

2.8

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad \text{????????}$$

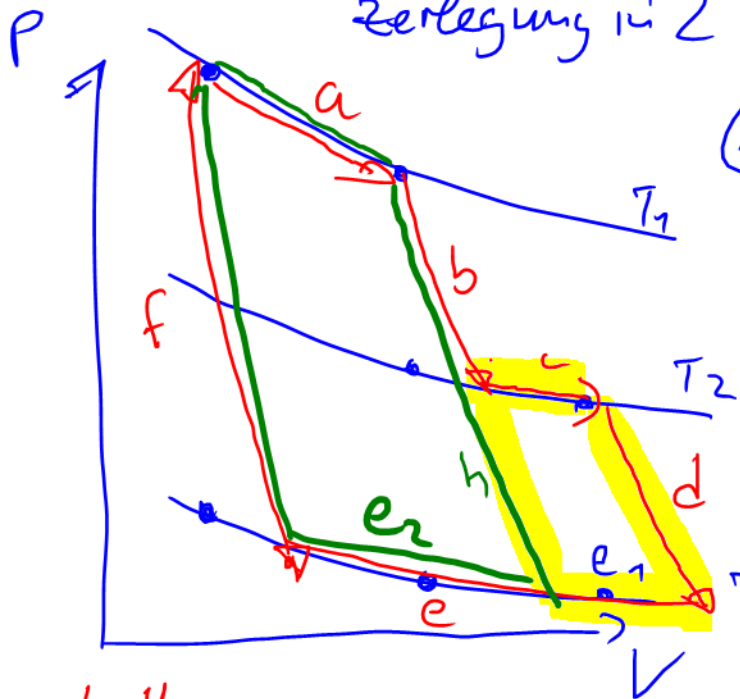
einfachster Fall: $\oint \rightarrow \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = \frac{\Delta Q_a}{T_1} + \frac{\Delta Q_c}{T_2} = 0$ ↗ Carnot

Beweis: Zerlegung in beliebig viele Carnot-Prozesse.

Zunächst: Prozess mit 3 Isothermen: a+b+c+d+e+f

Zerlegung in 2 Carnot-Prozesse: a+b+e₂+f+h

c+d+e₁+(-h)



$$\left. \begin{aligned} \textcircled{1} \quad \frac{\Delta Q_a^{\text{rev}}}{T_1} + \frac{\Delta Q_{e_2}^{\text{rev}}}{T_3} &= 0 \\ \textcircled{2} \quad \frac{\Delta Q_c^{\text{rev}}}{T_2} + \frac{\Delta Q_{e_1}^{\text{rev}}}{T_3} &= 0 \end{aligned} \right\} \textcircled{1} + \textcircled{2}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta Q_a^{\text{rev}}}{T_1} + \frac{\Delta Q_c^{\text{rev}}}{T_2} + \frac{\Delta Q_{e_1}^{\text{rev}}}{T_3} + \frac{\Delta Q_{e_2}^{\text{rev}}}{T_3} = 0$$

T₃ isotherm: $\Delta Q = -\Delta W$

$$\Rightarrow \frac{\Delta Q_a^{\text{rev}}}{T_1} + \frac{\Delta Q_c^{\text{rev}}}{T_2} + \frac{\Delta Q_e^{\text{rev}}}{T_3} = 0$$

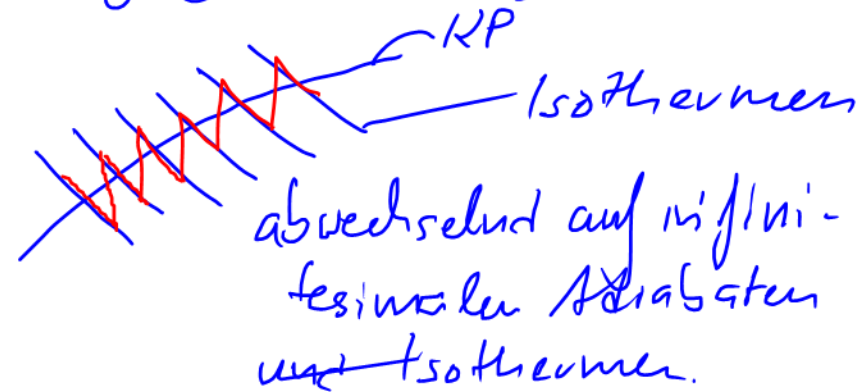
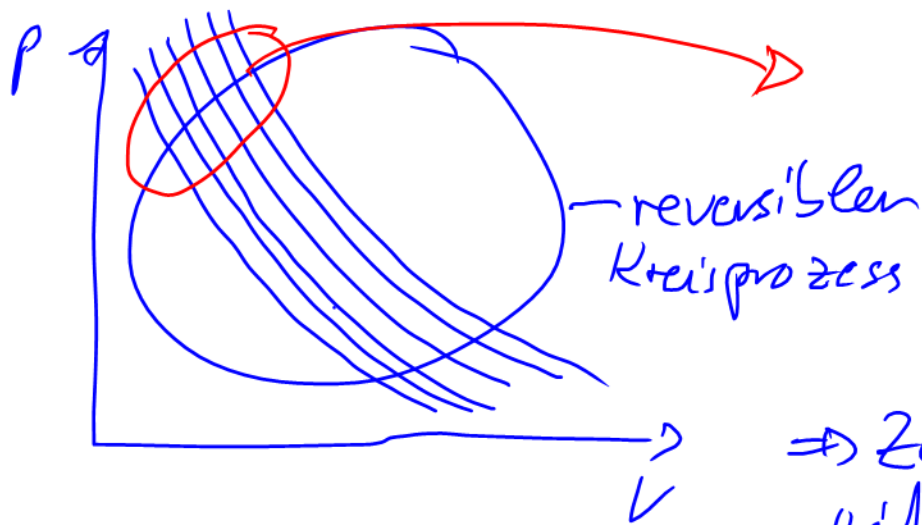
⇒ mit N Isothermen:

$$\left[\sum_{i=1}^N \frac{\Delta Q_i^{\text{rev}}}{T_i} = 0 \right]$$

2.8

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad \text{??????}$$

bis jetzt: Isothermen + Adiabaten \Rightarrow Übergang zu beliebigem KP



\Rightarrow Zerlege Prozess in (unendlich) viele infinitesimal kleine Teilschritte, die alle Teil von Carnot-Prozessen sind.

$$\Rightarrow \sum \Rightarrow \oint$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \Delta Q \rightarrow dQ$$

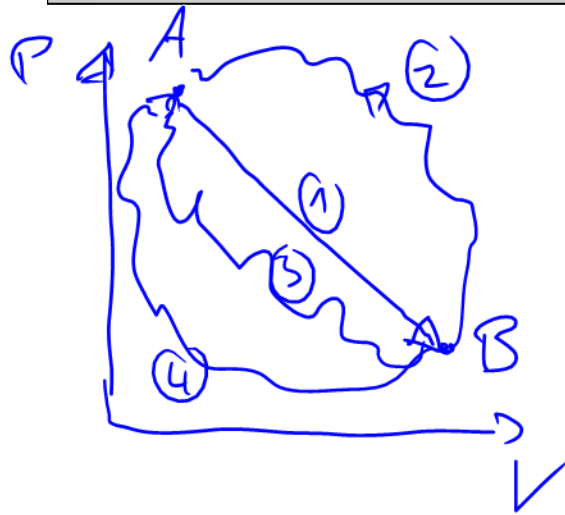
\Rightarrow

$$\oint \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} = 0$$

QED.

\Rightarrow jetzt neue Zustandsgröße, die wir definieren

2.8 ZUSTANDSGRÖSSE ENTROPIE S



es kommt nur auf die Eigenschaften der Zustände an - nicht auf den Weg zwischen A, B!

$$\int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \equiv \int_A^B dS = S_B - S_A \quad \underline{S: \text{Entropie}}$$

- ΔQ ist keine Zustandsgröße
- reversible reduzierte $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ ist unabhängig von Prozess
- Entropie S ändert sich ggf. auch ohne Wärmeaustausch.
- falls reversible Adiabate ist: \Rightarrow Entropie ändert sich nicht
 \Rightarrow "isentropie Zustandsänderung"

2.8 ENTROPIE UND IRREVERSIBLE PROZESSE

Wird ein Teilstück des KP irreversibel durchlaufen: $\oint \frac{dQ^{irr}}{T} < 0 !!!$

$$\left. \begin{array}{l} A \rightarrow B: \text{irreversibel} \\ B \rightarrow A: \text{reversibel} \end{array} \right\} \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ^{irr}}{T} + \int_B^A \frac{dQ^{rev}}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ^{irr}}{T} < S_B - S_A$$

Bei irreversiblen Prozessen ist die Entropiezunahme größer als die ausgetauschte reduzierte Wärme!

adiabatisch (irreversibel) / abgeschlossenes System:

$$dQ=0! \Rightarrow \left(S_B - S_A > 0, S_B > S_A \right)$$

2. Hauptsatz nach Clausius:

In einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie bei einem irreversiblen Prozess stets zu. Von selbst verlaufen nur Prozesse, bei denen die Entropie wächst!

2.8 BEISPIEL 1 ZUR ENTROPIE

Entropie des idealen Gases:

$$1. HS \quad dU = dQ^{\text{rev}} - (p dV)^{\text{rev}}$$

$$dQ^{\text{rev}} = dU + (p dV)^{\text{rev}}$$

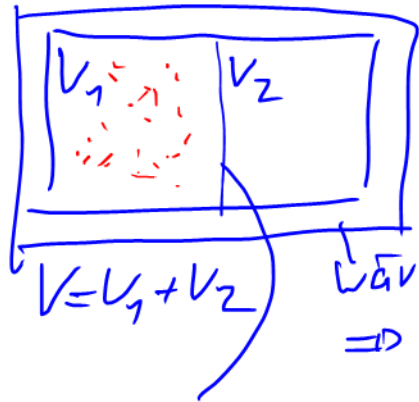
$$dS = \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} = \frac{dU}{T} + \left(\frac{p}{T} dV\right)^{\text{rev}}$$

$$dS = \frac{n \cdot C_V \cdot dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$S = \int dS = n C_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

2.8 BEISPIEL 2 ZUR ENTROPIE

Jay-Lussac: irreversible isotherme Expansion eines idealen Gases $V_1 \rightarrow V$



Wärmeisolat
 $\Rightarrow dQ = 0$

Trennwand
 entfernt: $dW = 0$

• $\Delta W = 0$, da Expansion ohne „Gegendruck“

• $\Delta Q = 0$

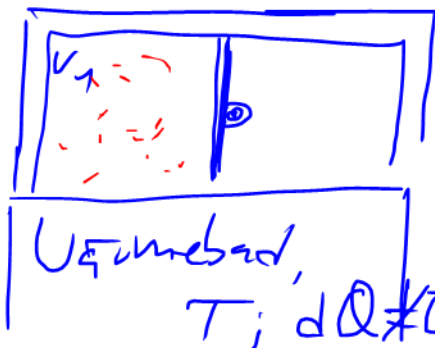
• mit $U = n C_V \cdot T$, $dU = dQ + dW$

$\Rightarrow T = \text{const!}$

• irreversiblen Prozess mit $\Delta Q^{\text{irr}} = 0$

$\Rightarrow S - S_1 > 0$

Berechnung von ΔS über reversiblen Prozess: isotherme Expansion gegen Stempel



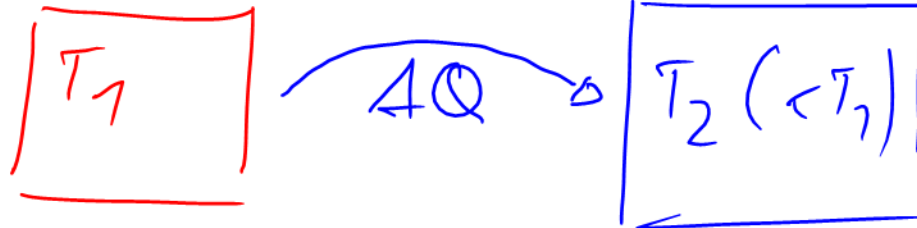
$$\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta Q^{\text{rev}} = -\Delta W = \int_{V_1}^V p dV = nRT \ln \frac{V}{V_1}$$

$$\Rightarrow S - S_1 = \Delta S = \frac{\Delta Q^{\text{rev}}}{T} = n \cdot R \ln \frac{V}{V_1}$$

2.8 BEISPIEL 3 ZUR ENTROPIE (ZU CLAUSIUS)

ΔS bei Temperaturausgleich zweier Systeme

$$\left(\Delta S_1 = \int_{T_1}^T \frac{dQ}{T} \right)$$



$$\Delta S_1 = -\frac{\Delta Q^{\text{rev}}}{T_1}$$

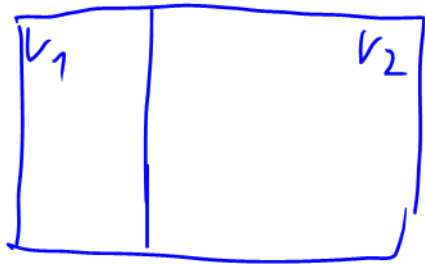
$$\Delta S_2 = \frac{\Delta Q^{\text{rev}}}{T_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta Q \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right) > 0$$

- Bei Temperaturausgleich steigt die Entropie
- Im TD-Gleichgewicht ist die Entropie maximal.
- Wärme geht nicht von selber von kalt (T_2) zu warm (T_1)

sonst
 $\Delta S < 0$
 \Rightarrow 2. HS

2.8 STATISTISCHE DEFINITION DER ENTROPIE



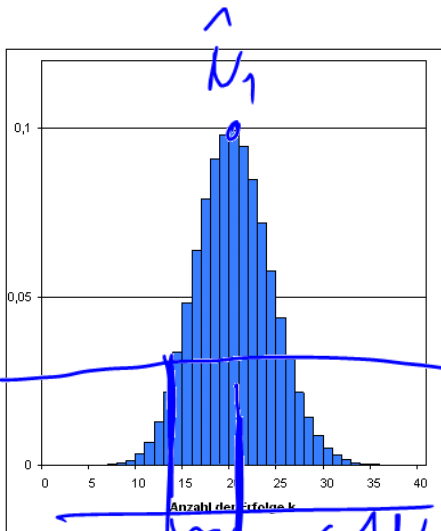
$v_1 + v_2 = V$
 N

p_1 : Wahrscheinlichkeit, Teilchen in v_1 zu finden.
 W'keit N_1 Teilchen in v_1 zu finden?

$$P(N_1 \text{ in } v_1) = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} p_1^{N_1} p_2^{(N - N_1)}$$

Maximum d. Verteilung: $\ln P(N_1)$ sei maximal! Stirling: $\ln(N!) \approx N(\ln(N) - 1)$

und $\hat{N}_1 = N \cdot p_1$



Breite ΔN_1 der Verteilung um \hat{N}_1 heraus!
 Abstand zwischen \hat{N}_1 und dem Wert von N_1 , bei dem die Verteilung auf dem ersten Teil abgefallen ist

$$\Delta N_1 = \sqrt{2 \cdot N p_1 (1 - p_1)}$$

$$\frac{\Delta N_1}{N} = \sqrt{\frac{2 p_1 (1 - p_1)}{N}}$$

Bild: <http://www.nb-braun.de>