

3.5. Die thermodynamische Definition der Entropie

3.5.1. Die thermodynamische Definition der Entropie

Der Physiker **Rudolf Clausius** definiert im Jahr 1865 die Entropie als Zustandsgröße für den „Äquivalenzwert der Verwandlung“ von Wärme in Arbeit. Er geht dabei von dem maximal erreichbaren **Wirkungsgrad einer Dampfmaschine** aus, wie er sich mit Hilfe des **Carnot-Prozesses** (siehe 3.8.) berechnen lässt. Mit Hilfe dieser Zustandsgröße lässt sich aber nicht nur die **maximal nutzbare Arbeit**, sondern auch der Grad an **Irreversibilität** bzw. die **Triebkraft** einer Zustandsänderung bestimmen. Die **statistische Formulierung der Entropie** durch **Ludwig Boltzmann** ermöglicht schließlich eine anschauliche Erklärung und Herleitung des **2. Hauptsatzes der Thermodynamik**.

Die thermodynamische Definition der Entropie

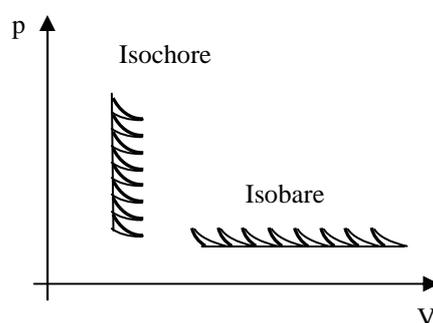
Die Änderung der **Entropie S** (von griech. **εντροπειν** = umwandeln und **τροπη** = Wandlungspotential) ist definiert als die auf die **Wärmeübertragungstemperatur T** bezogene Wärmemenge Q_{rev} , die bei **reversibler**

Zustandsänderung mit der Umgebung ausgetauscht wird: $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$.

Für **isochore** (senkrecht) und **isobare** (waagrecht) Zustandsänderungen kann man die Entropieänderung durch **aneinander gesetzte Isothermen** (dünn durchgezogene flache Kurvenstücke) und **Adiabaten** (fett durchgezogene steile Kurvenstücke) in kleinen Schritten bestimmen. Für ideale Gase ist die Berechnung von ΔS dann sehr einfach: Auf den

Isothermen ist $\Delta U = 0$ und daher $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = -\frac{W}{T} =$

$n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$. Auf den **Adiabaten** ist $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = 0$.



Entropieänderungen ΔS lassen sich also für beliebige Zustandsänderungen eindeutig angeben: die Entropie S ist im Gegensatz zur Wärme Q eine **Zustandsgröße**. Für die Berechnung **absoluter Entropien S** benötigt man noch eine Nullpunktentropie als **Bezugspunkt**, der durch den 3. Hauptsatz der Thermodynamik im folgenden Abschnitt gegeben wird.

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 24

3.5.2. Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Für die **Enthalpie** lassen sich mit Hilfe von Kalorimetern nur **Enthalpieänderungen** ΔH , nicht aber **absolute Enthalpien** H messen. Um die schnelle Berechnung von **molaren Reaktionsenthalpien** aus den Enthalpien der Produkte und Edukte zu ermöglichen, gibt man **relative Enthalpien** H^0 bezogen auf den **Standardzustand** $p = 1$ bar und $T = 298,15$ K in Tabellen an. In diesem Standardzustand werden die Enthalpien aller Elemente willkürlich gleich Null gesetzt.

Bei der **Entropie** legt man den Bezugspunkt nicht auf den Standardzustand, sondern auf den **absoluten Temperaturnullpunkt** $T = 0$ K. Diese Festlegung wird durch den **Wärmesatz von Nernst** begründet: Bei Reaktionen von Festkörpern unter sehr niedrigen Temperaturen streben die auf die Temperatur bezogenen

Wärmemengen unabhängig von der Art der Edukte und Produkte gegen Null: $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = 0$. Dieser

experimentelle Befund deutet darauf hin, dass alle Stoffe am absoluten Nullpunkt die **gleiche Entropie** besitzen. Es ist sicher sinnvoll, diesen Zustand als Nullpunkt der Entropieskala festzulegen.

3. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Entropie aller Stoffe am absoluten Nullpunkt ist Null.

Für die Berechnung absoluter Entropiewerte müssen also nun ausgehend vom absoluten Nullpunkt die relativen reversiblen Wärmen $\frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ in kleinen Schritten bis zum gewünschten Zustand addiert werden. In der Praxis berechnet man die reversiblen Wärmen Q_{rev} für isobare und isochore Zustandsänderungen mit Hilfe der entsprechenden molaren **Wärmekapazitäten**, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

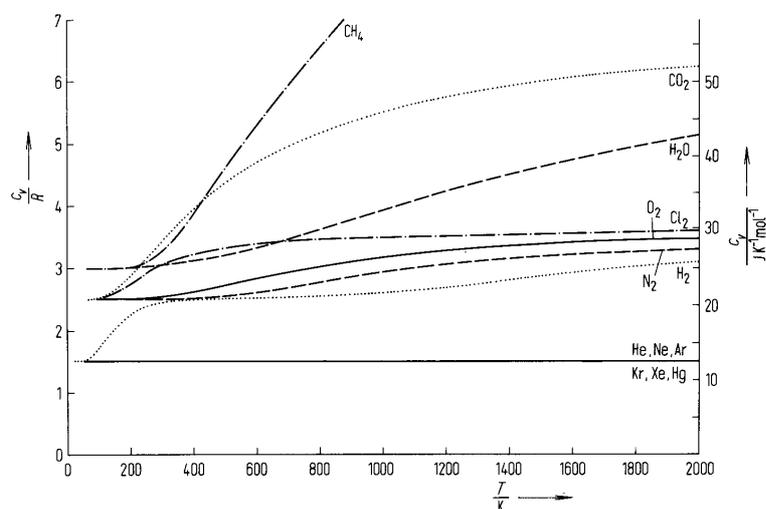
3.5.3. Wärmekapazitäten idealer Gase

Ein wichtiger Schlüssel zum Verständnis der **irreversiblen Wärmeausbreitung in unserer Welt** sind die **Wärmekapazitäten** idealer Gase. Die von einem System mit der Umgebung ausgetauschte Wärme Q ist bei **langsamen Ausgleichsprozessen mit geringen Temperaturdifferenzen** $\Delta T \rightarrow dT$ proportional zur Stoffmenge n in Mol bzw. m in g und der Temperaturänderung dT in K: $Q = C \cdot n \cdot dT = c \cdot m \cdot dT$. Die Proportionalitätsfaktoren C und c geben an, wie viel Wärme Q in Joule $n = 1$ Mol bzw. $m = 1$ g des Stoffes bei Erwärmung um $dT = 1$ K aufnehmen und werden daher als **molare Wärmekapazität C** bzw. **spezifische Wärmekapazität c** bezeichnet.

Bei einer **isochoren** ($dV = 0$) Erwärmung eines Stoffes wird **keine Volumenarbeit** verrichtet und nach dem Energieerhaltungssatz ist $dU_V = Q_V = C_V \cdot n \cdot dT$ (1) mit der **isochoren molaren Wärmekapazität C_V** . Die innere Energie von n Mol eines **idealen Gases** mit f **Freiheitsgraden** bei einer absoluten Temperatur T ist nach dem **Gleichverteilungssatz** $U = n \cdot R \cdot \frac{f}{2} \cdot T$. Ihre Änderung ist unabhängig von Druck und Volumen $dU = n \cdot R \cdot \frac{f}{2} \cdot dT$

(2). Durch Einsetzen von (2) in (1) erhält man für ein ideales Gas mit f Freiheitsgraden $C_V = \frac{f}{2} \cdot R$. Das „Auftauen“ der **Schwingungsfreiheitsgrade** (vgl. 1.) mit zunehmender Temperatur wird durch die Temperaturabhängigkeit der molaren isochoren Wärmekapazitäten $C_V = \frac{f}{2} \cdot R$ verdeutlicht. (siehe Abbildung)

Bei **isobarer** ($dp = 0$) Erwärmung eines Stoffes ist wieder bei **langsamen Ausgleichsprozessen mit geringen Temperaturdifferenzen** $\Delta T \rightarrow dT$ nach dem Energieerhaltungssatz $dH_p = Q_p = C_p \cdot n \cdot dT$ mit der **isobaren molaren Wärmekapazität C_p** (3). Die Änderung der Enthalpie ΔH setzt sich bei idealen Gasen aus der Änderung der inneren Energie ΔU und der geleisteten Volumenarbeit $p \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot dT$ zusammen: $dH_p = dU_p + p \cdot dV = dU_p + n \cdot R \cdot dT$ (4). Durch Einsetzen von (2) und (4) in (3) erhält man für ein ideales Gas mit f Freiheitsgraden $C_p = C_V + R$. Gase können im isobaren Fall (scheinbar) mehr Wärme aufnehmen als im isochoren Fall, weil ein Teil der Wärme in Form von Volumenarbeit $p \cdot dV = n \cdot R \cdot dT$ wieder an die Umgebung abgegeben wird! Pro Mol und Kelvin werden genau 1 Mol $8,31 \text{ J/Mol} \cdot \text{K}$ $1 \text{ K} = 8,31 \text{ J}$ an die Umgebung abgegeben.



Molare isochore Wärmekapazitäten C_V einiger Gase in Abhängigkeit von der Temperatur

Die isobaren und isochoren molaren Wärmekapazitäten sind nur von der Temperatur abhängig und damit **Zustandsgrößen**. Die Berechnung der ausgetauschten Wärme aus der Zustandsgröße C_p bzw. C_V ist allerdings nur im Grenzfall der **unendlich langsamen und reversiblen Zustandsänderung** exakt möglich, bei der **Innentemperatur und Außentemperatur ausgeglichen** sind. Eine wirkliche Zustandsänderung kann aber nur stattfinden, wenn die **Temperaturen innen und außen verschieden** sind. In diesem Fall lässt sich die Temperatur T und damit die Wärmekapazität aber gar nicht mehr exakt angeben oder berechnen, sondern nur noch schätzen!

3.5.4. Die Berechnung von molaren Entropien aus Wärmekapazitäten

Der dritte Hauptsatz ermöglicht die Berechnung **absoluter Entropiewerte** von beliebigen Substanzen für beliebige Temperaturen, was für die Enthalpie unmöglich ist. Für 1 mol Substanz und konstanten Druck gilt nämlich: $S_T - S_0 = \int_0^T \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_0^T \frac{dH}{T} = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$. Man benötigt also zur

Bestimmung der absoluten Entropie einer Substanz bei einer Temperatur T die Kenntnis der **Temperaturabhängigkeit der molaren isobaren Wärmekapazität C_p** . Die Entropie lässt sich dann dadurch bestimmen, dass man $C_p(T)$ als Funktion von T graphisch darstellt und die Fläche unter den Kurven ausmisst. Der Verlauf von $C_p(T)$ für Stickstoff ist in der Abbildung rechts dargestellt. Wenn unterhalb der Temperatur T eine Phasenumwandlung eintritt, müssen auch die damit verbundenen Energieeffekte zur Berechnung berücksichtigt werden. Z.B. muss für alle bei Raumtemperatur flüssigen Stoffe die molare Schmelzenthalpie ΔH_s und die

Schmelztemperatur T_s einbezogen werden: $S_T = \int_0^{T_s} \frac{C_p(s)}{T} dT +$

$\frac{\Delta H_s}{T_s} + \int_{T_s}^T \frac{C_p(l)}{T} dT$. Die so bestimmten molaren Entropien

für Stickstoff sind in der unteren Abbildung rechts dargestellt. Da die Entropie eine Zustandsgröße ist, lassen sich **Standard-Reaktionsentropien ΔS^0** ebenso wie Standard-Reaktionsenthalpien ΔH^0 aus **Standardentropien S^0** der Edukte und Produkte berechnen:

$$\Delta S^0 = \Delta S^0(\text{Produkte}) - \Delta S^0(\text{Edukte}).$$

Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik hat zur Folge, dass die Standard-Entropien S^0 der Elemente im Gegensatz zu ihren Standard-Enthalpien nicht Null sind. Die **Standard-Bildungsentropien ΔS_f^0** von Verbindungen können deshalb nicht wie die Standard-Bildungsenthalpien ΔH_f^0 direkt aus Tabellen entnommen werden sondern müssen aus der Bildungsgleichung berechnet werden:

$$\Delta S_f^0 = S^0(\text{Verbindung}) - S^0(\text{Elemente})$$

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 25

3.5.5. Die Entropiebilanz irreversibler Zustandsänderungen

Entropiebilanzen reversibler Zustandsänderungen idealer Gase

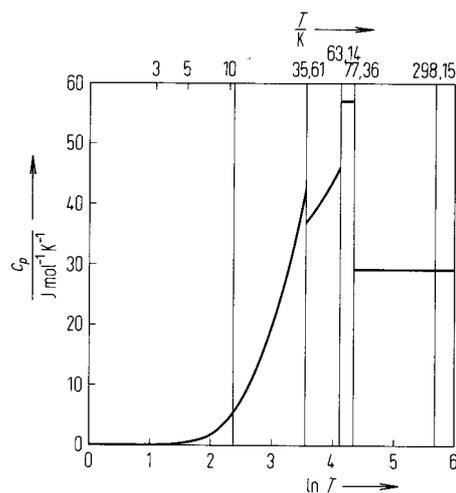
Bei **isothermen** Zustandsänderungen ist $Q_{rev} = -W_{vol} = pdV$ und $\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p(V)}{T} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \cdot R}{V} dV = n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$.

Bei **adiabatischen** Zustandsänderungen ist $Q_{rev} = 0$ und daher auch $\Delta S = 0$.

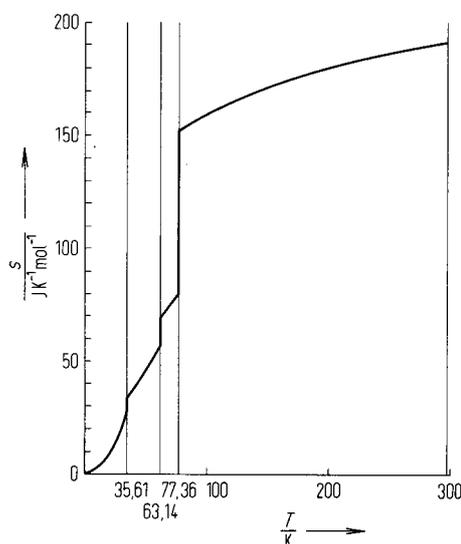
Bei **isobaren** Zustandsänderungen ist $Q_{rev} = dH = n \cdot C_p \cdot dT$ und $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot C_p}{T} dT = n \cdot C_p \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$

Bei **isochoren** Zustandsänderungen ist $Q_{rev} = dU = n \cdot C_v \cdot dT$ und $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot C_v}{T} dT = n \cdot C_v \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$

Reale Zustandsänderungen finden nur statt, wenn **unterschiedliche Drücke und Temperaturen in System und Umgebung** durch Austausch von Volumenarbeit bzw. Wärme **ausgeglichen** werden. Ohne eine **Triebkraft** in Form von Druck- oder Temperaturunterschieden findet keine Änderung statt. In den folgenden Abschnitten



Temperaturabhängigkeit der molaren isobaren Wärmekapazität C_p für Stickstoff N_2 .



Temperaturabhängigkeit der molaren Entropie S_T für Stickstoff N_2 .

untersuchen wir, wie sich **reale (irreversible, s.u.)** Zustandsänderungen von den bisher behandelten **idealen (reversiblen)** Zustandsänderungen unterscheiden.

Wärmeausbreitung in einem abgeschlossenen System:

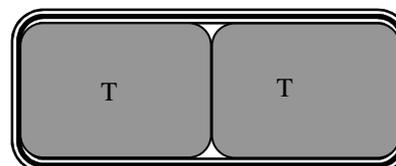
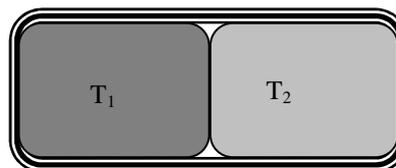
In einem Isoliergefäß werden zwei druckfeste Gasbehälter mit gleichen Mengen eines idealen Gases mit den Anfangstemperaturen $T_1 < T_2$ miteinander in Kontakt gebracht. Es wird so lange **isochor** Wärme ausgetauscht, bis die gemeinsame Endtemperatur T erreicht ist. Nach dem 1. Hauptsatz ist die vom kälteren Gas abgegebene Wärme gleich der vom wärmeren Gas aufgenommenen Wärme:

$$n \cdot C_V \cdot (T - T_1) + n \cdot C_V \cdot (T - T_2) = 0 \Leftrightarrow T = \frac{1}{2} (T_1 + T_2).$$
 Die

Entropieänderung ist $\Delta S = n \cdot C_V \cdot \ln\left(\frac{T}{T_1}\right) + n \cdot C_V \cdot \ln\left(\frac{T}{T_2}\right) =$

$$n \cdot C_V \cdot \ln\left(\frac{T^2}{T_1 \cdot T_2}\right) > 0, \text{ denn wegen } 0 < (T_2 - T_1)^2 > T_2^2 -$$

$2T_1T_2 + T_1^2$ ist auch $4 T_1T_2 < T_2^2 + 2T_1T_2 + T_1^2 = (T_1 + T_2)^2$ bzw. $T_1T_2 < T^2$. **Die innere Energie dagegen bleibt unverändert!**

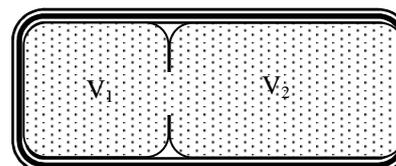
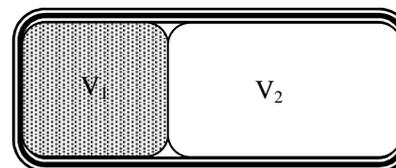


Diffusion in einem abgeschlossenen System

In einem Isoliergefäß werden zwei druckfeste Gasbehälter mit den Volumina V_1 und V_2 verbunden, von denen der eine vorher leer war und der andere ein Gas enthielt. Da keine Arbeit verrichtet wird und keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht werden kann, bleibt die innere Energie und damit die Temperatur unverändert. Das Gas wird sich so lange **isotherm** ausbreiten, bis es beide Behälter gleichmäßig ausgefüllt hat. Die Entropieänderung

ist $\Delta S = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right) > 0$. **Die innere Energie dagegen**

bleibt unverändert!



Die Entropie ist ein Maß für die **Triebkraft** beliebiger Zustandsänderungen. Die Ausbreitung von Wärme oder Teilchen (Diffusion) in einem **abgeschlossenen System** ist (praktisch) **irreversibel**. Wegen der Unumkehrbarkeit der Ausbreitung von Wärme und Teilchen bewegt sich das System immer in die Richtung, in der eine möglichst große Verbreitung von Wärme und Teilchen zu erwarten ist. Man erhält so eine weitere Formulierung des 2. Hauptsatzes:

Eine Zustandsänderung in einem abgeschlossenen System findet nur statt, wenn $\Delta S = Q_{rev}/T > 0$ ist.

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 26

Bei **nicht abgeschlossenen** Systemen muss zur Abschätzung der Triebkraft einer Zustandsänderung mit Hilfe der Entropiebilanz immer auch die **Umgebung** mit einbezogen werden. Der Carnot-Prozess verläuft stets im Gleichgewicht mit der Umgebung unendlich langsam und in beide Richtungen (Wärmepumpe oder Wärmekraftmaschine) mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Er besitzt also keinerlei Triebkraft, obwohl bei der Expansion $\Delta S_{System} > 0$ und bei der Kompression $\Delta S_{System} < 0$ ist. Bei Zustandsänderungen, die im Gleichgewicht mit der Umgebung stattfinden, findet aber keine irreversible Wärmeausbreitung statt, d.h. sowohl bei der Expansion als auch bei der Kompression ist $\Delta S_{Umgebung} = -\Delta S_{System}$ und damit $\Delta S_{Gesamt} = \Delta S_{Umgebung} + \Delta S_{System} = 0$. Die Entropieänderung des Systems wird jederzeit durch die Entropieänderung der Umgebung kompensiert.

Findet die Zustandsänderung dagegen im **Nichtgleichgewicht** statt, so geht bei der Expansion wegen $p_a < p_i$ der

Teil $\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} (p_i(V) - p_a) dV$ in Form von Wärme verloren. Die Isotherme der Umgebungsluft ist wegen des

viel größeren Volumens in V-Richtung so stark gestreckt, dass sie annähernd waagrecht verläuft. Aufgrund der riesigen Wärmekapazität ist die Temperaturerhöhung infolge der Wärmeübertragung ebenfalls vernachlässigbar.

Man kann also in guter Näherung die an der Umgebung verrichtete Arbeit mit der reversiblen Wärme gleich

$$\text{setzen und erhält } \Delta S_{\text{Umgebung}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = -\frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} p_a dV.$$

Die Entropieänderung des Systems ist nach wie vor

$$\Delta S_{\text{System}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} p_i(V) dV \text{ und insgesamt ergibt}$$

$$\text{sich } \Delta S_{\text{Gesamt}} = \Delta S_{\text{Umgebung}} + \Delta S_{\text{System}} = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} (p_i(V) - p_a) dV > 0. \text{ Entsprechend wird bei der}$$

$$\text{Kompression mit } p_a > p_i \text{ der Anteil } \Delta W = \int_{V_1}^{V_2} (p_a - p_i(V)) dV \text{ der von der Umgebung geleisteten}$$

Arbeit nicht vom System aufgenommen, sondern gleich wieder in Form von Wärme in der Umgebung verteilt. Auch bei der Kompression ist dann $\Delta S_{\text{Gesamt}} =$

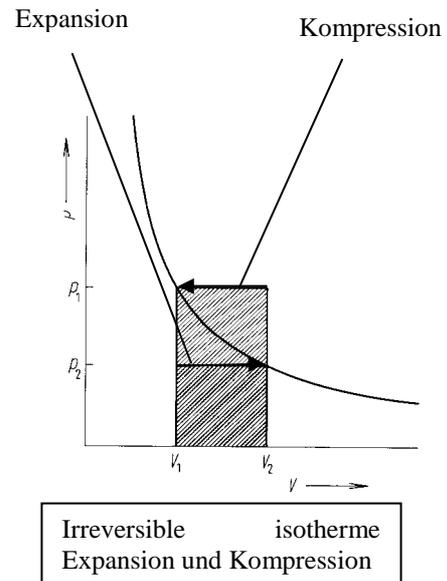
$$\Delta S_{\text{Umgebung}} + \Delta S_{\text{System}} = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} (p_a - p_i(V)) dV > 0$$

Um die Triebkraft bzw. die Richtung einer Zustandsänderung eines nicht abgeschlossenen Systems beurteilen zu können, muss also immer auch die **Entropiebilanz der Umgebung** mit einbezogen werden. Dazu verwendet man den Begriff der **freien Enthalpie G**, der im Kapitel 3.7. behandelt wird.

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 27

3.5.6. Entropie, Enthalpie und Volumenarbeit im Vergleich

	$\Delta T = 0$	$Q = 0$	$\Delta p = 0$	$\Delta V = 0$
W_{vol}	$n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$	$C_V \cdot (T_2 - T_1)$	$p \cdot (V_1 - V_2)$	0
Q_{rev}	$n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$	0	$C_p \cdot (T_2 - T_1)$	$C_V \cdot (T_2 - T_1)$
ΔU	0	$C_V \cdot (T_2 - T_1)$	$C_p \cdot (T_2 - T_1) + p \cdot (V_1 - V_2)$	$C_V \cdot (T_2 - T_1)$
ΔH	0	$n \cdot R \cdot \frac{C_p}{C_V} \cdot (T_2 - T_1)$	$C_p \cdot (T_2 - T_1)$	$C_V \cdot (T_2 - T_1) - V \cdot (p_2 - p_1)$
ΔS	$n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$	$n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)$	$n \cdot C_p \cdot \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)$	$n \cdot C_V \cdot \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)$



3.5.7. Rudolf Clausius

Rudolf Clausius wird als Sohn eines Schulrats und Pfarrers im Jahr 1822 in **Köslin** (heute Koszalin in Westpommern/Polen) geboren. Nach Abschluss des Gymnasiums in **Stettin** (heute ebenfalls polnisch **Szczecin**), studiert er ab 1840 in **Berlin Mathematik, Physik und Geschichte**. 1847 promoviert er in Halle über Themen der meteorologischen Optik, so z.B. die Entstehung von Regenbögen oder das Phänomen des blauen Himmels zum Doktor der Philosophie. Bis 1850 ist er am **Friedrichwerderschen Gymnasium** in Berlin als Lehrer für Physik und Mathematik tätig. In dieser Zeit beschäftigt er sich erstmals mit der **Umwandelbarkeit von Wärme in mechanische Arbeit**.



Seine bahnbrechende Arbeit „**Über die bewegende Kraft der Wärme**“ im Jahre 1850 ermöglicht es ihm, an der Königlichen Artillerie- und Ingenieurschule und zugleich als Privatdozent an der Berliner Universität zu lehren – seine wissenschaftliche Karriere beginnt.

In dieser Arbeit formuliert Clausius erstmals das von **Sadi Carnot** bereits 1824 vorgedachte und schließlich 1842 von **Julius Robert Mayer** postulierte Prinzip der **Energieerhaltung** in der heute noch gängigen Form: $\Delta U = Q + W$. Im Unterschied zur bis dahin vorherrschenden Meinung erkennt er, dass es sich bei der Wärme nicht um einen „**Wärmestoff**“, sondern um eine Form der **Bewegungsenergie** handelt

Das Energieerhaltungsprinzip erklärt allerdings noch nicht die geläufige Tatsache, dass Energiewandlung nicht in beliebiger Richtung stattfindet: warum beispielsweise zwei unterschiedlich warme Körper bei Kontakt ihre Temperaturen angleichen, jedoch nie Wärme von selbst vom kälteren auf den wärmeren Körper übergeht. Schon Carnot hatte diese Tatsache klar ausgesprochen, jedoch erst Clausius erkennt dahinter einen **Energiefluss** und nicht ein an einen **Wärmestoff** gebundenes Phänomen. 1850 bezeichnet er diese Erfahrung als den **Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik**.

1855 geht er an die neu eingerichtete **Eidgenössische Technische Hochschule** nach Zürich, wo hinter der Universität die **Clausius-Straße** nach ihm benannt ist. 1865 schlägt Clausius eine neue Zustandsgröße vor, die die Umwandelbarkeit von Wärme in technische Arbeit quantitativ beschreibt: die **Entropie**.

Ausgangspunkt der Betrachtungen Carnots wie auch Clausius' ist die Arbeitsweise von **Dampfmaschinen**. Bereits 1824 hatte Carnot festgestellt, dass Wärme nicht vollständig in mechanische Arbeit wandelbar ist, da dazu nicht nur eine **Wärmequelle** (Feuerraum mit Dampferzeuger), sondern auch eine **Wärmesenke** (Kühler zur Dampfkondensation) benötigt wird, in der ein Teil der Wärme für die Umwandlung in Arbeit verloren geht. Jeder Wärmekraft-Prozess erfordert zwei Wärmereservoirs unterschiedlicher Temperaturen, aus denen jeweils Wärme zu- und abgeführt wird. Unter idealisierten, d.h. **reversiblen** Bedingungen sind die Verhältnisse von zu- bzw. abgeführter Wärmemenge zu den jeweiligen Temperaturen, bei denen die Wärmeübergänge stattfinden, gleich. In diesem Fall kann aus dem Kreisprozess eine größtmögliche Menge mechanischer Energie, z.B. zur Stromerzeugung, gewonnen werden. In realen Wärmekraftprozessen ist dies allerdings nicht der Fall. Je größer der Unterschied zwischen diesen Verhältnissen, desto weniger **Nutzarbeit** lässt sich aus der Wärmeenergie gewinnen.

Die Änderung der auf die Wärmeübergangstemperatur bezogenen Wärmemenge in einem thermodynamischen Prozess ist also ein Maß für die **Umwandelbarkeit von Wärme und technischer Arbeit** und damit für die Güte des Prozesses $\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$. Diesen „**Äquivalenzwert der Verwandlung**“ nennt Clausius „**Entropie**“ (aus dem Altgriechischen: $\epsilon\nu\tau\rho\pi\epsilon\upsilon\nu$ = umwandeln und $\tau\rho\pi\eta$ = Wandlungspotential).

1867 wechselt er nach **Würzburg** und dann 1869 bis zu seinem Lebensende nach **Bonn**. Seine späteren Arbeiten befassten sich sowohl mit der makroskopischen (**Clausius-Rankine-Vergleichsprozess für Dampfmaschinen**) als auch der mikroskopischen (**kinetische Gastheorie**) Betrachtung der Wärme. Seine auch in Englische übersetzten Arbeiten führten u.A. **Ludwig Boltzmann** zur Entwicklung der **statistischen Thermodynamik**.

Als Anführer eines studentischen Sanitätskorps wird er 1870 im **Deutsch-Französischen Krieg** verwundet, was bleibende Schmerzen am Knie verursachte.

Seine erste Frau stirbt bei der Geburt des sechsten Kindes im Jahr 1875. Zwei Jahre vor seinem Tod heiratet er nochmals

Übungen: Aufgaben zu Thermodynamik Nr. 28