

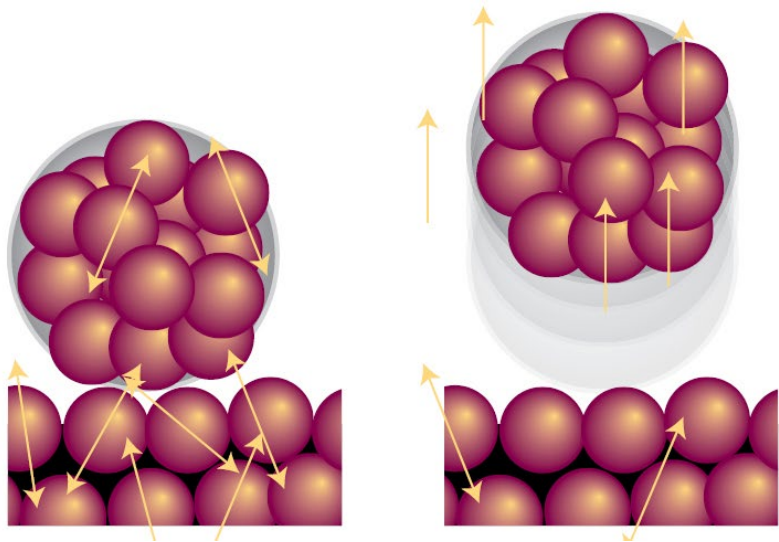
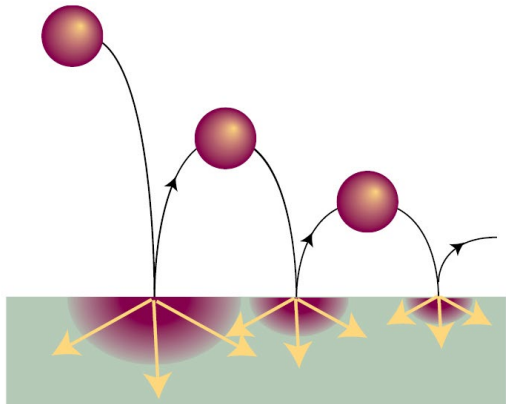
4. Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Motivation: Alle Prozesse lassen sich in zwei Gruppen einteilen:
solche, die freiwillig ablaufen und solche, die nicht freiwillig ablaufen!

Beispiele:

Wir werden sehen, dass freiwillig ablaufende Vorgänge immer so verlaufen, dass aus der Umverteilung der Energie (nur das ist erlaubt, weil insgesamt Energieerhaltung gelten muss) eine größere „Unordnung“ entsteht!

→ Entropiebegriff



Wir müssen also die Richtung des Prozesses herausfinden, die zu einer ungeordneteren Verteilung der Gesamtenergie des abgeschlossenen Systems führt.

4.1. Die Entropie

Bei einer freiwilligen Zustandsänderung nimmt die Entropie eines abgeschlossenen Systems zu:

$$\Delta S_{\text{ges}} > 0$$

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Def.: Die Größe $S = k_B \ln W$ bezeichnet man als Entropie eines Systems. Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $R = N_A \cdot k_B$) und W die Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten, die Gesamtenergie des Systems auf die unterschiedlichen Zustände der Atome oder Moleküle zu verteilen (statistische Definition der Entropie).

Def.: Die Entropieänderung eines Systems bei einer definierten Zustandsänderung von A nach E kann man bestimmen, indem man die Wärmemenge ermittelt, die auf einem reversiblen Weg von A nach E ausgetauscht wird:

$$\Delta S = \int_A^E dq_{\text{rev}}/T \quad \text{bzw.} \quad dS = dq_{\text{rev}}/T$$

(thermodynamische Definition der Entropie).

Die Einheit der Entropie ist demnach

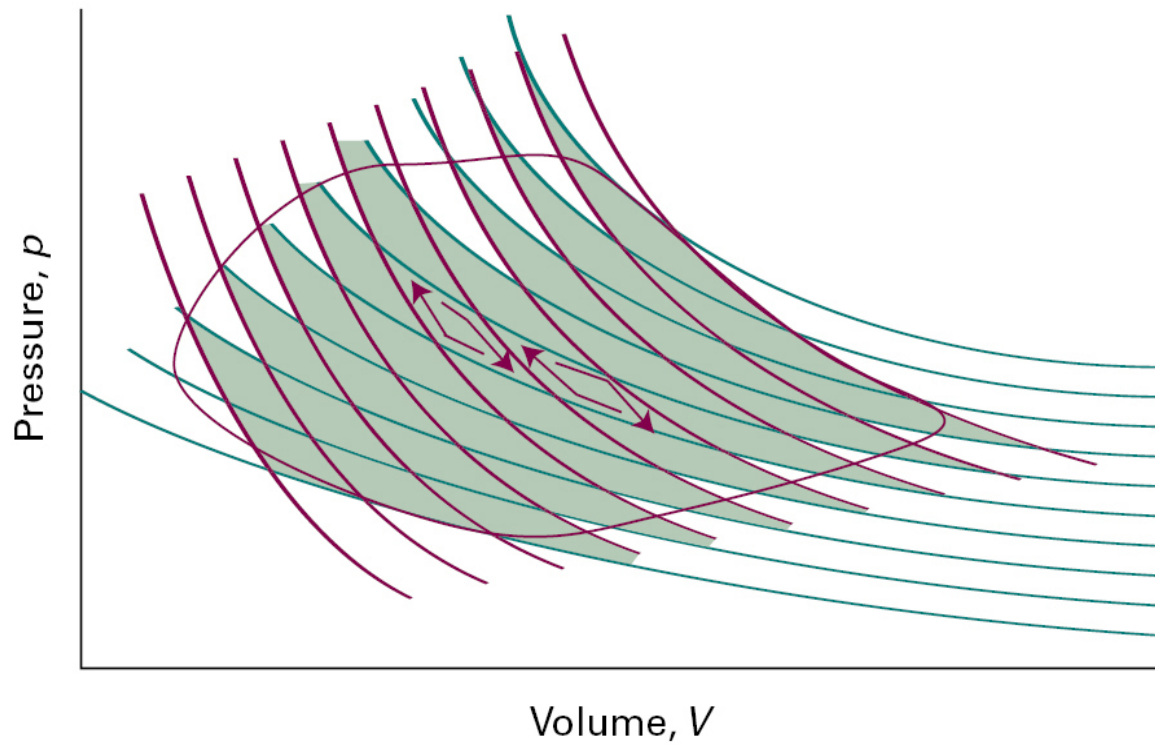
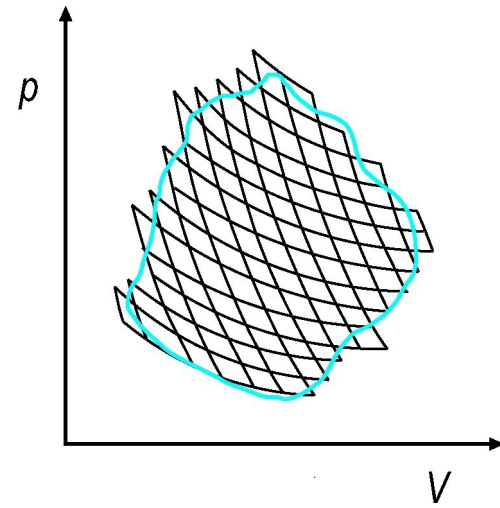
$\text{J}/(\text{molK})$ oder J/K (je nachdem, ob aufs Mol bezogen oder nicht;
dito Standardentropie, molare Standardentropie)

s.a. oben statistische Definition der Entropie

→ Einheit von k_B

Satz: Die Entropie ist eine Zustandsfunktion.

Beweisidee: S ist Zustandsfunktion



Def.: Die Größe

$$\varepsilon = 1 - T_k/T_w$$

bezeichnet man als Carnot-Wirkungsgrad einer reversibel mit einem idealen Gas als Arbeitsmedium operierenden Wärmekraftmaschine

Sätzchen: Für eine beliebige Zustandsänderung gilt die Clauiussche Ungleichung (1865)

$$dS \geq dq/T$$



Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796 – 1832)



Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822 – 1888)

4.1.1. Entropieänderungen bei Phasenübergängen

Satz: Die Entropieänderung bei einem Phasenübergang (Phasengleichgewicht, reversibel) beträgt bei konstantem Druck

$$\Delta_{\text{trans}} S = \Delta_{\text{trans}} H / T_{\text{trans}} \quad (\text{weil } q = \Delta_{\text{trans}} H)$$

Folgerung: Für exotherme Phasenübergänge ($\Delta_{\text{trans}} H < 0$, z.B. Gefrieren, Kondensation) ist ΔS negativ, für endotherme positiv

Table 3A.1* Standard entropies (and temperatures) of phase transitions, $\Delta_{\text{trs}} S^\ominus / (\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$

	Fusion (at T_f)	Vaporization (at T_b)
Argon, Ar	14.17 (at 83.8 K)	74.53 (at 87.3 K)
Benzene, C ₆ H ₆	38.00 (at 279 K)	87.19 (at 353 K)
Water, H ₂ O	22.00 (at 273.15 K)	109.0 (at 373.15 K)
Helium, He	4.8 (at 8 K and 30 bar)	19.9 (at 4.22 K)

* More values are given in the *Resource section*.

Table 3A.2* The standard enthalpies and entropies of vaporization of liquids at their normal boiling points

	$\Delta_{\text{vap}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\theta_b/^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{vap}}S^\ominus/(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$
Benzene	30.8	80.1	87.2
Carbon tetrachloride	30	76.7	85.8
Cyclohexane	30.1	80.7	85.1
Hydrogen sulfide	18.7	-60.4	87.9
Methane	8.18	-161.5	73.2
Water	40.7	100.0	109.1

* More values are given in the *Resource section*.

(noch ein) Sätzchen: Für viele verschiedene Flüssigkeiten ist die Standardverdampfungsentropie ungefähr 85 J/(K mol) (Pictet-Troutonsche Regel, empirisch).



Raoul Pictet

Raoul Pierre Pictet (1846 – 1929)



Frederick Thomas Trouton (1863 -1922)

4.1.2. Temperaturabhängigkeit der Entropie

Kennt man die Entropie bei einer Temperatur sowie die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität, kann man die Entropie bei jeder anderen Temperatur bestimmen.

4.1.3. Messung der Entropie und Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Nernstsches Wärmetheorem: Die Entropiedifferenzen bei allen physikalischen und chemischen Stoffumwandlungen nähern sich dem Wert null, wenn sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkt nähert:

$$\Delta S \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0$$

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik:

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. Sie tut das im Fall ideal kristallisierter Festkörper (Formulierung von Lewis und Randall).

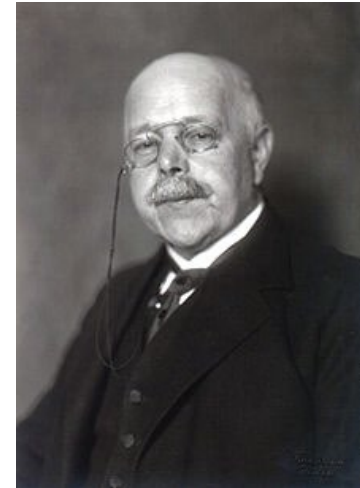
Etwas mutiger (Planck):

$$\lim_{T \rightarrow 0} S (\text{idealer Festkörper}) = 0$$

$$T \rightarrow 0$$



Walther Nernst (1864 – 1941)



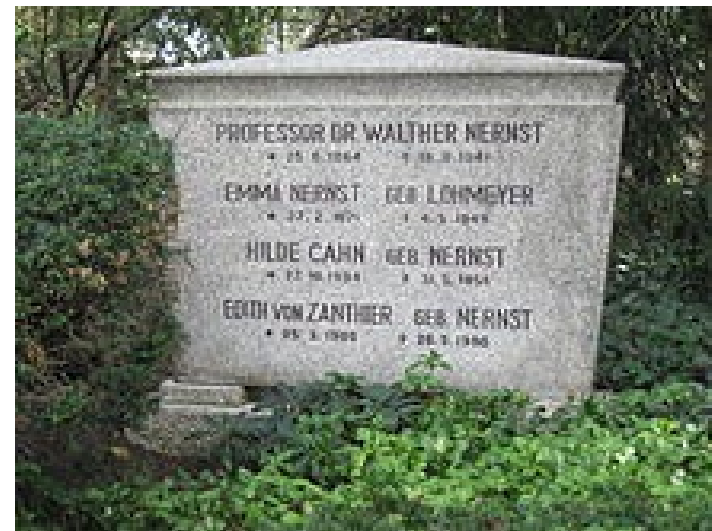
Nobelpreis für Chemie des Jahres 1920, verliehen 1921 „als Anerkennung für seine thermochemischen Arbeiten“ (III. Hauptsatz)



1905: Göttingen - Berlin



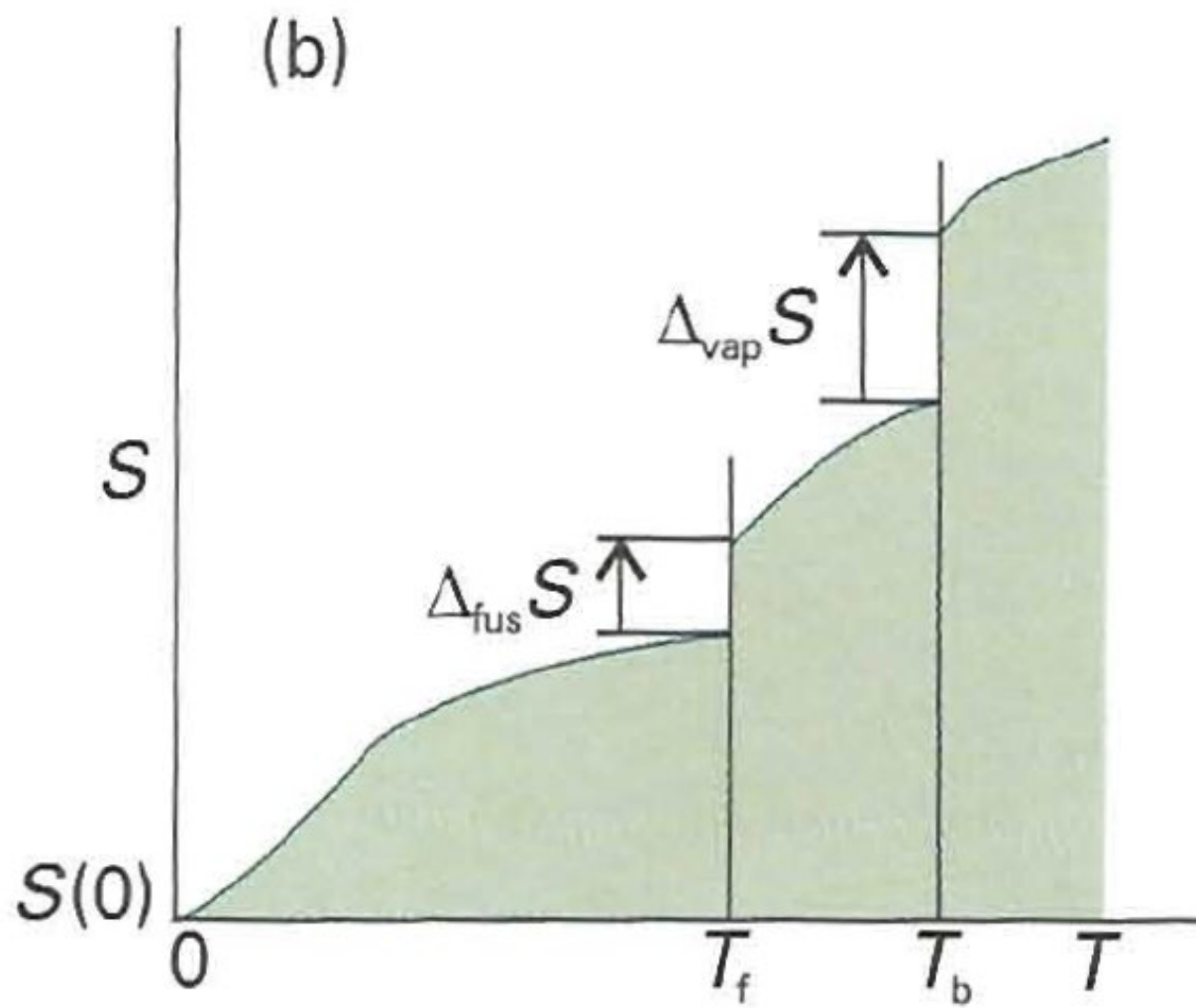
Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858 – 1947)
1918 Nobelpreis für Physik (1919 verliehen)

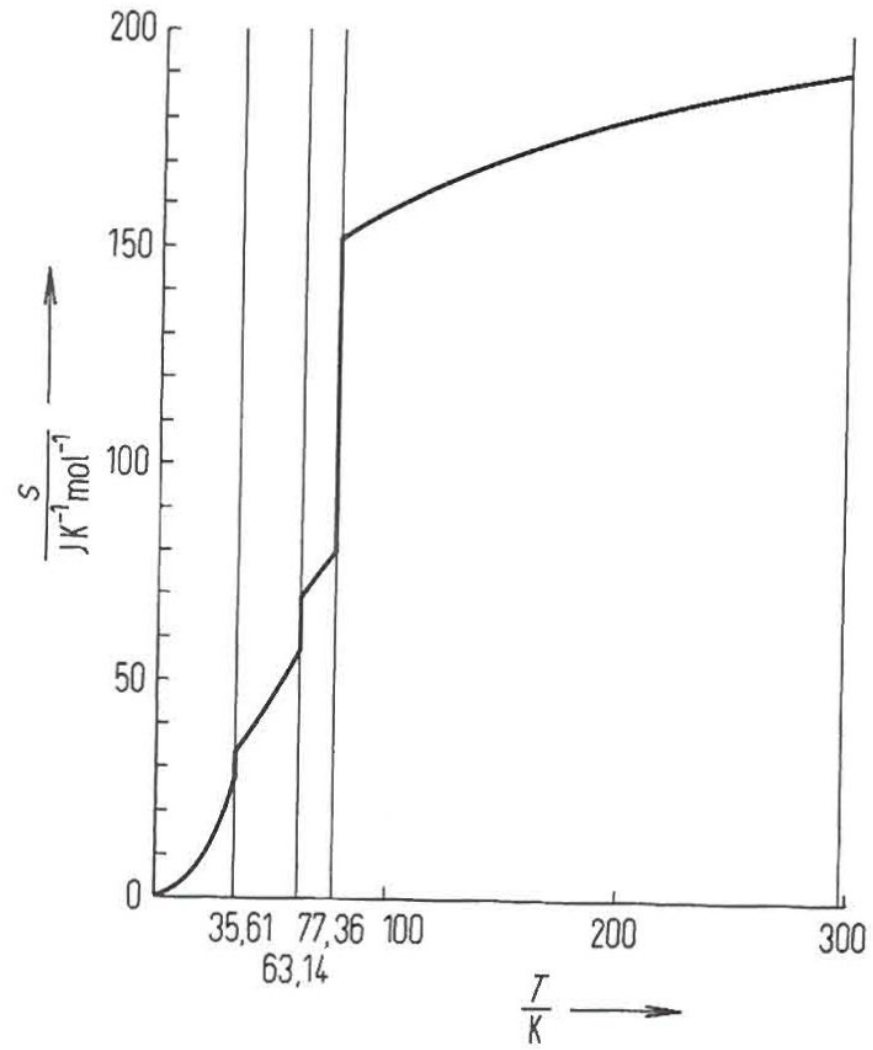


Stadtfriedhof Göttingen: Grab von Max Planck und Walther Nernst

Die Messung der Entropie erfolgt, indem man die Wärmekapazität c_p bei verschiedenen Temperaturen misst, das Integral (∇) auswertet, alle Phasenübergangsentropien $\Delta_{\text{trans}} S = \Delta_{\text{trans}} H / T_{\text{trans}}$ hinzuzählt und $S = 0$ bei $T = 0$ setzt:

Anmerkung: Die Messung von c_p bei sehr tiefen Temperaturen ist schwierig. Daher werden die Werte bei tiefsten Temperaturen einem Gesetz $c_p = aT^3$ angepaßt, der Parameter a daraus bestimmt und c_p auf $T = 0$ extrapoliert (Debyesches T^3 – Gesetz, \rightarrow Quantenmechanik!)





Bemerkung: Ähnliches gilt (natürlich) auch für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie (Kirchhoffsches Gesetz)

Def.: Solche Entropien nennt man Entropien nach dem dritten Hauptsatz (third law entropies) oder einfach Entropien (!). Im Standardzustand: S^\ominus (J)

Def.: Standardreaktionsentropien erhält man analog den Standardreaktionsenthalpien als Differenzen der Entropien der reinen, getrennt vorliegenden Produkte und der reinen, getrennten Reaktanden:

$$\Delta_R S^\ominus = \sum \nu_j S^\ominus (J)$$

4.2. Freie Energie und Freie Enthalpie

Def.: Die Größe

$$A = U - TS$$

bezeichnet man als Freie Energie eines Systems. Man findet auch die Bezeichnungen Helmholtz-Energie oder Helmholtzsche Freie Energie. (In der deutschen Literatur findet sich mitunter das Symbol F.)

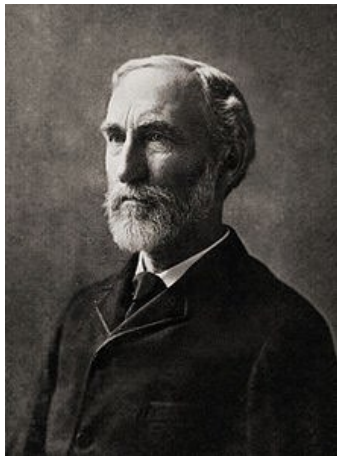
Satz: Die Änderung der Freien Energie entspricht der Arbeit, die das System maximal leisten kann. Daher wird A auch als maximale Arbeit oder Arbeitsfunktion bezeichnet.

Viel wichtiger:

Def.: Die Größe

$$G = H - TS$$

bezeichnet man als Freie Enthalpie eines Systems. Man findet auch die Bezeichnung Gibbs-Energie.



Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903) Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821 – 1894)

Satz: Chemische Reaktionen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck verlaufen genau dann freiwillig, wenn sie mit einer Abnahme der Freien Enthalpie verbunden sind ($\Delta G_{T,p} \leq 0$).

Bei $T = \text{konst.}$ können wir schreiben:

$$dG = dH - TdS \text{ bzw. } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (00)$$

von oben:

$$dA = dU - TdS \text{ bzw. } \Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

Anmerkung: Es kann also freiwillig ablaufende endotherme Reaktionen geben, nämlich dann, wenn die Entropie des Systems um soviel zunimmt, dass $T\Delta S$ positiv und sein Betrag größer als ΔH wird!

Def.: Die Freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^\ominus$ ist definiert als die Differenz zwischen den Freien Standardenthalpien von Reaktanden und Produkten in ihren jeweiligen Standardzuständen bei der angegebenen Reaktionstemperatur.

Sie ist außerdem erhältlich aus

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T\Delta_R S^\ominus \quad (T = \text{konst.})$$

Def.: Die Freie Standardbildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}G^{\ominus}$ entspricht der Freien Standardreaktionsenthalpie der Bildung einer Verbindung aus den Elementen in ihren jeweiligen Referenzzuständen.

Analog zu $\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$ und $\Delta_{\text{R}}S^{\ominus}$ können wir schreiben:

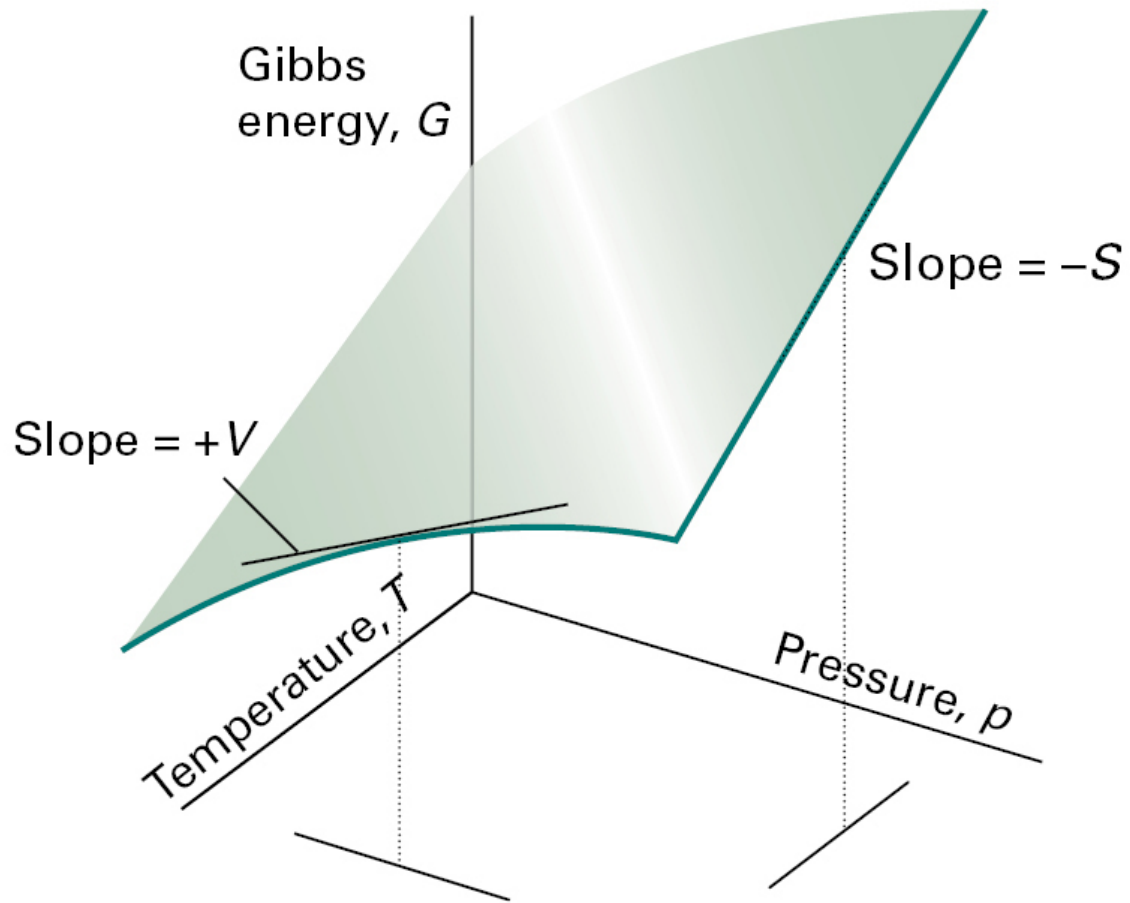
$$\Delta_{\text{R}}G^{\ominus} = \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \Delta_{\text{B}}G^{\ominus} (\text{J})$$

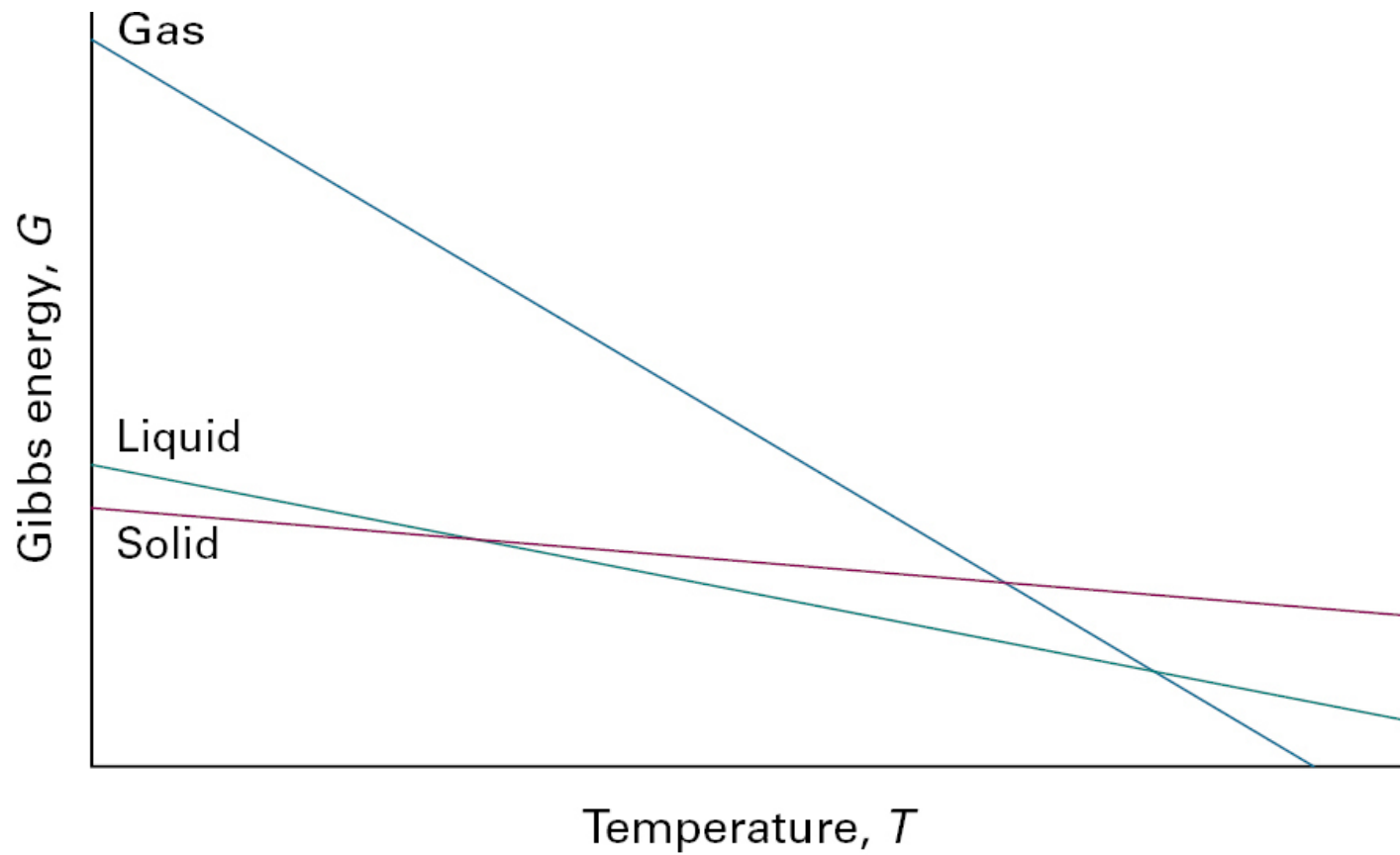
Freie Enthalpien sind bestimmbar aus:

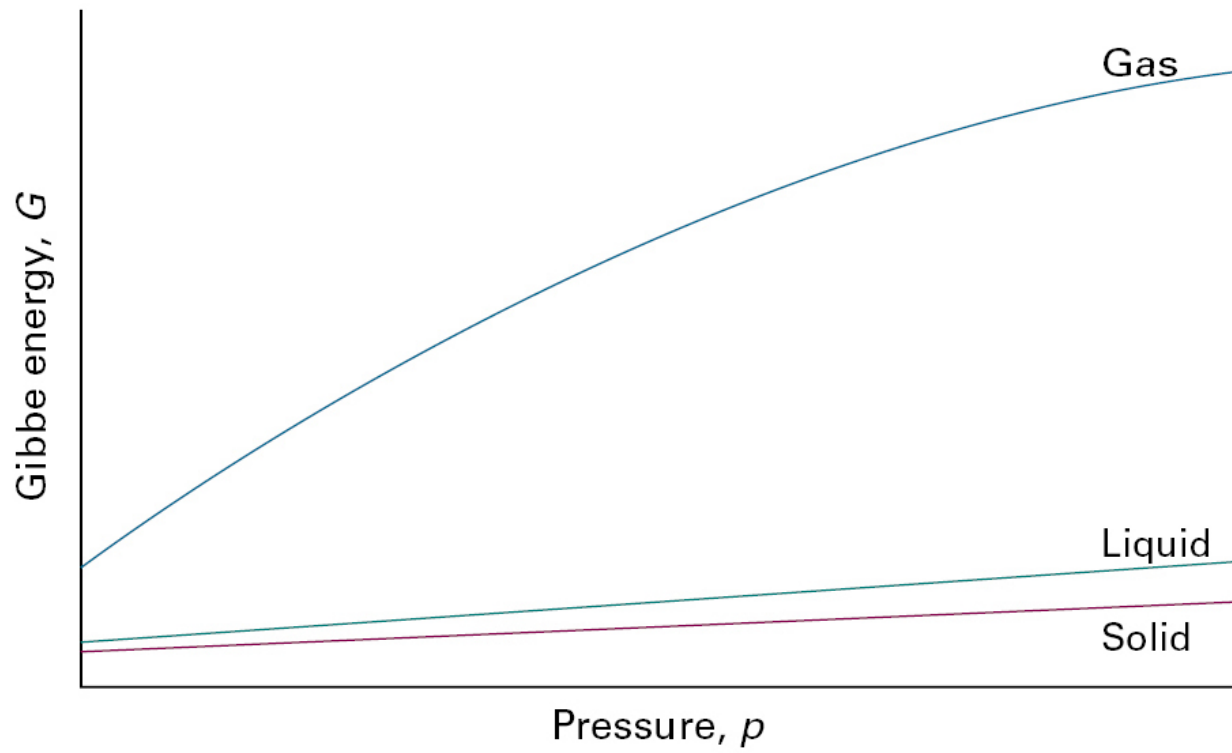
- 1) ΔH und ΔS
- 2) Gleichgewichtskonstanten
- 3) elektrochemischen Rechnungen
- 4) spektroskopischen Meßwerten

5. Verbindung von Erstem und Zweitem Hauptsatz

5.1. Mehr zur Freien Enthalpie







5.1.1. Die Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie (Gibbs-Helmholtz-Gleichung)

5.1.2. Die Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie

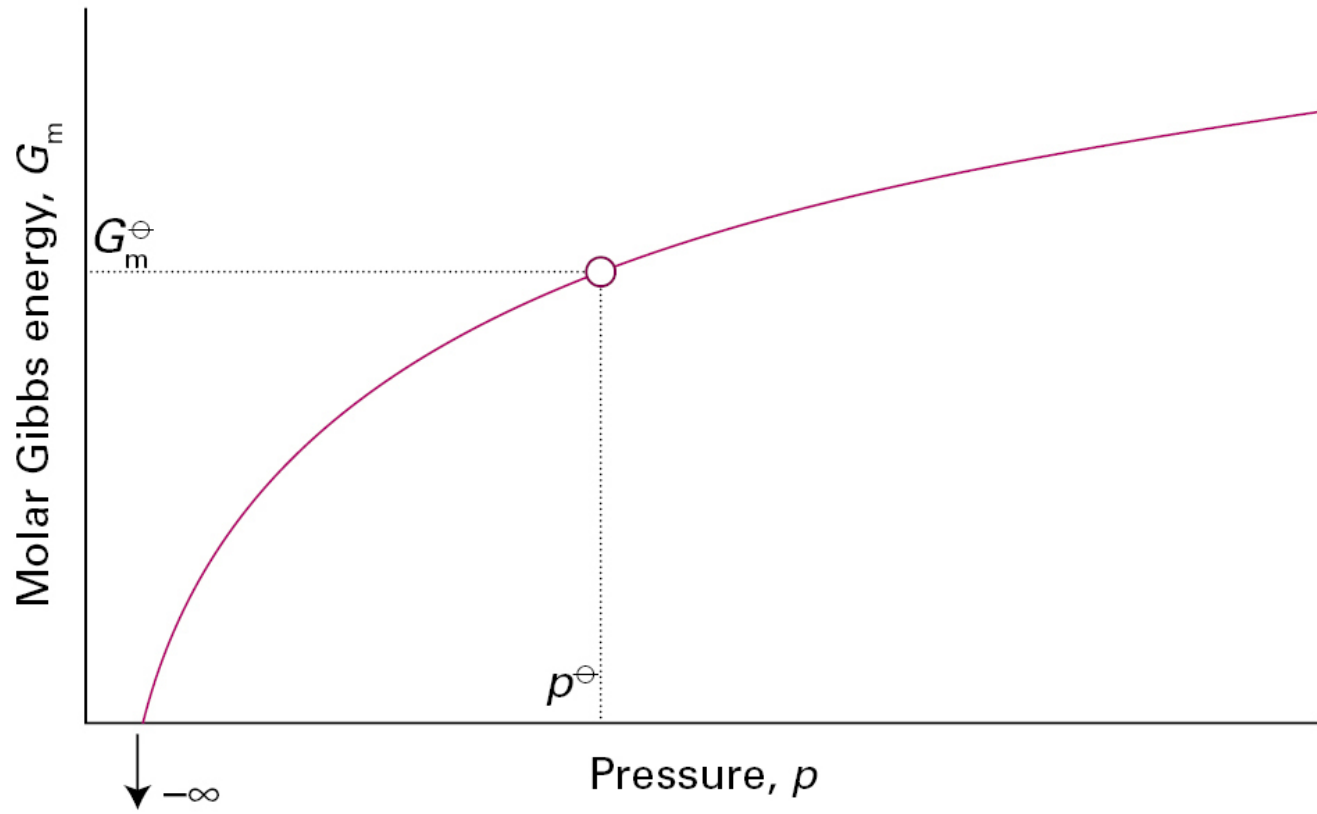
6. Das chemische Potential, Phasenumwandlungen

6.1. Das chemische Potential

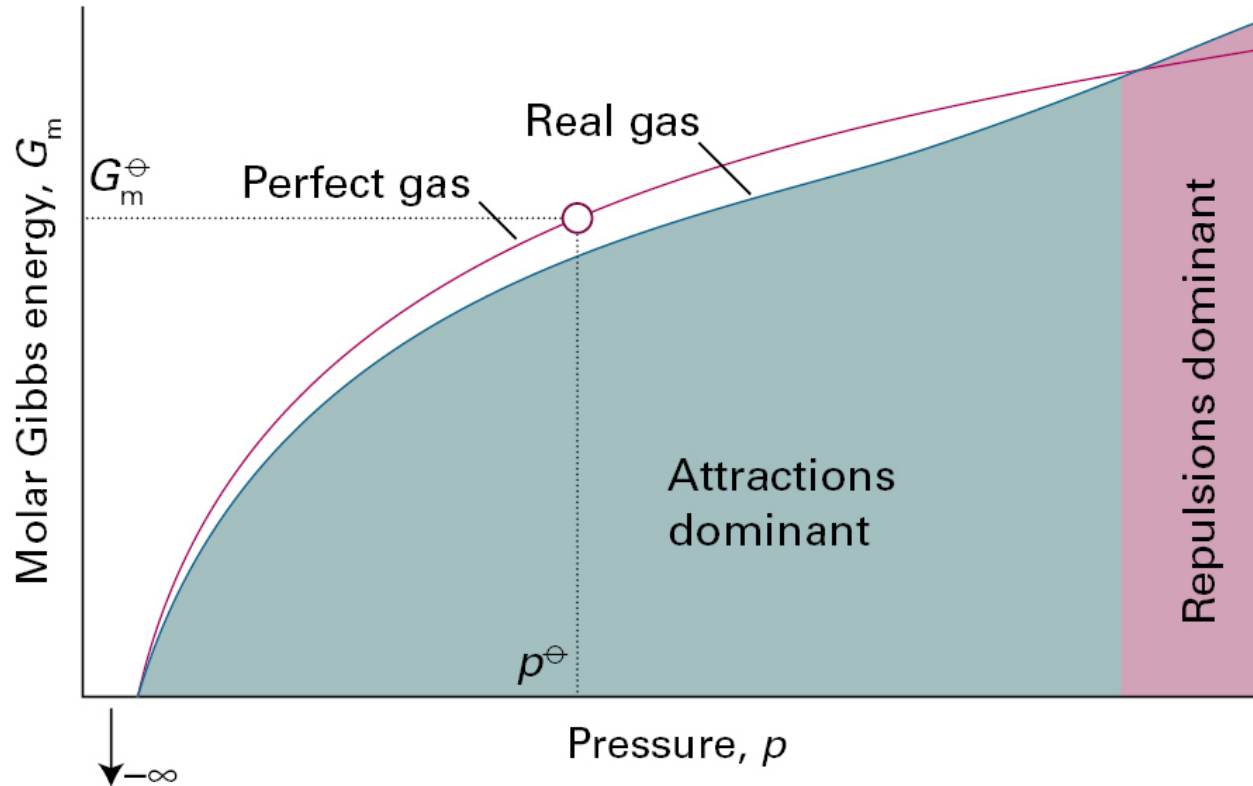
Def.: Das chemische Potential eines reinen Stoffes ist definiert als

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T}$$

Es gibt also an, wie sich die Freie Enthalpie eines Systems verhält bei Änderung seiner Zusammensetzung.



6.1.1. Die Fugazität (Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials eines realen Gases)



Def.: Um die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials eines realen Gases zu beschreiben, ersetzt man in

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)$$

den Druck p durch einen effektiven Druck f , der Fugazität genannt wird:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln(f/p^\ominus)$$

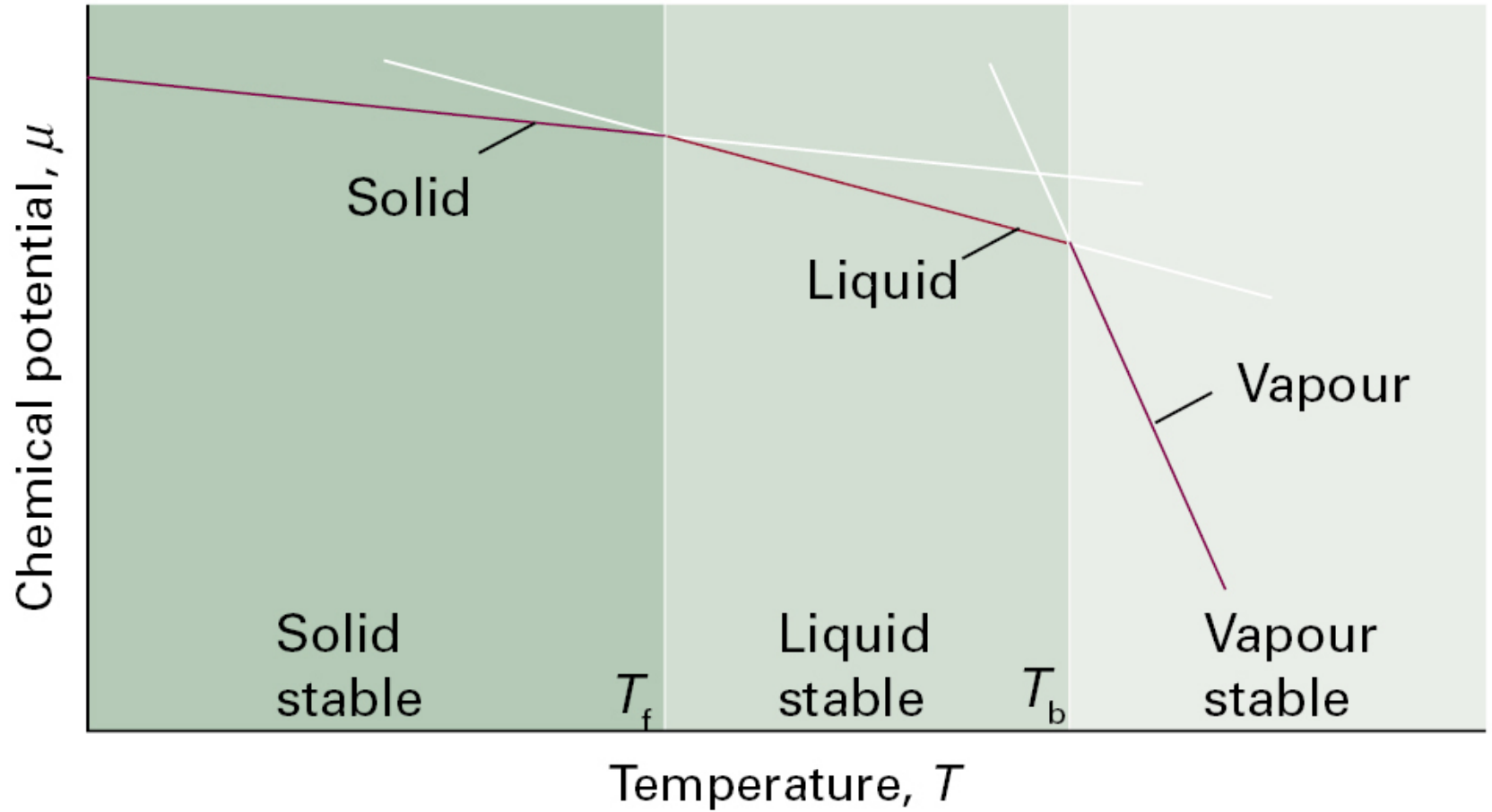
Unter Verwendung von $f = \gamma p$, mit γ dem Fugazitätskoeffizienten, erhält man

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus) + RT \ln \gamma$$

→ aus $RT \ln \gamma$ ist die Abweichung vom idealen Verhalten abzulesen!

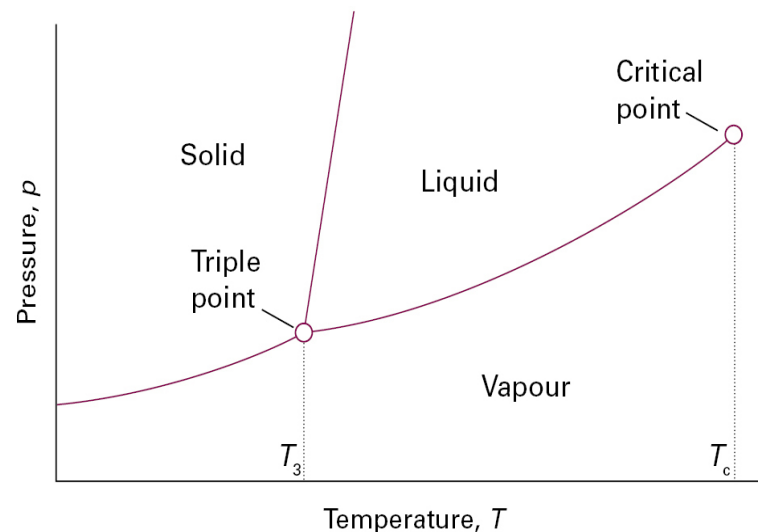
6.2. Phasenumwandlungen

- 1) Sieden, Erstarren, α in β N_2 ... verläuft ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung
- 2) Freiwillige Umwandlung $\rightarrow \Delta G < 0$; reine Stoffe $\rightarrow G_m = \mu \rightarrow$
freiwillig ablaufende Zustandsänderungen verlaufen in Richtung geringeren chemischen Potentials



6.2.1. Phasendiagramme

Def.: Das Phasendiagramm eines Stoffes ist eine graphische Darstellung der Druck- und Temperaturbereiche, in denen die einzelnen Phasen thermodynamisch stabil sind. Die Bereiche werden durch Phasengrenzlinien voneinander getrennt.



Am Tripelpunkt sind alle drei Phasen im Gleichgewicht (nicht beeinflussbar). Die Gas-Flüssigkeitslinie heißt Dampfdruckkurve.

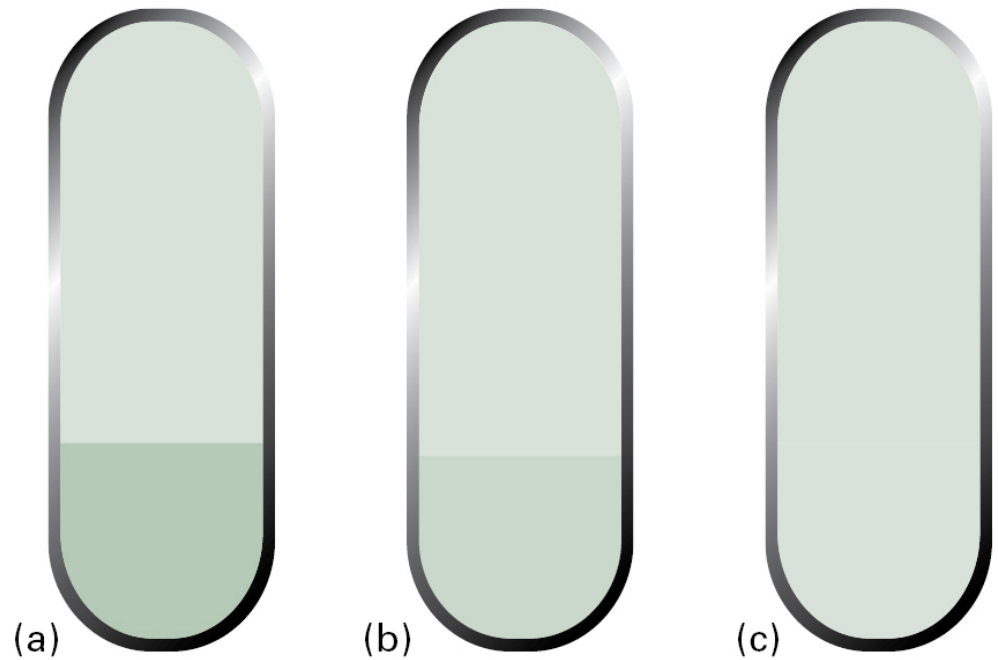
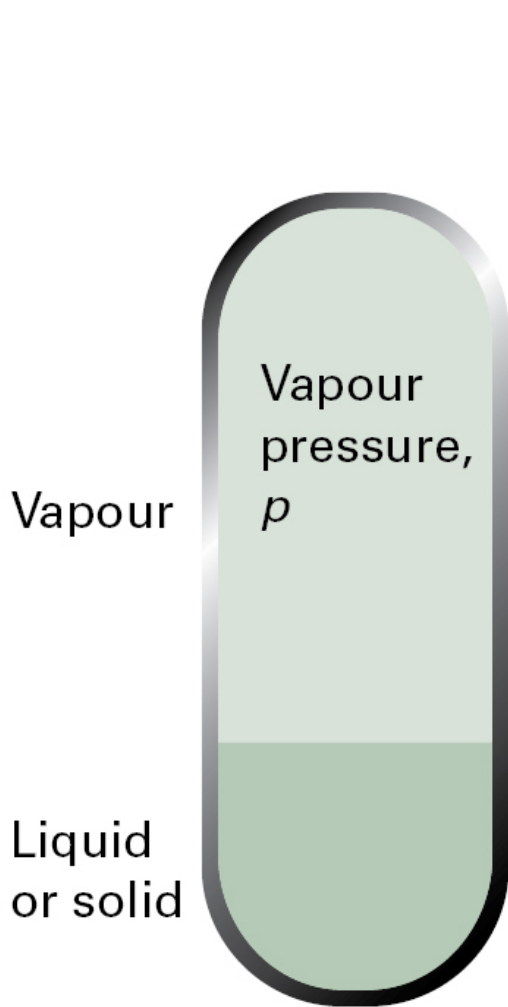
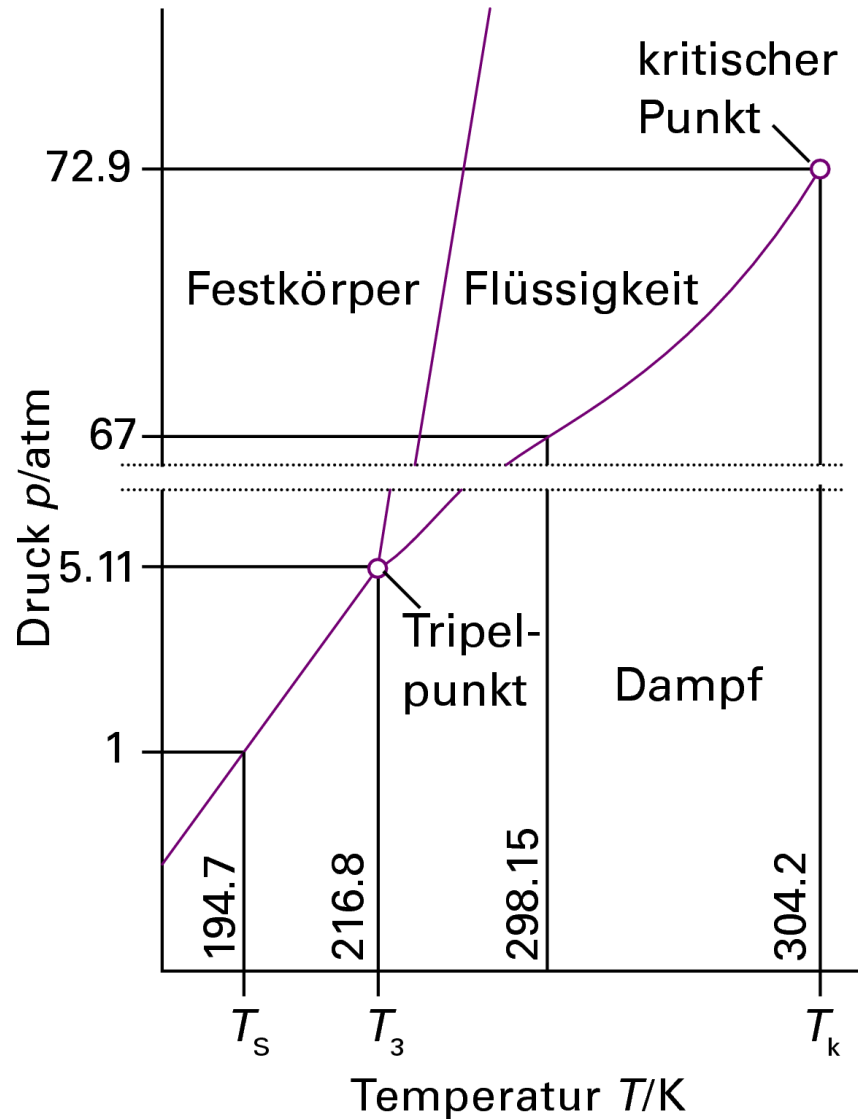
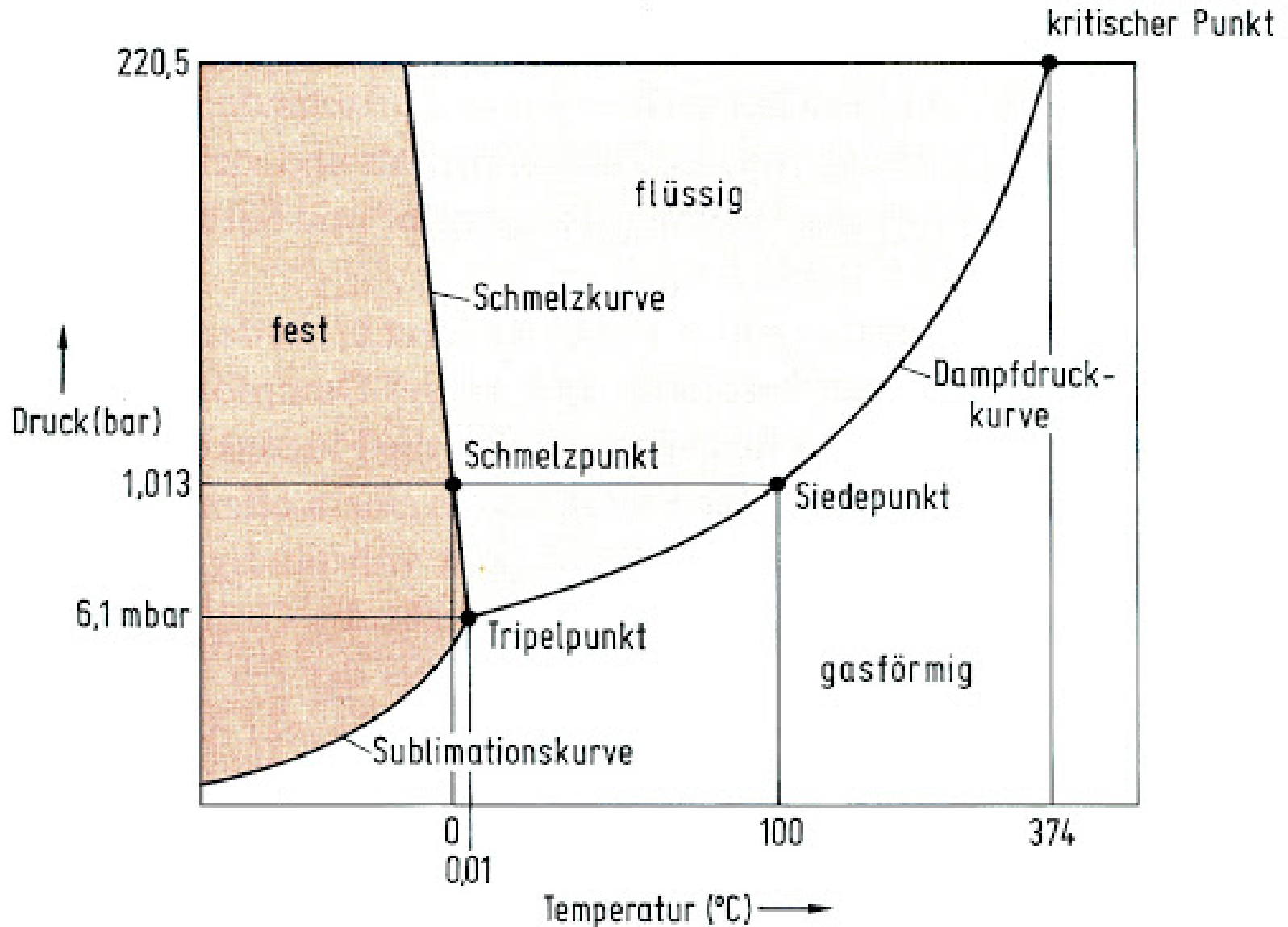


Figure 4A.6 (a) A liquid in equilibrium with its vapour. (b) When a liquid is heated in a sealed container, the density of the vapour phase increases and that of the liquid decreases slightly. There comes a stage (c) at which the two densities are equal and the interface between the fluids disappears. This disappearance occurs at the critical temperature. The container needs to be strong: the critical temperature of water is $374\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the vapour pressure is then 218 atm.

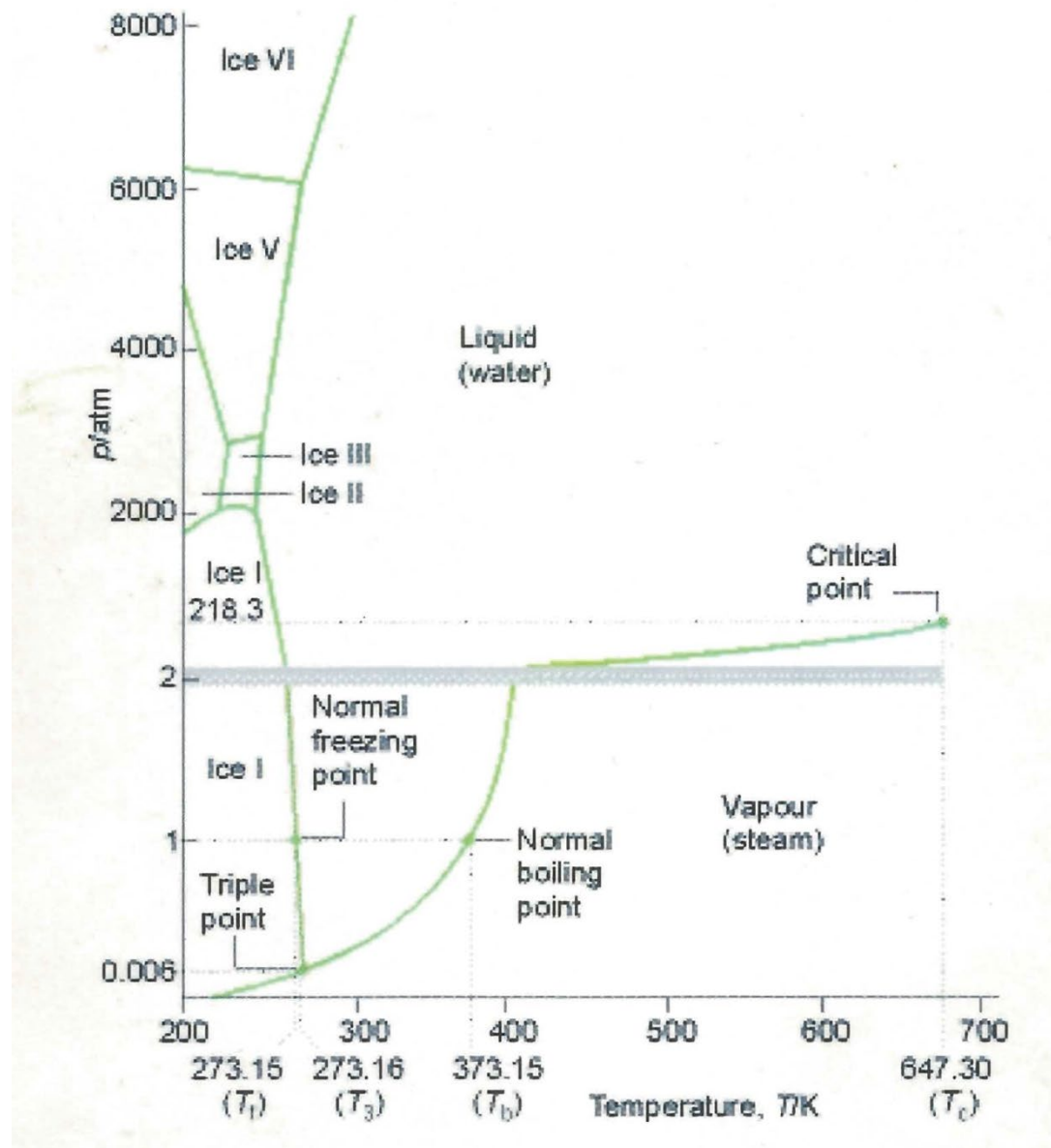
a) Phasendiagramm von CO₂



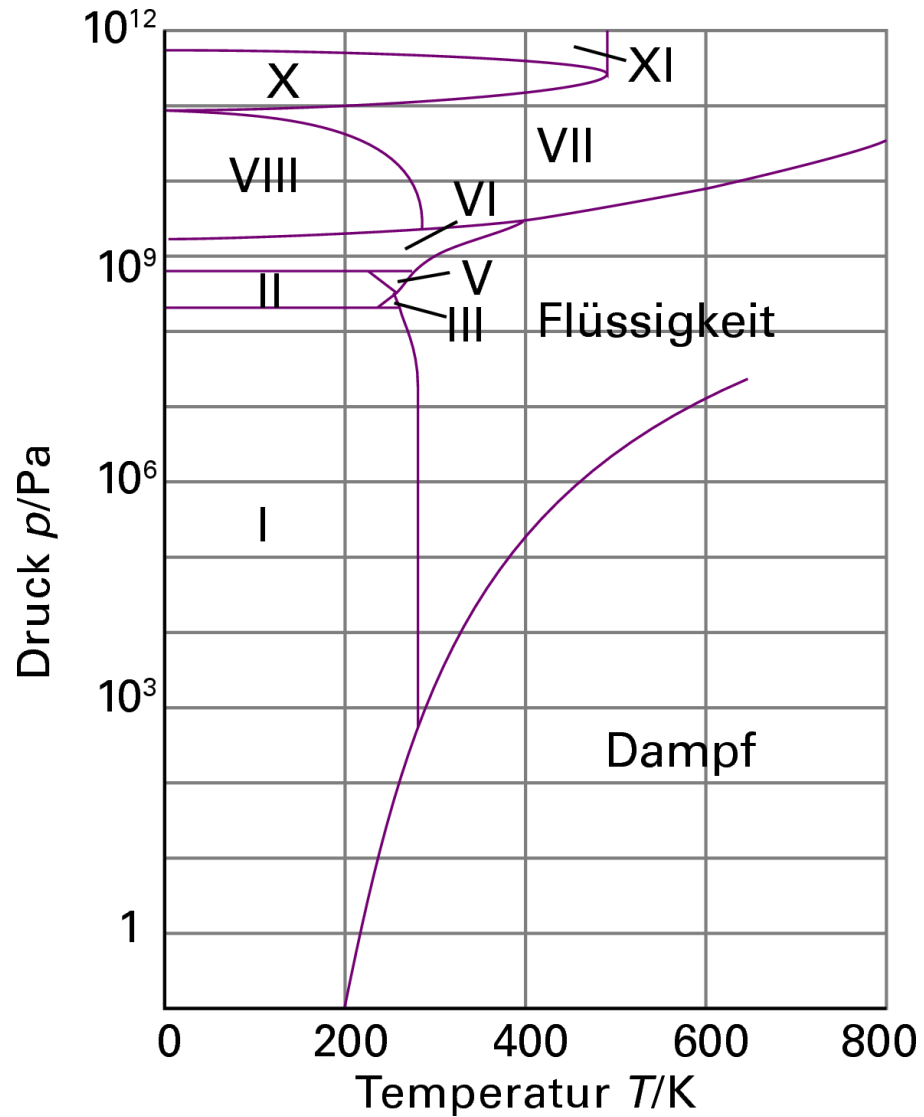
b) Phasendiagramm von Wasser



Phasendiagramm von Wasser



Phasendiagramm von Wasser



6.2.2. Phasenübergänge

Satz: Im Gleichgewicht ist das chemische Potential eines Stoffes überall in der Probe gleich groß, unabhängig davon, wie viele Phasen existieren.

6.2.2.1. Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials

Unter 5.1.: $(\partial G/\partial T)_p = -S$

wegen $\mu = G_m \rightarrow$ $(\partial\mu/\partial T)_p = -S_m$

- 1) Das chemische Potential eines reinen Stoffes sinkt mit steigender Temperatur, weil immer $S_m > 0$
- 2) Die Steigung der Funktion $\mu(T)$ ist für Gase größer als für flüssige Phasen, weil $S_m(\text{g}) > S_m(\text{l})$

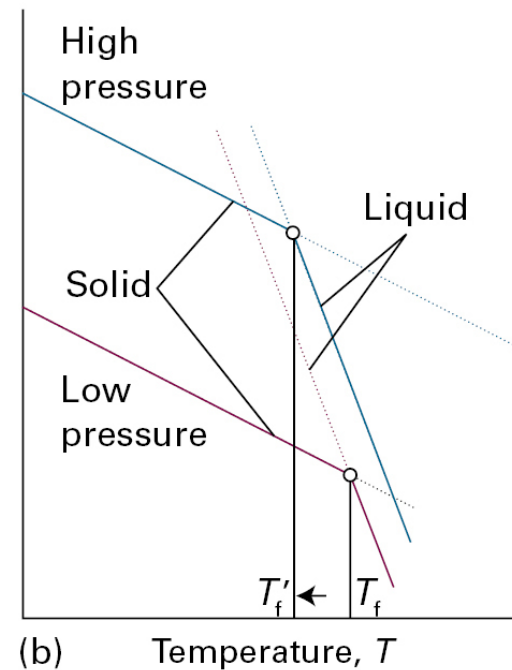
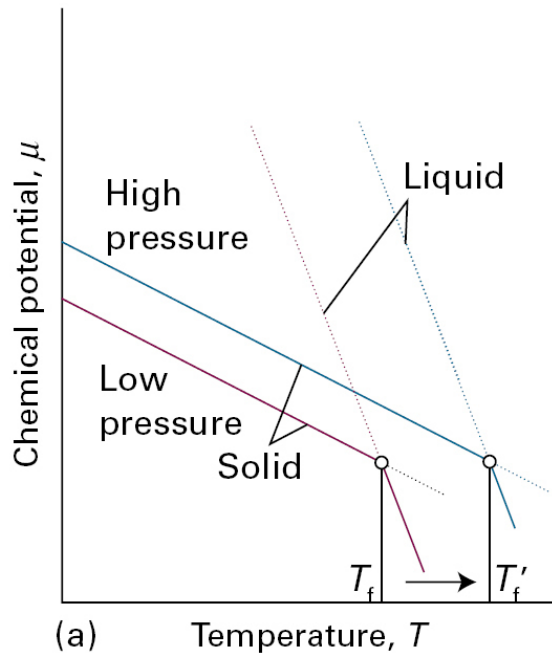
6.2.2.2. Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials; die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck

Ebenfalls unter 5.1.: $(\partial G/\partial p)_T = V$

wegen $\mu = G_m \rightarrow$ $(\partial \mu/\partial p)_T = V_m$ (Δ)

- 1) Das chemische Potential jeder Substanz nimmt mit steigendem Druck zu, weil immer $V_m > 0$
- 2) Fast immer ist $V_m(l) > V_m(s) \rightarrow$ das chemische Potential der flüssigen Phase nimmt bei steigendem Druck stärker zu als das des Feststoffes, daher steigt die Schmelztemperatur

Für Wasser gilt: $V_m(l) < V_m(s) \rightarrow$ die Schmelztemperatur sinkt etwas mit zunehmendem Druck



6.2.2.3. Die Druckabhängigkeit des Dampfdrucks

Satz: Der Anstieg des Dampfdruckes einer kondensierten Phase mit steigendem Druck folgt der Gleichung

$$p = p^* \exp(V_m \Delta p / RT)$$

wobei p^* der Dampfdruck ohne äußeren Druck Δp ist und p der Dampfdruck mit äußerem Druck Δp ist.

6.2.3. Phasengrenzlinien, (Clausius-)Clapeyronsche Gleichungen

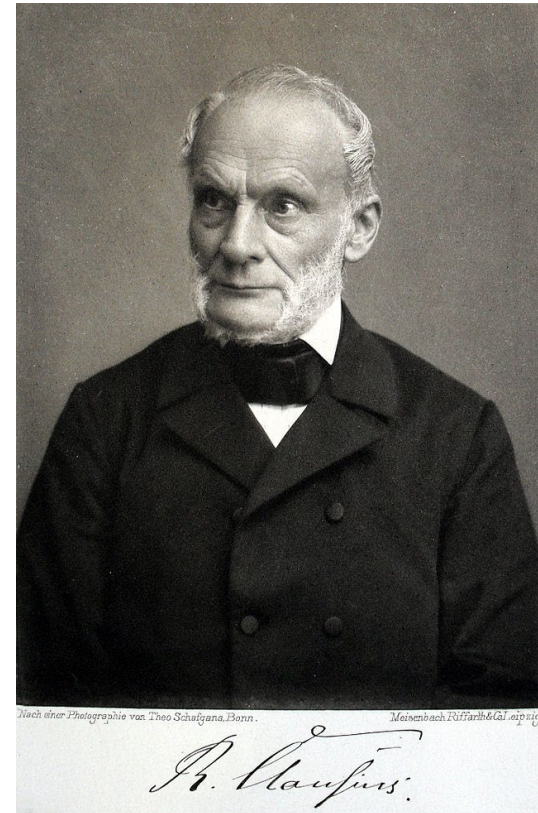
Allgemein: an der Phasengrenzlinie herrschen immer Gleichgewichtsbedingungen

→ $\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$ für Phasen α und β

→ Auflösen gibt Phasengrenzlinie in Form einer Funktion $p(T)$



Émile Clapeyron (1799 – 1864)



Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822 -1888)
Clausius gilt als Entdecker des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, Schöpfer der Begriffe Entropie und Virial