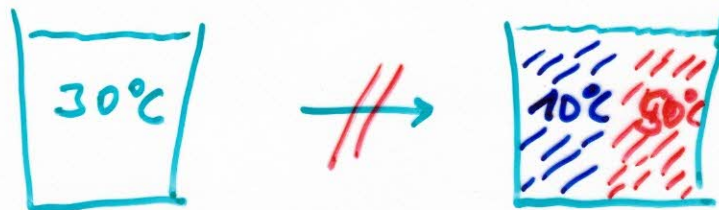


20. Entropie und der 2. Hauptsatz ... und der 3. Hauptsatz

1) Formulierungen des 2. Hauptsatzes \rightarrow Entropiesatz

Es gibt Prozesse, die nach dem 1. Hauptsatz
Ewa erlaubt wären, die aber trotzdem
nicht beobachtet werden. Wieso?

Beispiele: 1) Wasser im Eis, das sich spontan
in eine wärmere und eine
kältere Hälfte entmischt:



2) Wärmeenergie, die freiwillig (ohne
äußere Einwirkung) vom kalten zum
warmen Reservoir fließt



L

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Wärmeenergie fließt von selbst
wärmeren aus vom wärmeren zum
kälteren Körper, nie jedoch umgekehrt!

2. Hauptsatz der Thermodynamik

(ein Erfahrungssatz, d.h. nicht beweisbar)

Äquivalente Formulierung:

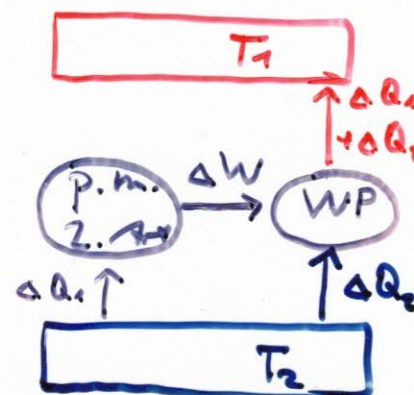
Es gibt keine periodisch arbeitende
Maschine, die nichts anderes tut, als
einem Reservoir Wärmeenergie zu entziehen
und diese in mechanische Arbeit
umzuwandeln,

oder Kühler:

Ein perpetuum mobile 2. Art
ist unmöglich.

Wieso sind (2a) und (2b) zu (1) äquivalent?

Gäbe es eine solche
Maschine, könnte sie
eine Wärmepumpe
antreiben, die Energie ΔQ
von T_2 nach T_1 pumpt, was
im Widerspruch



Es gilt sogar:

①

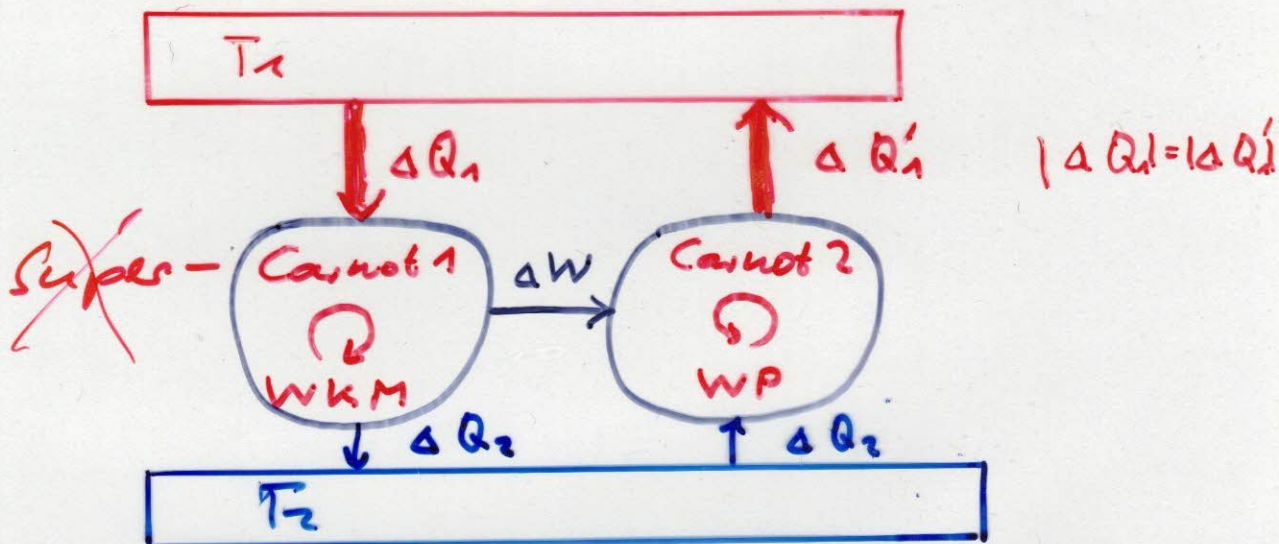
Es gibt keine Wärmekraftmaschine,
die einen höheren Wirkungsgrad hat
als die ^(ideale) Carnot-Maschine.

2.16.1.

┌

Beweis:

2 ideale Carnot-Maschinen,
eine als Wärmekraftmaschine,
eine als Wärmepumpe.



Wegen $\eta_{WK M} = \frac{1}{\eta_{WP}}$ sehen sich
die Tätigkeiten beider Maschinen
gerade an.

Ersetze jetzt Carnot 1 gegen
Maschine mit größerem η .

⇒ es wird mehr Wärme aus oben
her. gepumpt, als drinnen
entzogen wird

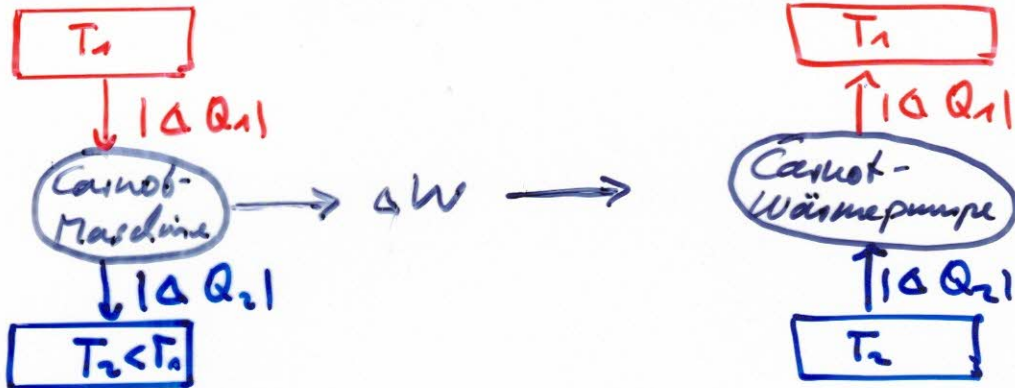
⇒ Widerspruch zu Formel (1)!

2) Reversible und irreversible Prozesse

↳ (= umkehrbar)

↳ (= unumkehrbar)

Beispiel: reversibler Prozess

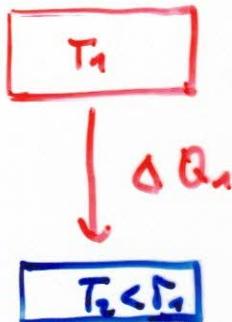


↳ Wieso reversibel?

2.1. kann jederzeit ΔW wieder verwenden,
um ΔQ_2 und ΔQ_1 "zurückpumpen"
mit einer Carnot-Wärmepumpe

↳ ohne Energiebedarf etc. von außen.

Beispiel: irreversibler Prozess:



↳ Weil Maschinen nie ideal (z.B. reibungsfrei) gibt es in der Praxis keine völlig reversiblen Prozesse.

3) Reduzierte Wärme und Entropie

a) gefragt: ein (quantitatives) Maß für die Reversibilität eines Kreisprozesses.

Lösung:

$$\text{reduzierte Wärmemenge } \frac{dQ}{T}$$

dQ : ausgetauschte Wärmemenge

T : Temp., bei der der Austausch stattfand.

$$dS := \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

bei reversiblen Prozessen

Entropie S : wird definiert als eine Größe, deren Änderung $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ beträgt

Folge: falls $dQ_{\text{rev}} = 0$, ist $dS = 0$

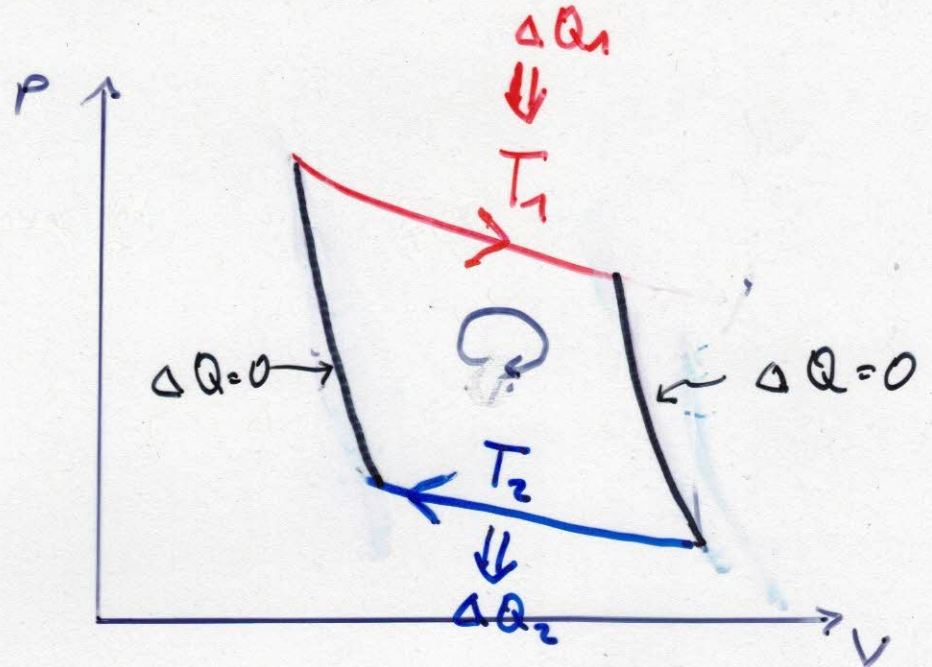


keine Entropieänderung dS bei (rev.) adiabatischen Prozessen:



Adiabaten sind Linien konstanter Entropie, sog. Isentropen (bei rev. Proz.)

b) rel. Wärme und Entropie beim Carnot-Prozess



Was fanden:

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = - \frac{T_1}{T_2}$$

\Leftrightarrow

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

\Leftrightarrow

$$\Delta S_c = 0$$

Die Summe aller Entropieänderungen
bei 1 Zyklus des ^{rev.} Carnot-Prozesses
ist Null.

(gilt für beide Umlaufrichtungen).

\Rightarrow

Entropie S ist Zustandsgröße

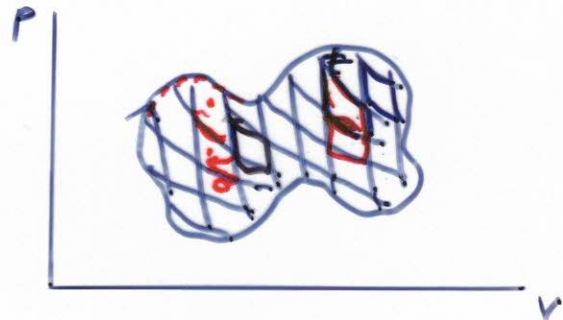
(hängt nur vom Zustand ab,
nicht jedoch vom Weg, auf dem
dieser erreicht wurde).

c) Entropieänderung bei rev. und irrev. Kreisprozessen

Man findet allgemein:

Bei reversiblen Kreisprozessen ist $\Delta S = 0$

⌈ Beweis: Jeder ^{rev.} Kreisprozess lässt sich durch Überlagerung (∞) vieler (infinitesimal) kleiner Carnot-Prozesse darstellen.

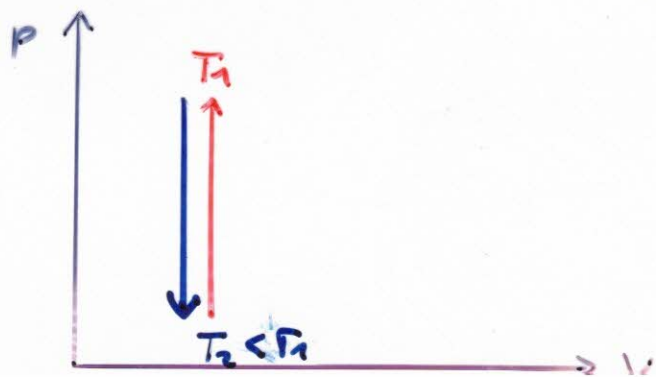


L

Ferner gilt:

Bei irreversiblen Kreisprozessen nimmt die Entropie zu, d. h. $\Delta S > 0$

⌈ Beispiel: statt Carnot-Prozess direkt isothermes Abkühlen auf T_2 und ansch. Erwärmen auf T_1 : ein ^{irrev.} Kreisprozess



L

4) Nullpunkt der Entropie und 3. Hauptsatz

Bis jetzt: unsere Berechnung von ΔS ,
nicht von S .

Wo liegt der Nullpunkt von S ?

Am absoluten Nullpunkt $T = 0\text{ K}$
gilt: $S = 0$ (für reine Einkristalle)

3. Hauptsatz der Thermodynamik



$$c_v \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0$$

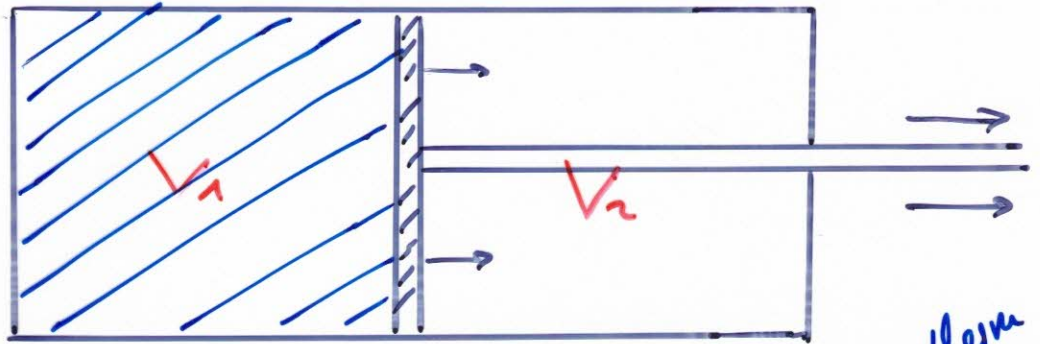


Es ist prinzipiell unmöglich,
den absoluten Temperaturnullpunkt
zu erreichen.

Bei reversiblen Kreisprozessen ist $\Delta S_{\text{ges}} = 0$,
bei irreversiblen Kreisprozessen nimmt die
Entropie zu, d.h. $\Delta S_{\text{ges}} > 0$.

5) Entropie und Wahrscheinlichkeit

Behandle isotherme Expansion (reversibel)
von V_1 auf $(V_1 + V_2)$:



Berechne $\frac{\Delta Q_{rev}}{T} = \Delta S$

↳

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{0 + nRT \frac{dV}{V}}{T}$$

\uparrow
 $pV = nRT$

\swarrow isotherm

$$\Rightarrow \Delta S = nR \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_1+V_2}{V_1} \right)$$

\downarrow
 $N_A \cdot k$

$$= N \cdot k \cdot \ln \left(\frac{V_1+V_2}{V_1} \right)$$

Teilchenzahl

Boltzmannkonst.

↳

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S = k \cdot \ln \left(\frac{V_1+V_2}{V_1} \right)^N} \quad (*)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S = k \cdot \ln(w)} \stackrel{\text{wegen } S(S=0)=0}{=} S$$

\uparrow Wahrscheinlichkeit