

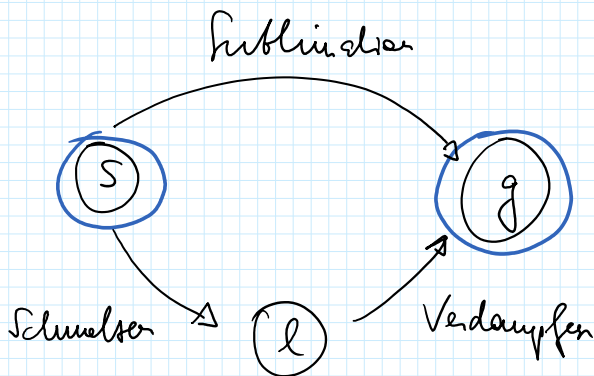
Wasser : Verdampfen $l \rightarrow g$
 Kondensation $g \rightarrow l$

$$\Delta H_{\text{Verdampfen}}^{\ominus} (100^{\circ}\text{C}) = +40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{Kondensation}}^{\ominus} (100^{\circ}\text{C}) = -40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

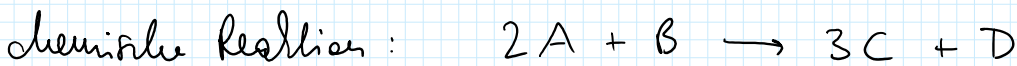
↔ äquivalent

H ist eine zustandsfunktion



$$\Delta H_{\text{Sublimation}}^{\ominus} = \Delta H_{\text{Schmelzen}}^{\ominus} + \Delta H_{\text{Verdampfen}}^{\ominus}$$

$s \rightarrow g$ $s \rightarrow l$ $l \rightarrow g$



Standardenthalpie: $\Delta_R H^{\ominus} = H(\text{Produkt}) - H(\text{Edukt})$

Standardenthalpie: $\Delta_R H^\ominus = H(\text{Produkt}) - H(\text{Edukt})$

\uparrow
 Reaktion

$$\Delta_R H^\ominus = \{ 3 H_m^\ominus(C) + H_m^\ominus(D) \} - \{ 2 H_m^\ominus(A) + H_m^\ominus(B) \}$$

\Rightarrow "Weg von Hess" (Folie # 18)

Die Standardenthalpie einer Reaktion ist gleich der Summe der Standardenthalpien einer Folge von Reaktionen in die man die betreffende Reaktion zerlegen kann.

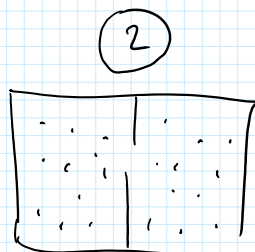
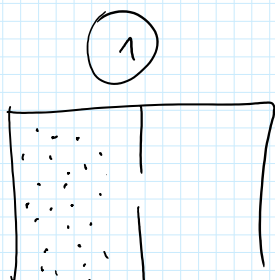
(Anm.: $\Delta H_{\text{sublimation}}^\ominus = \Delta H_{\text{schmelzen}}^\ominus + \Delta H_{\text{verdampfen}}^\ominus$)

III. 8 Entropie

1) messbarkeit (Nicht-Gleichg. \rightarrow Gleichgewicht)

Bei freiwillig ablaufenden Prozessen nimmt die Entropie zu.

Entropie gibt Richtung an \Rightarrow "Zeitpfeil"





Entropie steigt

→ Zeitpfeil

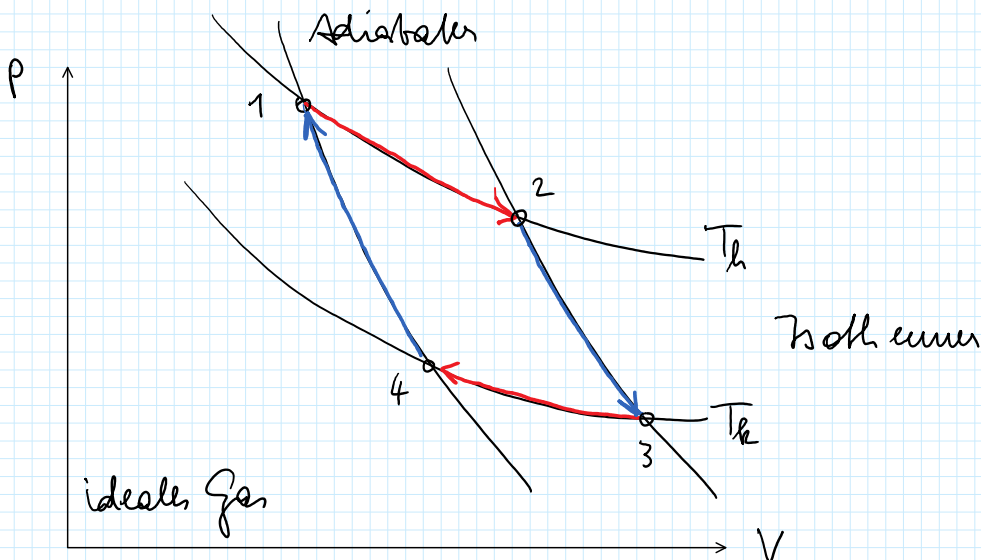
2) Statistik

Wahrscheinlichkeit daß ein System einen bestimmten Zustand einnimmt

→ Entropie des Systems steigt mit dieser Wahrscheinlichkeit

System geht von alleine immer in einen Zustand höherer Wahrscheinlichkeit

3) Wärmereserve (hängt mit Entropie zusammen)



1 → 2 (isotherm) : $W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$

$$W_{12} = -nRT_h \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_{12} = -W_{12}$$

(ideales Gas bei $T = \text{const.}$;
 $\Delta U = 0 \rightarrow Q = -W$)

2 \rightarrow 3 (adiabatisch): $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$

ideales Gas: $U = U(T)$

$$C_v = \frac{dU}{dT} \rightarrow dU = C_v dT$$

$$Q = 0 \text{ (adiabatisch)} \rightarrow W = \int C_v dT$$

$$W_{23} = \int_{T_h}^{T_h} C_v dT$$

$$Q_{23} = 0$$

3 \rightarrow 4 (isotherm): $W_{34} = -nRT_h \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}$

$$Q_{34} = -W_{34}$$

4 \rightarrow 1 (adiabatisch): $W_{41} = \int_{T_h}^{T_h} C_v dT$

$$Q_{41} = 0$$

Welche Größen bleiben nach einem Umlauf erhalten?

\rightarrow innere Energie U (Zustandsgröße)

$$\Delta U = 0$$

→ Wärme?

$$Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41} \stackrel{?}{=} 0$$

$$\downarrow \\ = 0$$

$$\downarrow \\ = 0$$

$$Q_{12} + Q_{34} \neq 0$$

weil

$$\underline{\underline{|Q_{12}| > |Q_{34}|}}$$

$$\left(\frac{|Q_{12}|}{|Q_{34}|} > 1 \right)$$

stimmt das?

$$|Q_{12}| = T_h \cdot nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$|Q_{34}| = T_h \cdot nR \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}$$

neg.

$$|Q_{34}| = T_h \cdot nR \cdot \ln \frac{V_3}{V_4}$$

adiabatische Zustandsänderungen:

$$pV^\gamma = \text{const} \quad \text{und} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$2 \rightarrow 3: T_h V_2^{\gamma-1} = T_h V_3^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_h}{T_h} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

$$4 \rightarrow 1: T_h V_4^{\gamma-1} = T_h V_1^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_h}{T_h} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

V_3 V_4

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$$

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{|Q_{12}|}{|Q_{34}|} = \frac{T_h}{T_k} \cdot \frac{\cancel{\ln \frac{V_2}{V_1}}}{\cancel{\ln \frac{V_3}{V_4}}}$$

$$\frac{|Q_{12}|}{|Q_{34}|} = \frac{T_h}{T_k}$$

$$T_h > T_k \Rightarrow \underline{\underline{|Q_{12}| > |Q_{34}|}}$$

Also: $Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41} \neq 0$

Q ist keine Erhaltungsgröße!

Claiming (19. Gl.) : was ist mit $\frac{Q}{T}$?

$$\frac{Q_{12}}{T_h} + \frac{Q_{23}}{T} + \frac{Q_{34}}{T_k} + \frac{Q_{41}}{T} = ?$$

$$T \neq \text{const}$$



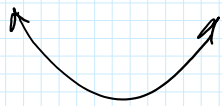
Aber: $Q_{23} = 0$ und $Q_{41} = 0$

$$\frac{Q_{12}}{T_h} + \frac{Q_{34}}{T_k} = ?$$

$$\frac{nR T_h \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_h} + \frac{nR T_k \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}}{T_k} = ?$$

$$nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} = ?$$

$$nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} - nR \cdot \ln \frac{V_3}{V_4} = 0$$



gleich groß!

$$\Rightarrow \frac{Q_{12}}{T_h} + \frac{Q_{23}}{T} + \frac{Q_{34}}{T_h} + \frac{Q_{41}}{T} = 0$$

$\frac{Q}{T}$ bleibt erhalten!
 \rightarrow "Inhaltsgröße"

$$\text{Entropie: } \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad [S] = \frac{J}{K}$$

Kreisprozess:

$$\sum \Delta U_i = 0$$

$$\sum \Delta S_i = \sum \frac{Q_i}{T} = 0$$

$$(\sum Q_i \neq 0)$$

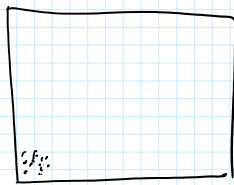
@ Statistik

Wahrscheinlichkeit für Makrozustand \sim Anzahl der
möglichen
Mikrozustände

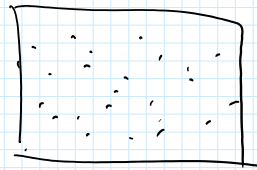
Boltzmann : $S = k \cdot \ln W$

k = Boltzmannkonstante

W = Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten
durch die Mikrozustände
(1 Zustand : $W = 1 \rightarrow S = 0$)



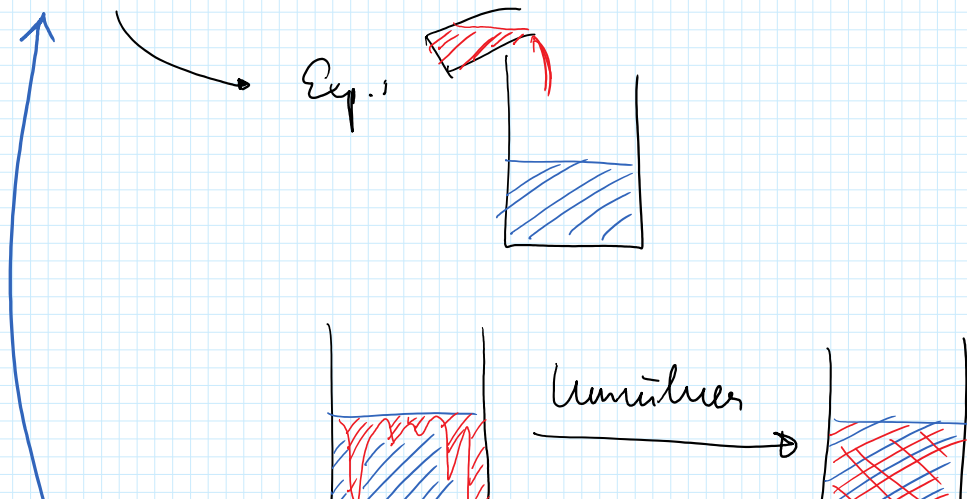
geringe Wahrsch.

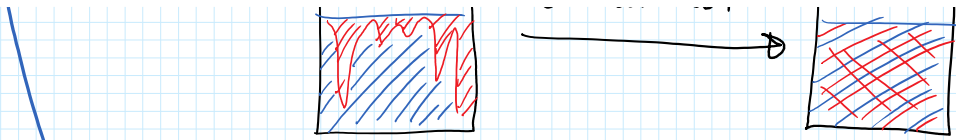


größere Wahrsch.

S steigt

Entropie \neq Unordnung !!

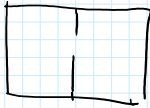




hohe Unordnung?
geringe Entropie

hohe Ordnung?
große Entropie

Beispiel:



Kammer

und 4 Teilchen

(identisch und unterscheidbar)

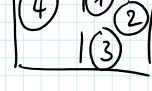
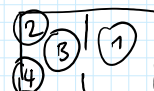
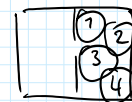
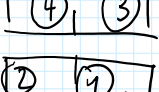
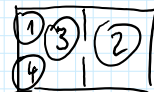
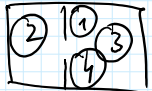
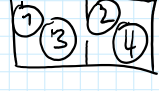
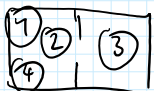
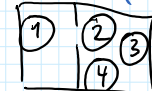
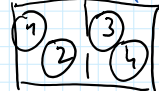
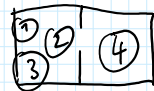
1. Mikro-
zustand

2. Mikro-
zustand

3. Mikro-
zustand

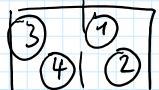
4. Mikro-
zustand

5. Mikro-
zustand



1 Mikro-
zustand

4 Mikro-
zustände



6 Mikro-
zustände

4 Mikro-
zustände

1 Mikro-
zustand

Wahrscheinlichkeiten:

$$\frac{1}{16}$$

$$\frac{4}{16} = \frac{1}{4}$$

$$\frac{6}{16} = \frac{3}{8}$$

$$\frac{4}{16} = \frac{1}{4}$$

$$\frac{1}{16}$$

jeder Mikrozustand hat die gleiche Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{16}$
(insgesamt 16 Mikrozustände)

Anm.: wenn Teilchen nicht identisch \rightarrow mehr Mikrozustände
 \rightarrow nicht unterscheidbar \rightarrow keine unkl. Sch.

Niklas M. Stöckl