

# Die Hauptsätze der Thermodynamik

Von Kathrin Brcic Kostic

## Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik besagt:

Energie lässt sich umwandeln in verschiedene äußere Formen. Wärme ist ebenfalls eine Energieform. Man kann Energie aber weder erschaffen noch zerstören. In einem abgeschlossenen thermodynamischen System ist die Summe aller Energien konstant. Ein „Perpetuum mobile erster Art“ ist somit unmöglich. Das heißt, man kann aus einer Maschine nicht fortdauernd Arbeit aus Nichts gewinnen.

Die Gesamtenergie eines Systems (in der Thermodynamik) nennt man *Innere Energie*  $U$ . Wenn man nun ein System mit der Inneren Energie  $U_A$  ( $A$  = Anfangszustand) in einen Zustand mit der Inneren Energie  $U_E$  ( $E$  = Endzustand) überführt, kann man die *Änderung der Inneren Energie*  $\Delta U$  berechnen.

$$\Delta U = U_E - U_A$$

Eine Änderung der Inneren Energie kann durch die Verrichtung von Arbeit ( $w$ ) an einem System oder durch Wärme ( $q$ ) die einem System zugeführt wird, beschrieben werden.

$$(1) \quad \Delta U = q + w$$

Wenn an einem System Arbeit (50 kJ) verrichtet wird, so schreibt man:  $w = + 50 \text{ kJ}$ .

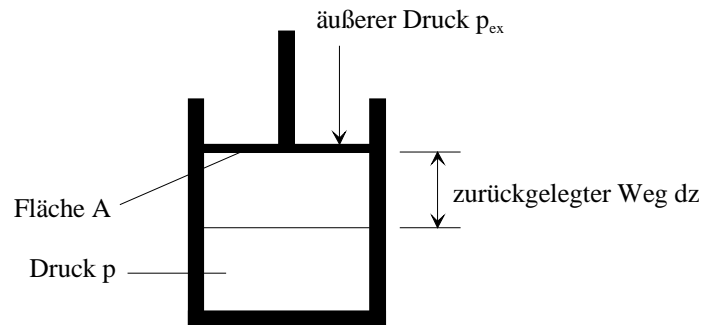
Wenn das System hingegen Arbeit verrichtet, so schreibt man:  $w = - 50 \text{ kJ}$

Analog folgt:

Wenn einem System Wärmeenergie (10 kJ) zugeführt wird, so schreibt man:  $q = + 10 \text{ kJ}$

Und wenn man einem System Wärmeenergie entzieht, schreibt man:  $q = - 10 \text{ kJ}$

Arbeit ist in der Thermodynamik häufig die Volumenarbeit, die an einem System verrichtet wird. Um diese Arbeit zu berechnen, betrachten wir das folgende System:



Wir haben einen Kolben mit der Fläche  $A$ . Bei einem äußeren Druck  $p_{\text{ex}}$  wirkt auf den Kolben eine Kraft  $F = p_{\text{ex}} \cdot A$ . Dies ist die äußere Kraft, die auf das System einwirkt.

Wir definieren Arbeit nun als: Die Arbeit, die ein System verrichten muss, um ein Objekt eine Strecke  $dz$  gegen einen äußeren Widerstand (also die äußere Kraft) zu bewegen.

$$w = -F \cdot dz \Rightarrow w = -p_{\text{ex}} \cdot A \cdot dz$$

Die Größe  $A \cdot dz$  gibt jedoch gerade die Volumenänderung  $\Delta V$  an, die das System bei der Expansion erfährt.

$$w = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V$$

Für eine Komprimierung gilt:  $\Delta V$  ist negativ, dadurch wird  $w$  positiv. Dies bedeutet wiederum, dass an dem System Arbeit verrichtet wird.

Da es sich um einen reversiblen Prozess handelt, können wir  $p_{\text{ex}} = p$  setzen.

$$w = -p \cdot \Delta V$$

Somit gilt für die Gleichung (1) nun:

$$\Delta U = q - p \cdot \Delta V$$

$$\Rightarrow q = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

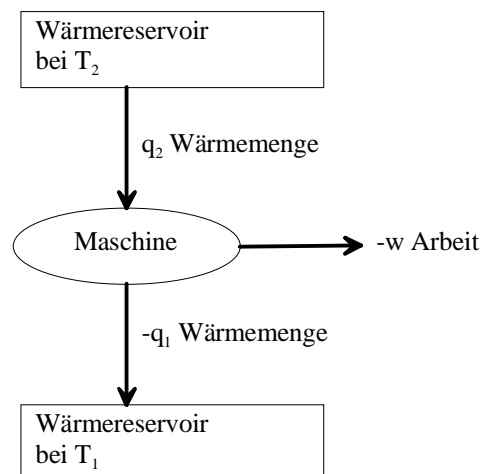
Die Formel  $q = \Delta U + p \cdot \Delta V$  beschreibt nun gerade die Änderung der Wärmeenergie, auch Enthalpie  $\Delta H$  genannt.

$$(2) \quad \Rightarrow q = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta H$$

## Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik besagt:

Ein „Perpetuum mobile zweiter Art“ ist unmöglich. Das heißt, dass es keine Maschine gibt, die z.B. nur durch Abkühlung eines Wärmereservoirs nichts anderes bewirkt als eine Last zu heben. Er sagt auch aus, dass ein Wärmeübergang nur von der höheren zur niedrigeren Temperatur möglich ist.

Ein sehr gutes Beispiel ist die Wärmekraftmaschine. Diese funktioniert nach folgendem Schema:



Das „Perpetuum mobile zweiter Art“ besagt nun, dass  $q_2$  *komplett* in  $w$  umgesetzt wird. Jedoch gibt es bei der Umsetzung *immer* einen Wärmeverlust  $q_1$ .

Der erste Hauptsatz gibt Auskunft darüber, ob eine Zustandsänderung *erlaubt* ist; durch den zweiten Hauptsatz entscheidet man nun, welche der erlaubten Zustandsänderungen *freiwillig* ablaufen.

Hierfür führen wir die *Entropie*  $S$  ein: Bei einer freiwillig ablaufenden Zustandsänderung, nimmt die Entropie (also die Unordnung) eines geschlossenen Systems zu.

$$S_E - S_A = \Delta S > 0$$

Ist die Entropieänderung eines Systems negativ, so läuft sie nicht freiwillig ab.

Stellen wir uns ein Wasserbad vor, dem Wärme zugeführt wird. Je größer die Wärmemenge ist, desto stärker wird die thermische Bewegung der Moleküle. Daher können wir sagen:

$$\Delta S \propto q$$

Nun fließt Wärme freiwillig von einem warmen Körper zu einem kalten Körper. Das bedeutet jedoch, dass eine gespeicherte Wärmemenge bei einer hohen Temperatur eine kleinere Entropie bedeutet. Analog bedeutet eine gespeicherte Wärmemenge bei einer tiefen Temperatur, dass die Entropie groß ist.

$$\Rightarrow dS = \frac{\delta q}{T} \quad (2. \text{ Hauptsatz der Thermodynamik})$$

Mit dem 1. Hauptsatz  $dU = \delta q - p \cdot dV$  folgt nun:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

$$\Rightarrow dU = -p \cdot dV + T \cdot dS$$

In dieser Gleichung sind der erste und zweite Hauptsatz zusammengefasst.

### **Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik besagt:**

„Es kann keinen in endlichen Dimensionen verlaufenden Prozess geben, mit Hilfe dessen ein Körper bis zum absoluten Nullpunkt abgekühlt werden kann“ (Nernst'sches Wärmetheorem).

Die Entropie strebt, bei Näherung an den absoluten Nullpunkt, ebenfalls gegen Null. Das bedeutet, man setzt die Entropie der Elemente im kristallinen Zustand gleich Null und erhält dadurch für jeden Stoff eine positive Entropie. Für eine freiwillig ablaufende Reaktion erhält man immer eine positive Entropieänderung  $\Delta S > 0$ .

Die Gültigkeit des 3. Hauptsatzes ist nun schon an vielen Elementen und auch an kristallinen Verbindungen überprüft worden. Jedoch muss man beachten, dass er nur für perfekte Kristalle (völlig geordnete) gültig ist. Für fehlgeordnete Kristalle, Gläser und feste Lösungen ist er ungültig.