt hat als die Entnahme von Wärme aus einem Reservoir und die Verrichtung von Arbeit, ist unmöglich.

- umgekehrter Vorgang möglich (Beispiel: Gegenstand prallt auf den Boden)  
→ freiwillige Vorgänge haben eine Richtung (sind irreversibel)
- Einführung einer Größe: **Entropie**
  - Maß für die thermische Energie eines Systems pro Temperatureinheit, die nicht für die Verrichtung von Arbeit zur Verfügung steht.

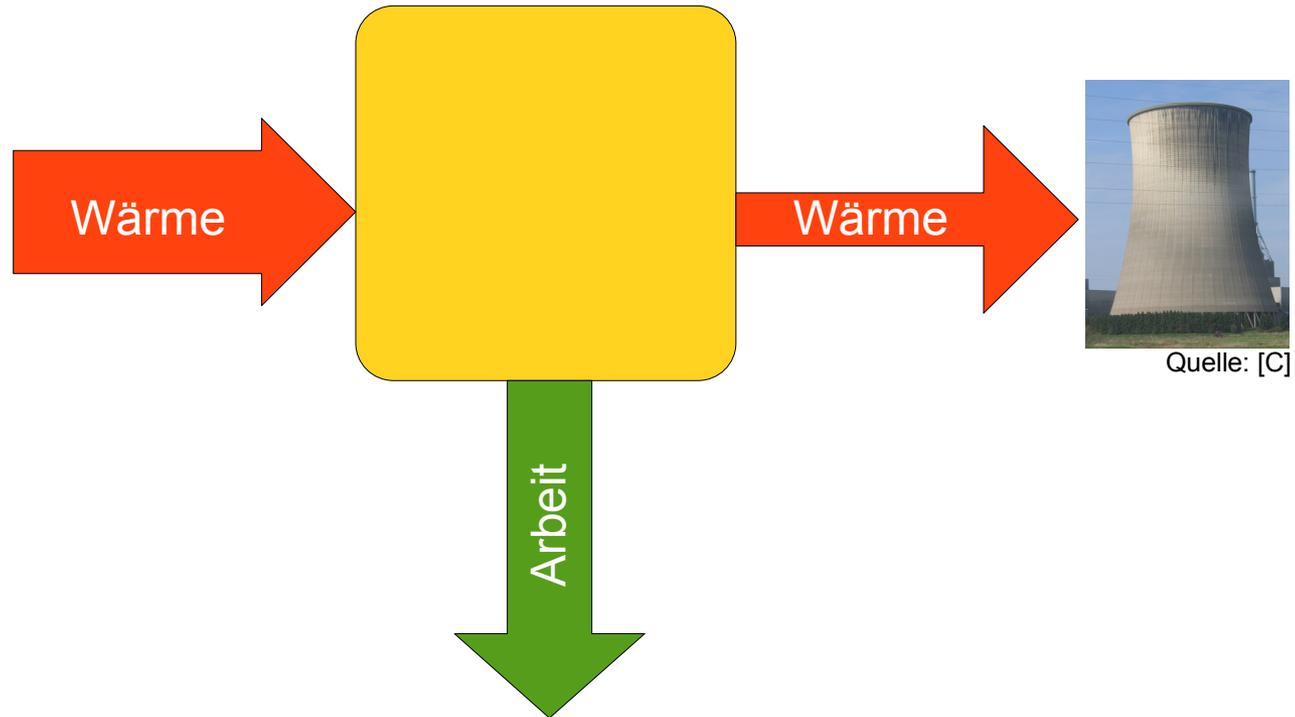
$$\Delta S \geq 0$$

# Wärmekraftmaschine



Entropie kann durch Wärme übertragen werden, nicht jedoch durch Arbeit → instationär!  
Zur „Entropieabfuhr“ ist ein Wärmeabfluss nötig. Die leistbare Arbeit verringert sich.

# Wärmekraftmaschine



aber: wieso reicht ein geringerer Wärmestrom zur Entropieabfuhr aus?

# Entropie

- Zusammenhang zwischen Entropie- und Wärmeänderung:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

→ je geringer die Temperatur, desto weniger Wärme wird für den Entropietransport benötigt

- aus dieser Definition und dem Zusammenhang  $\Delta S \geq 0$  lässt sich ableiten, dass Wärme niemals freiwillig von einem kalten in ein warmes Reservoir fließt.  
(= Formulierung des 2. HS nach Clausius)

Was passiert bei  $T \rightarrow 0$ ?  $dS \rightarrow \infty$  ?

# 3. Hauptsatz

Die Entropie eines Systems nähert sich einem konstanten Wert an, wenn sich die Temperatur dem Wert 0 annähert.

- allgemein:  $S = k_B \ln \Omega$

$\Omega$  Anzahl der Mikrozustände

$k_B$  Boltzmann-Konstante

- in einem idealen Kristall gibt es nur einen Mikrozustand:  $S = 0$  bei  $T = 0$ .
- in einem CO-Kristall aus  $n$  CO-Molekülen gibt es theoretisch  $2^n$  Mikrozustände. Für ein Mol CO ergibt sich die Nullpunktsentropie zu: 5,76 J/K
- im Gegensatz zur Enthalpie können für die Entropie Absolutwerte angegeben werden

Vielen Dank für  
die Aufmerksamkeit!



# Literatur

- [1] P. W. Atkins, Julio de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, **2006**.
- [2] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, **2004**.
- [3] D. Halliday et al., *Physik – Bachelor Edition*, Wiley-VCH, **2007**.

## Internet-Quellen:

- [A] <http://www.spiegel.de/panorama/niedersachsen-chemieunfall-bei-kraft-foods-in-fallingbostel-a-861447.html>
  - [B] [http://p4.focus.de/img/gen/D/6/HBD66XKj\\_Pxgen\\_rc\\_Ax450,800x450+0+0.jpg](http://p4.focus.de/img/gen/D/6/HBD66XKj_Pxgen_rc_Ax450,800x450+0+0.jpg)
  - [C] [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/de/e/e6/K%C3%BChlturm\\_des\\_Gersteinwerks\\_Werne-Stockum.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/de/e/e6/K%C3%BChlturm_des_Gersteinwerks_Werne-Stockum.jpg)
- alle abgerufen Oktober 2012

Interessantes Video zum Thema Entropie:

„Entropie - ScienceSlam Finale - Von Kühltürmen und der Unumkehrbarkeit der Dinge“

Vortrag von Martin Buchholz

<http://www.youtube.com/watch?v=z64PJwXy--8>