

7 Entropie und zweiter Hauptsatz

7.1 Einführung

Die Entropie wurde im Zusammenhang mit dem Carnotschen Kreisprozess durch *Clausius* (im Jahr 1865) definiert, aber erst mit den Methoden der Statistik konnte ihr eine anschauliche Eigenschaft zugeordnet werden, die als *Maß der Unordnung* in einem System gedeutet wird. Es ist jedoch besser, die Entropie mit der Zahl der energetischen und der räumlichen Anordnungsmöglichkeiten der Teilchen eines Systems zu korrelieren. So wie jedes System ein Volumen einnimmt, besitzt es auch Entropie. Im Gegensatz zum Volumen kann sich die Entropie aber in allen Aggregatzuständen erheblich verändern, also nicht nur bei Gasen. Anders als beim Volumen kommt es bezüglich der Entropie bei irreversiblen Prozessen unter Beteiligung der Umgebung auch nicht zu einer ausgeglichenen Bilanz, sondern zu einer Zunahme der Entropie im Gesamtsystem.

In Analogie zum Volumen beeinflussen die intensiven Zustandsgrößen Druck und vor allem die Temperatur die Entropie eines Systems. Während aber die Isothermen eines idealen Gases im p, V -Diagramm Hyperbeln darstellen, gibt es im T, S -Diagramm keine dem Gesetz von Boyle entsprechende Beziehung für den Term TS .

Als extensive Größe nimmt der Betrag der Entropie eines Reinstoffs bei konstantem Druck und konstanter Temperatur linear mit der Stoffmenge zu. Beim Vermischen mit einem anderen Stoff kommt es jedoch nicht einfach zu einer Addition der Entropie der beiden Systeme, sondern zusätzlich immer zu einer Vermehrung der Entropie.

Die besondere Bedeutung der Entropie liegt darin, dass sie uns Aussagen über die Irreversibilität thermodynamischer Prozesse ermöglicht, wenn wir gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik das interessierende System gemeinsam mit seiner Umgebung als ein formal abgeschlossenes System behandeln. Die Zunahme der Entropie können wir dann unter besonderen Bedingungen mit der Triebkraft eines Prozesses im betrachteten System verknüpfen. Der Betrag dieser Triebkraft lässt sich mit Hilfe eines, gegebenenfalls nur gedanklichen, Alternativprozesses ermitteln, der reversibel, also unter Konstanz der Entropie im Gesamtsystem durchgeführt wird.

7.2 Definition der Entropie

7.2.1 Festlegung der Entropie über die reversibel übertragene Wärme

Bei vielen Prozessen verändern sich mehr oder weniger gut sichtbar das Volumen und der mit der Zustandsgröße Entropie verknüpfte Ordnungszustand des Systems. Die experimentelle Ermittlung einer Volumenänderung ist aber keineswegs so trivial, wie wir aufgrund der Anschaulichkeit dieser Zustandsgröße vermuten könnten. Die Messung einer Veränderung des Ordnungszustands erscheint mit konventionellen experimentellen Methoden sogar völlig unmöglich. Die Bestimmung sowohl einer Veränderung des Volumens wie auch der Veränderung der Entropie ist jedoch möglich, wenn der Prozess auf einem Alternativweg unter bestimmten Randbedingungen durchgeführt wird, und zwar über die mit der Umgebung reversibel ausgetauschte Volumenarbeit bzw. die reversibel übertragene Wärme. Dies wird nachfolgend in paralleler Darstellung erläutert.

Änderung des Volumens

Betrachten wir zunächst den in Abb. 6.1 (S. 101) dargestellten Kreisprozess. In allen vier Teilschritten wird Wärme übertragen, aber nur auf zwei Teilschritten tritt Volumenarbeit auf. Dabei ist der Betrag der vom Gas bei seiner isobaren Expansion verrichteten Arbeit größer (Fläche unter BC) als der Betrag der zur Kompression erforderlichen Energie (Fläche unter DA).

Nun bilden wir für die beiden isobaren Teilschritte den Quotienten der isobaren Volumenarbeit, $W = -p(V_2 - V_1)$, und des zugehörigen Drucks. Es resultieren im Betrag identische Terme, da die Differenz der Volumina in beiden Teilschritten gleich ist. Die Summe dieser Quotienten, bzw. ihr Kreisintegral hat daher unter Beachtung der Vorzeichen den Wert Null. Der Quotient stellt somit die Änderung einer Zustandsgröße dar. Dieses Ergebnis überrascht nicht, denn die Quotienten entsprechen jeweils der Änderung der Zustandsgröße Volumen.

Bei einem isobaren Prozess kann so aus der Prozessgröße Volumenarbeit die Änderung der Zustandsgröße Volumen berechnet werden:

$$-\frac{(\delta W_{\text{Vol}})_p}{p} = dV \quad (p = p_{\text{ex}}) \quad (7.1)$$

Diese Berechnung einer Veränderung des Volumens aus der isobaren Volumenarbeit kann auch für andere Prozesse, z. B. für die vier Teilschritte des Carnotschen Kreisprozesses, bei denen sich der Druck kontinuierlich ändert, durchgeführt werden. Allerdings muss dazu der Prozess in zahllose Einzelschritte zerlegt werden, die jeder für sich als isobar angesehen werden können. Unter Beachtung der Vorzeichenfestlegung werden dann im p, V -Diagramm alle schmalen Flächenstücke addiert, bzw. für den Grenzfall extrem kleiner Schritte wird eine Integration vorgenommen. Damit ergibt sich für das Kreisintegral des Quotienten aus der reversiblen Volumen-

Änderung der Entropie

Bei dem in Abb. 6.2 (S. 103) dargestellten Carnotschen Kreisprozess tritt bei allen vier Teilschritten Volumenarbeit auf, aber nur bei zwei Teilschritten wird Wärme übertragen. Der Betrag der vom Gas bei seiner isothermen Expansion aufgenommenen Wärme ist größer als der Betrag der vom Gas bei seiner isothermen Kompression abgegebenen Wärme.

Bilden wir den Quotienten aus der reversibel-isotherm übertragenen Wärme und der zugehörigen Temperatur, dann ergeben sich im Betrag identische Terme. Dies wird klar, wenn die der Wärme betragsmäßig entsprechende reversible isotherme Volumenarbeit, also $W = -nRT \ln(V_2/V_1)$, jeweils durch die Temperatur geteilt wird. Die Summe der Quotienten aus der reversibel-isotherm übertragenen Wärme und der Temperatur, bzw. ihr Kreisintegral, ist demnach Null. Der Quotient entspricht somit der Änderung einer Zustandsgröße. Diese Zustandsgröße ist die Entropie.

Bei einem reversiblen isothermen Prozess kann somit anhand der Prozessgröße Wärme die Änderung der Zustandsgröße Entropie ermittelt werden:

$$\frac{\delta Q_{\text{rev},T}}{T} = dS \quad (T = T_{\text{ex}}) \quad (7.2)$$

Die Bestimmung einer Veränderung der Entropie aus der reversiblen isothermen Prozessgröße Wärme, lässt sich auch bei anderen Prozessen vornehmen, z. B. bei den vier Teilschritten des Kreisprozesses der Abb. 6.1 (S. 101). Dazu muss dieser Prozess allerdings in extrem kleinen Schritten der Veränderung der Temperatur unter jeweils isothermen Bedingungen durchgeführt werden. Die Auftragung erfolgt in einem T, S -Diagramm. Demzufolge wird auch die Addition schmaler Flächen bzw. die Integration in so einem Diagramm vorgenommen. Für das Kreisintegral des Quotienten aus der reversibel übertragenen Wärme und der

arbeit und dem jeweils aktuellen Druck die Beziehung:

$$\oint \frac{(\delta W_{\text{Vol}})_{\text{rev}}}{p} = \oint dV \quad (7.3)$$

Anstelle des Index p wird in dieser Beziehung der Index rev angeschrieben, denn der Druck des Systems ist nicht konstant, allerdings immer gleich dem Außendruck. Unter diesem Gesichtspunkt gilt für jeden reversiblen Prozess die Beziehung (7.5), die formal als die Definition der Zustandsgröße Volumen (über ihre Änderung) angesehen werden kann:

$$-\frac{(\delta W_{\text{Vol}})_{\text{rev}}}{p} \equiv dV \quad (7.5)$$

Am Betrag einer Volumenänderung ändert sich nichts, wenn der Prozess bei gleichem Anfangs- und Endzustand irreversibel verläuft, denn das Volumen ist eine Zustandsgröße. Allerdings kann dann die Beziehung (7.5) nicht zur Berechnung der Volumenänderung herangezogen werden.

jeweils aktuellen Temperatur gilt dann die Beziehung:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \oint dS \quad (7.4)$$

Anstelle der beiden Indizes rev und T wird hier nur der Index rev angeschrieben, da die Temperatur nicht konstant ist. Sie muss aber immer gleich der Temperatur des Wärmespeichers sein. In diesem Fall gilt für jeden Prozess die Beziehung (7.6), in der die Entropie (anhand ihrer Änderung) mit der reversibel übertragenen Wärme definiert wird:

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \equiv dS \quad (7.6)$$

Auf den Betrag einer Entropieänderung hat es keinen Einfluss, wenn ein Prozess irreversibel abläuft, denn die Entropie ist als Zustandsgröße unabhängig vom Prozessweg. Die Beziehung (7.6) kann mit Q_{irr} allerdings nicht zur Berechnung der Entropieänderung angewendet werden.

Merktafel 49	Entropie: Definition mit der reversibel übertragenen Wärme
$dS \equiv \delta Q_{\text{rev}}/T$ <p>In geschlossenen Systemen.</p>	

Beispiel 7.1: Das Schmelzen von 2 kg Eis erfordert 667 kJ Energie. Die Entropie des gebildeten Wassers ist somit bei 0 °C um $(S_{\text{Was}} - S_{\text{Eis}})_{273,15 \text{ K}} = 667 \cdot 10^3 \text{ J} / 273,15 \text{ K} = 2442 \text{ JK}^{-1}$ größer als die von Eis. Die molare Schmelzentropie $\Delta_m S$, also die Zunahme der Entropie des Systems Eis/Wasser beim Schmelzen von 18,015 g Eis, beträgt dann $22,0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Dieser Wert ergibt sich auch direkt bei Kenntnis der molaren Schmelzenthalpie $\Delta_m H = 6009 \text{ J mol}^{-1}$. Die spezifische Schmelzentropie beträgt $1,221 \text{ kJK}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.

Die formale Ähnlichkeit des Volumens und der Entropie darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass es sich um Zustandsgrößen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften handelt. So kann in einem adiabatischen System zwar das Volumen, nicht aber die Entropie abnehmen. Vor allem aber ist ein Gleichsetzen des Terms TdS mit der Prozessgröße Wärme nur unter restriktiven Randbedingungen möglich.

So entspricht bei einem isobaren Prozess der Term $(pdV)_p$ betragsmäßig auch dann der Prozessgröße Volumenarbeit, wenn der Prozess, wie eine chemische Reaktion, irreversibel abläuft, da die Beträge der Änderung des Volumens im System und in seiner Umgebung gleich sind.

Bei einem isothermen Prozess entspricht der Term $(TdS)_T$ nur dann in jedem Fall der Prozessgröße Wärme, wenn der Prozess reversibel verläuft, denn anderenfalls sind die Beträge der Änderung der Entropie im System und in seiner Umgebung verschieden.