
Die vier Hauptsätze der phänomenologischen Thermodynamik

2

Für unseren Streifzug durch die Thermodynamik möchten wir bei den Grundpfeilern – den Hauptsätzen – beginnen und anschließend einige wichtige Konzepte vertieft betrachten.

2.1 Freiheitsgrade

Energie kann auf verschiedene *Freiheitsgrade* (FG) verteilt werden. Freiheitsgrade geben die Anzahl der unabhängigen Variablen an – im Sinne der klassischen Mechanik entspricht das beispielsweise der Anzahl der Bewegungsmöglichkeiten eines Körpers.

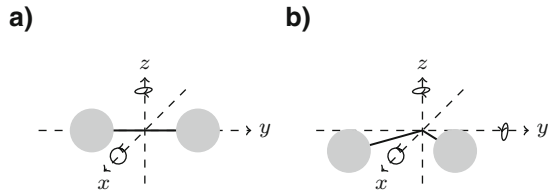
Ein Massenpunkt kann eine Translationsbewegung in alle drei Raumrichtungen durchführen und hat damit drei Translationsfreiheitsgrade. Ein starrer Körper wie beispielsweise eine Hantel hat zusätzlich im Vergleich zu einem Massenpunkt noch die Möglichkeit zu rotieren und hat dadurch noch zwei Rotationsfreiheitsgrade. Die Rotationsachsen bei der Hantel stehen hierbei jeweils senkrecht zur Hantelachse. Bei einer Rotation um die Hantelachse selber ändert sich die Position der Massenpunkte nicht, weswegen diese Rotationsmöglichkeit nicht bei den Freiheitsgraden berücksichtigt wird (vergleiche hierzu auch Abb. 2.1). Lineare Anordnungen von Massenpunkten haben nur zwei Rotationsfreiheitsgrade, nicht-lineare Anordnungen haben drei Rotationsfreiheitsgrade, da sich hier bei einer Drehung um jede Achse die Position der Massenpunkte ändert (siehe Abb. 2.1).

Bei Molekülen gibt es zusätzlich noch die Möglichkeit Energie in Schwingungsfreiheitsgrade zu übertragen.

Insgesamt ergeben sich für N Atome $3N$ Freiheitsgrade (jedes Atom wird durch drei Koordinaten charakterisiert). Jeder Körper hat immer drei Translationsfreiheitsgrade.

Abb. 2.1 a

Rotationsmöglichkeiten für eine lineare Anordnung sowie in **b** für eine gewinkelte Anordnung von Massenpunkten (grau)



Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade ergibt sich dann aus der Differenz der Gesamtzahl an Freiheitsgraden und der Summe aus Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden (Demtroder 2016):

Gesamtzahl an Freiheitsgraden:

$$FG_{\text{Ges}} = 3N$$

Translationsfreiheitsgrade:

$$FG_{\text{Trans}} = 3$$

Rotationsfreiheitsgrade

lineares Molekül:

$$FG_{\text{Rot, lin.}} = 2$$

nicht-lin. Molekül:

$$FG_{\text{Rot, nicht lin.}} = 3$$

Schwingungsfreiheitsgrade:

$$FG_{\text{Vib}} = 3N - FG_{\text{Trans}} - FG_{\text{Rot}}$$

Im thermischen Gleichgewicht besitzt jeder Freiheitsgrad die gleiche mittlere kinetische Energie. Dies wird durch das *Äquipartitionstheorem* (auch Gleichverteilungssatz genannt) beschrieben (Boltzmann 1871, 1876). Dieses Theorem gilt nur für angeregte Freiheitsgrade. Schwingungsfreiheitsgrade (besonders von kleinen Molekülen) sind bei Raumtemperatur meist nicht angeregt und werden damit nicht „mit Energie besetzt“ (Schwabl 2006). Dies ist in der theoretischen Physik als die sogenannte *Ergodenhypothese* bekannt: Im Laufe der Zeit werden demnach alle erreichbaren Zustände erreicht. Der Ensemblemittelwert – der Mittelwert der Messgröße aller Teilchen eines Systems zu einer zufälligen Zeit – ist damit gleich dem Zeitmittelwert der Messgröße bei einem einzigem Teilchen. Dies ist der Grund, warum wir die Bewegungsgleichungen nicht explizit lösen müssen (Fließbach 2010).

2.2 Systeme

In der Thermodynamik besteht ein System meist aus einer Anzahl von Teilchen in der Größenordnung 10^{23} womit es unrealistisch ist, jedes einzelne Teilchen oder gar jeden Freiheitsgrad einzeln zu charakterisieren (für eine vollständige Charakterisierung müsste man von jedem Teilchen Ort und Geschwindigkeit angeben). In der Thermodynamik wird durch Angabe der Zustandsgrößen Druck p ,

Volumen V , Stoffmenge n sowie Temperatur T ein System vollständig und eindeutig charakterisiert.

Man unterscheidet hierbei zwischen *intensiven* und *extensiven* Größen. Intensive Größen wie die Temperatur sind von der Masse des Systems unabhängig. Andere Größen, wie beispielsweise das Volumen sind allerdings von der Masse abhängig. Diese Größen werden dann extensiv genannt.

Nach IUPAC werden spezifische Größen (also Größen die durch die Masse geteilt wurden) mit einem Kleinbuchstaben angegeben, molare Größen werden üblicherweise mit dem Index „m“ gekennzeichnet (Cohen et al. 2008). c_p gibt also die spezifische Wärmekapazität (Einheit $\text{J K}^{-1} \text{Kg}^{-1}$) an, $C_{p,m}$ die molare isobare Wärmekapazität (Einheit $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$). Dieser Konvention folgen wir in diesem *essential*. Beachten Sie allerdings, dass andere Autoren dies gegebenenfalls anders handhaben.

Thermodynamische Systeme können je nach Möglichkeit des Stoff- und Energieaustausches mit der Umgebung in drei Kategorien eingeteilt werden:

Bei einem *isoliertem System* ist weder Stoff- noch Energieaustausch möglich, bei einem *geschlossenem System* ist Energieaustausch, aber kein Stoffaustausch möglich. In einem *offenem System* kann sowohl Stoff- als auch Energieaustausch stattfinden.

Der Teil des Universums, der nicht zum System gehört, wird *Umgebung* genannt. Betrachtet man also eine Reaktion in einem geschlossenem Reagenzglas im Wasserbad, wird die der Bereich innerhalb der Grenzen des Reagenzglases als System bezeichnet und das Wasserbad oft idealisiert als Umgebung angenommen.

2.3 Nullter Hauptsatz

Zuvor wurde schon erwähnt, dass Temperatur eine Zustandsgröße ist, die ein thermodynamisches System charakterisiert. Der *nullte Hauptsatz* der Thermodynamik wird auch „Satz von der Existenz der Temperatur“ genannt, da er die Existenz der Zustandsgröße Temperatur beschreibt (Redlich 1970).

Hierbei wird eine alltägliche Erfahrung genutzt: ein warmer Körper tauscht so lange Wärmeenergie mit dem kalten Körper aus, bis diese die gleiche Temperatur haben. Dieser Zustand wird dann *thermisches Gleichgewicht* genannt (Carathéodory 1909; Fowler und Guggenheim 1939).

Merke 1 (Nullter Hauptsatz) *Alle Körper, die mit einem System im thermischen Gleichgewicht stehen, sind auch untereinander im thermischen Gleichgewicht. Sie besitzen eine gemeinsame Eigenschaft die Temperatur genannt wird.*

Körper im thermischen Gleichgewicht besitzen damit die gleiche Temperatur.

2.4 Erster Hauptsatz

Für die Energie, die im Gleichverteilungssatz angesprochen worden ist, gibt es in der Thermodynamik eine Zustandsgröße, die als „Energiekonto“ fungiert. Sie wird *Innere Energie* U genannt. Die Innere Energie ist hierbei die Summe aus der gesamten Energie die in Translation, Rotation, Schwingung sowie der chemischer Bindung und der intermolekularen Wechselwirkung steckt. Als „Energiekonto“ macht die Innere Energie Aussagen zur Gesamtmenge an Energie – aber nicht zur Energieform.

Nach dem Energieerhaltungssatz kann Energie weder erzeugt noch vernichtet werden. Energie kann nur ihre Form ändern. Der *erste Hauptsatz* der Thermodynamik beschreibt genau dies (Mayer 1842).

Merke 2 (Erster Hauptsatz) *Der Gesamtbetrag an Energie bleibt konstant, die Änderung der Inneren Energie ergibt sich als die Summe der Energie, die in Form von Wärme oder Arbeit mit der Umgebung ausgetauscht wurde.*

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.1)$$

wobei δQ die Energie, die in Form von Wärme übertragen wird ist, und δW die Energie, die in Form von Arbeit übertragen wird. Die Energie in einem geschlossenem System bleibt damit konstant. Die Änderung der Inneren Energie entspricht damit der Summe der Energie, die in Form von Wärme oder Arbeit mit der Umgebung ausgetauscht wurde

Arbeit W und Wärme Q sind keine Erhaltungsgrößen sondern Wegfunktionen, weswegen hier ein unvollständiges Differenzial δ verwendet werden muss (bei Transportgrößen spielt im Gegensatz zu Zustandsgrößen der Integrationsweg eine Rolle). Sobald die Energie über die Transportgrößen Q und W im Körper angekommen ist, verliert sie ihre „Identität“ und wird gemäß dem Gleichverteilungssatz gleichmäßig auf alle verfügbaren Freiheitsgrade verteilt.

Der erste Hauptsatz erlaubt es, Aussagen darüber zu machen, ob bestimmte Reaktionen oder Zustandsänderungen aus energetischer Sicht erlaubt sind – er ermöglicht allerdings keine Aussage darüber, ob diese Reaktionen tatsächlich spontan stattfinden. Die Richtung von Reaktionen kann erst mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik beschrieben werden.

2.5 Zweiter Hauptsatz

Bei der sogenannten JOULEschen Wirbelmaschine handelt es sich um eine Maschine, bei der Rührarbeit in Wärme umgewandelt wird. Hierbei wird durch die Rührarbeit die Energie in den Freiheitsgraden erhöht und dadurch auch die Temperatur des Wassers (Joule 1854). Die Tatsache, dass sich die Temperatur beim kräftigen Umrühren erhöht, scheint aus der alltäglichen Erfahrung plausibel – doch wie wahrscheinlich ist der umgekehrte Prozess? Die Umwandlung von Wärme aus einem heißem Reservoir in Arbeit? Ist es möglich, dass warmes Wasser einen Rührer in Bewegung versetzt?

Auch hier können wir aus der alltäglichen Erfahrung sagen, dass dieser Prozess recht unwahrscheinlich ist. Hierfür müssten sich alle Teilchen gleichzeitig in die selbe Richtung bewegen. Dies ist ein sehr unwahrscheinlicher Mikrozustand des Systems.

Mikrozustand ist ein Begriff aus der statistischen Physik, der eine vollständige mikroskopische Beschreibung eines Systemes meint. Für ein Ideales Gas bedeutet dies, dass Impuls und Ort festgelegt sind. In einem *Makrozustand* – der durch gemittelte Größen beschrieben wird – gibt es verschiedene Mikrozustände mit verschiedener Energie (Kalvius 1999).

Ebenso unwahrscheinlich scheint es uns, dass eine Wärmemenge spontan aus einem kalten Reservoir in ein warmes Reservoir fließt.

Dieser Gedankengang führte CLAUSIUS zur Formulierung seiner Version des *zweiten Hauptsatzes* der Thermodynamik. Wir werden diesen bei der Betrachtung des CARNOT-Prozesses vertiefen.

Merke 3 (Zweiter Hauptsatz nach Clausius) *Es fließt niemals eine Wärmemenge ohne Arbeitsaufwand von einem Reservoir tieferer Temperatur zu einem höherer Temperatur (Clausius 1863).*

Der Prozess der vollständigen Umwandlung von Wärme in Arbeit wird durch den ersten Hauptsatz nicht verboten. Erst der zweite Hauptsatz verbietet diesen Prozess – basierend auf der Erfahrung, dass er beliebig unwahrscheinlich ist.

Der zweite Hauptsatz verbietet damit ein sogenanntes Perpetuum mobile zweiter Art, d. h. eine periodisch arbeitende Maschine, die Wärme ohne Temperaturgradienten in Arbeit umwandelt (ein Perpetuum mobile erster Art verstößt gegen den ersten Hauptsatz). Ein Perpetuum mobile zweiter Art wäre damit beispielsweise der angesprochene Rührer der durch die Wärme des Wassers in Gang gesetzt wird.

Eine alltägliche Anwendung des zweiten Hauptsatzes ist der Kühlschrank: hierbei wird Energie in Form von Wärme von einem kalten Reservoir in die wärmere Umgebung transportiert. Aufgrund des zweiten Hauptsatzes ist hierfür Arbeit nötig. Das ist der Grund, warum der Kühlschrank elektrischen Strom benötigt (Dincer und Cengel 2001).

Häufig findet man für den zweiten Hauptsatz auch den Ausdruck „Die Entropie des Universums strebt einem Maximum zu“. Die Entropie S ist eine Größe, die Aussagen über die Wahrscheinlichkeit von bestimmten Prozessen macht. Häufig wird Entropie auch als Größe, die die „Unordnung“ eines Systemes beschreibt, eingeführt. In Kap. 4 werden wir uns ausführlicher mit der Entropie beschäftigen und sehen, dass dies eine Analogie ist, die sehr irreführend sein kann. Vielmehr sollten wir uns die Entropie als Größe vorstellen, die die Anzahl möglicher Mikrozustände für einen Makrozustand angibt. Es ist wichtig zu erkennen, dass die Entropie eine zentrale Rolle in der Thermodynamik und im Leben einnimmt, da sie die Richtung von Prozessen beschreiben kann. Wir werden auch sehen, dass der Unterschied zwischen Arbeit W und Wärme Q vor allem mit der Entropie zusammenhängt.

2.6 Dritter Hauptsatz

Um Entropien messen zu können, braucht es einen Bezugspunkt. Dieser wird durch das NERNSTsche Wärmetheorem beziehungsweise den *dritten Hauptsatz* der Thermodynamik definiert (Nernst 1906).

Merke 4 (Nernstsches Wärmetheorem)

$$\Delta_{\text{R}} S \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0 \quad (2.2)$$

Dieses Theorem wird dadurch begründet, dass bei Messungen von Reaktionen zwischen reinen, kristallinen Festkörpern festgestellt werden konnte, dass die Änderung

der Entropie ($\Delta_R S$) für diese Reaktionen bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt gegen null strebt.

Die molare Reaktionsentropie $\Delta_{R,m} S$ ist definiert als die Differenz der molaren Entropien S_m von Produkten und Edukten, was man formal wie folgt schreiben kann:

$$\Delta_{R,m} S = \sum_i^k v_i S_{m,i}. \quad (2.3)$$

Wobei v_i die stöchiometrischen Koeffizienten sind (also die Vorfaktoren in der Reaktionsgleichung, welche für Edukte negativ und Produkte positiv gezählt werden). Setzt man diese Definition in das NERNSTSche Wärmetheorem ein, erhält man:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta_{R,m} S = \lim_{T \rightarrow 0} \sum_i^k v_i S_{m,i} = 0. \quad (2.4)$$

PLANK erkannte, dass dies nur erfüllt sein kann, wenn entweder alle molaren Entropien $S_{m,i}$ gleich groß oder gleich null sind. Deshalb erweiterte er das NERNSTSche Wärmetheorem und definierte die Entropie idealer, kristalliner und reiner Festkörper am absoluten Nullpunkt als null (Planck 1912).

Merke 5 (Dritter Hauptsatz)

$$\lim_{T \rightarrow 0} S \equiv 0 \quad (2.5)$$

Für reine, perfekt geordnete Substanzen ist die Entropie am absoluten Nullpunkt gleich null.

Damit hat jeder Stoff eine bestimmte positive Entropie.

In der Realität gibt es in manchen Fällen sogenannte Nullpunktsentropien. Diese lassen sich am Beispiel von Wasser nachvollziehen: Wir wissen, dass jedes Sauerstoffatom tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben ist. Zu zwei davon werden kurze σ -Bindungen ausgebildet, zu den zwei anderen längere Wasserstoffbrücken. Hierbei ist es rein zufällig, welche zwei der vier Bindungen nun σ -Bindungen sind und welche die Wasserstoffbrücken sind. Dies führt für N Wassermoleküle zu 2^N gleich wahrscheinlichen Anordnungsmöglichkeiten und damit zu einer Nullpunktsentropie ungleich null. Auch bei Gläsern gibt es viele Konfigurationsmöglichkeiten, sodass es auch hier eine Nullpunktsentropie gibt (Lieb 1967; Julian et al. 1983).

Grundlagen der Thermodynamik für Studierende der
Chemie

Die wichtigsten Themen der physikalischen Chemie

Jablonka, K.M.

2017, VIII, 79 S. 15 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-17020-2