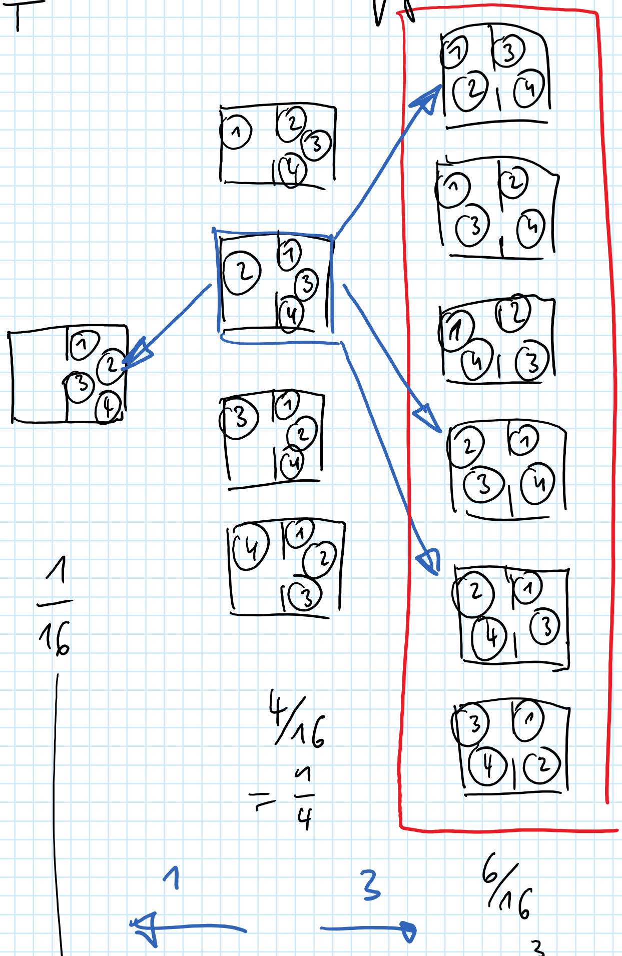
$S = k \cdot \ln W$ Boltzmanngesetz

$\frac{Q}{T}$ als Erhaltungsgröße



→ Zustand max. Wahrscheinlichkeit

⇓

alle Eigenschaften eines Gleichgewichts

$P = \frac{1}{16}$ (Wahrscheinlichkeit für "alle Teilchen rechts")

$N = 4$ Teilchen

$P = 2^{-N}$

$N = 10$: $P \simeq \frac{1}{1000}$

$N = 100$: $P \simeq 10^{-30}$!!

$S = k \cdot \ln W$ (für kleine Systeme)

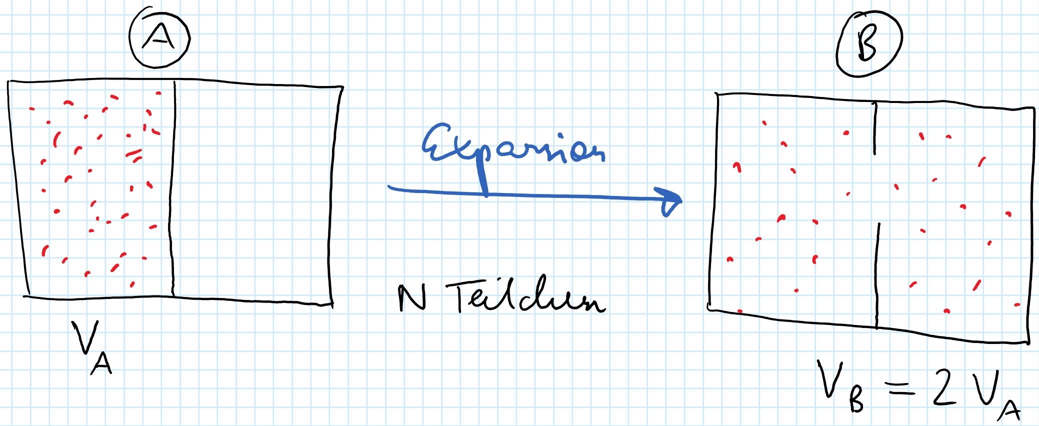
$\downarrow$ makroskopische Systeme

ΔS

Boltzmann gegenüber thermodyn. Definition der Entropie

$S = k \cdot \ln W$ $\qquad\qquad$ $\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$

reversible isotherme Expansion



BOLTZMANN

1 Mikrozustand

$W = 1$

2^N Mikrozustände (weil beide Kammern gleich groß sind)

$W = 2^N$

(Anm.: bei 4 Teilchen → letzte VL
$W = 2^4 = 16$)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln 2^N - k \cdot \underbrace{\ln 1}_{=0} = k \cdot \ln 2^N$$

$$\boxed{\Delta S = k \cdot N \cdot \ln 2}$$

THERMODYNAMIK

Arbeit: $W = -\int p\,dV = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V}\,dV \qquad \left(p = \frac{nRT}{V}\right)$

$$W = -nRT \cdot (\ln V_B - \ln V_A)$$

$$W = -nRT \cdot \ln \underbrace{\frac{V_B}{V_A}}_{2}$$

$$\underline{W = -nRT \cdot \ln 2}$$

isotherm: $U = \text{const}$

$\Delta U = 0$

$\Delta U = Q + W$

$Q = -W$

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$\Delta S = \frac{nRT \cdot \ln 2}{T} = nR \cdot \ln 2$$

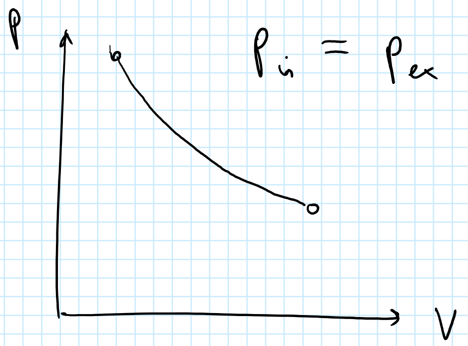
$$n = \frac{N}{N_A} \quad ; \quad R = N_A \cdot k$$

$$\Delta S = \frac{N}{\cancel{N_A}} \cdot \cancel{N_A} \cdot k \cdot \ln 2$$

$$\boxed{\Delta S = N \cdot k \cdot \ln 2}$$

III.9 Energieüberträge bei reversiblen und irreversiblen Prozessen

$$W = - \int_A^E p \, dV$$



$p_{in} = p_{ex}$ (Gleichgewicht)

$Q_{rev} = T \cdot \Delta S$ bzw. $\boxed{Q_{rev} = \int_A^E T \, dS}$

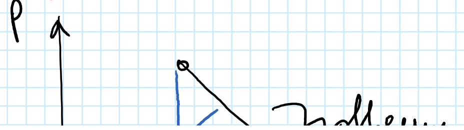
$\downarrow$

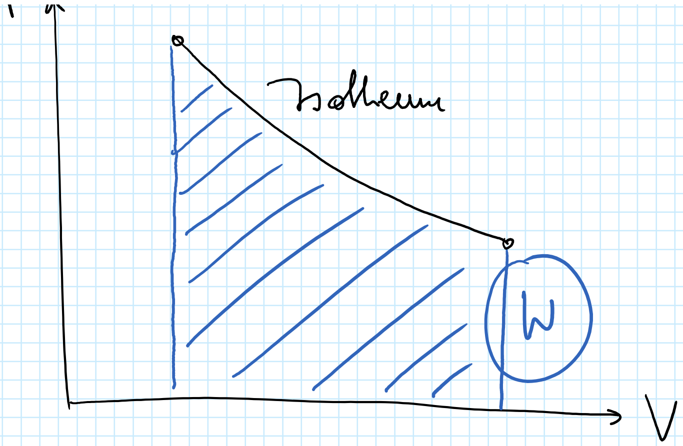
Wärme von außen $Q > 0 \Rightarrow \Delta S > 0 \Rightarrow$ Entropie steigt

Wärme abgegeben $Q < 0 \Rightarrow \Delta S < 0 \Rightarrow$ Entropie sinkt

ARBEIT $W = - \int p \, dV$

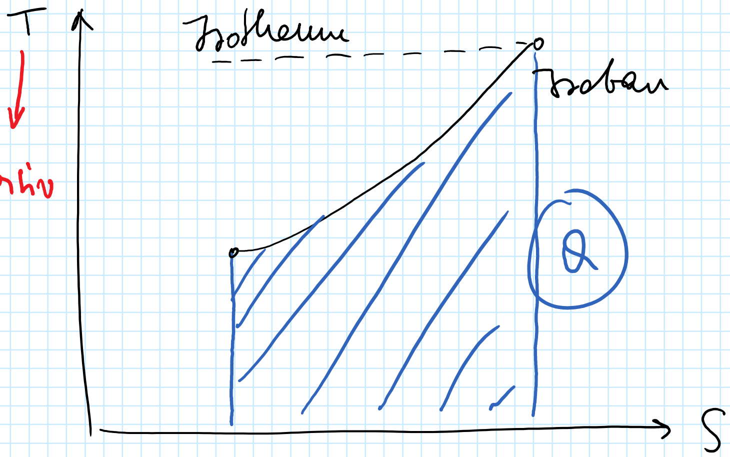
$p \rightarrow$ intensive Zustandsgröße





extensive Zustandsgröße

WÄRME $\quad Q = \int T\,dS$

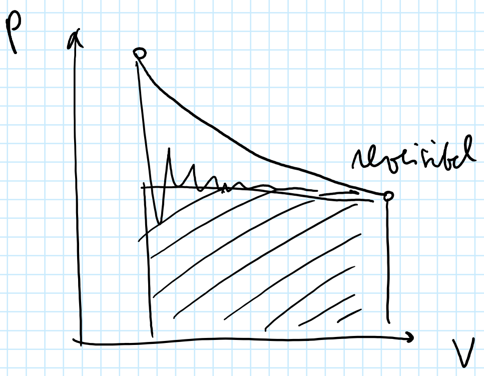


intensiv

extensive Zustandsgröße

isotherme Expansion : $\quad |W_{rev}| > |W_{irrev}|$

(s.o.) $\quad W_{rev} < W_{irrev}$



$$\boxed{-p\Delta V = W_{irrev} > W_{rev}}$$

Expansion : $\quad \Delta V > 0$

$W_{irrev} < 0$

$W_{rev} < 0$

$|W_{irrev}| < |W_{rev}|$

weniger Arbeit bei irreversibel

Kompression: $\Delta V < 0$

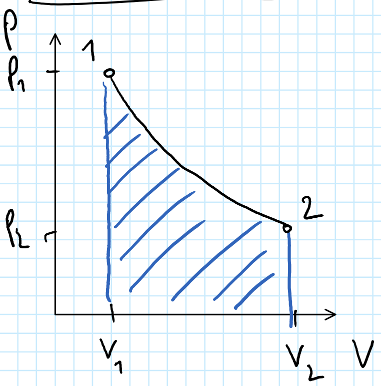
$W_{irrev} > 0$

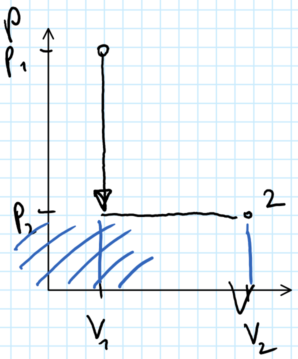
$W_{rev} > 0$

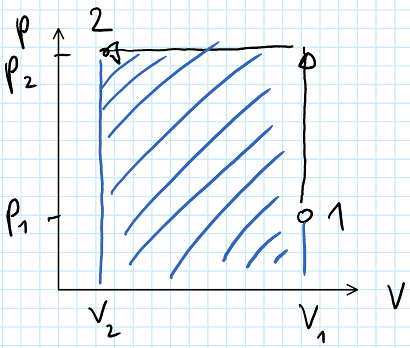
mehr Arbeit in das System gesteckt bei irreversibel ← $|W_{rev}| < |W_{irrev}|$

$\Rightarrow$ Irreversible Prozesse sind immer mit „Vergeudung" von Arbeit verbunden

Reversibel (isotherm)	Irreversible Expansion	Irreversible Kompression







$p_{in} = p_{ex}$

$p(V)$ gleich bei Expansion und Kompression

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$W_{irrev} < 0$

(≙ plötzliche Wegnahme eines Gewichts)

$$W_{irrev} = -p_{ex}(V_2 - V_1)$$

$W_{irrev} > 0$

$$W_{irrev} = -p_2(V_2 - V_1)$$

$$W_{irrev} = p_2(V_1 - V_2)$$

Wärme Q ?

Zustände 1 und 2 sind im Gleichgewicht

$\longrightarrow$ Zustandsgröße U ist bekannt

$$\Delta U = U_{Ende} - U_{Anfang}$$

unabhängig vom Weg!!

(also auch unabhängig von der Reversibilität)

$$\Delta U_{irrev} = \Delta U_{rev} = U_{Ende} - U_{Anfang}$$

1. HS gilt immer: $\Delta U = W + Q$

$$\Delta U_{rev} = W_{rev} + Q_{rev}$$

$$\Delta U_{irrev} = W_{irrev} + Q_{irrev}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{W_{rev} + Q_{rev} = W_{irrev} + Q_{irrev}}$$

$W_{irrev} > W_{rev} \longrightarrow \boxed{Q_{rev} > Q_{irrev}}$

Was bedeutet das?

$$\boxed{Q_{irrev} < Q_{rev} = T\,\Delta S}$$

1) S steigt $(\Delta S > 0)$: $|Q_{irrev}| < |Q_{rev}|$

(weniger Wärme erforderlich bei irreversibel)

(weniger Wärme erforderlich bei irreversibel)

2) S sinkt ($\Delta S < 0$): $|Q_{irrev}| > |Q_{rev}|$

(es wird mehr Wärme abgegeben bei irreversibel)

$\Rightarrow$ "zusätzliche" Wärme (bei irreversibel) entspricht der "vergeudeten" Arbeit!

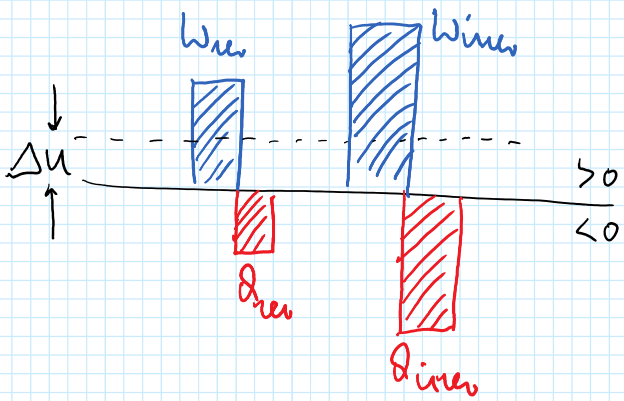
Zusammenfassung

Kompression (Arbeitsleistung)

$\Delta V < 0$

$\Delta S < 0$

$$|W_{irrev}| > |W_{rev}| \xrightarrow[\Delta U]{} |Q_{irrev}| > |Q_{rev}|$$



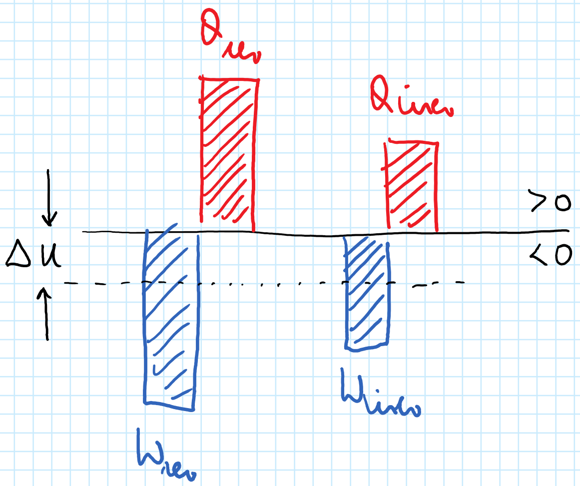
Expansion (Arbeitsgewinn)

$\Delta S > 0$

$\Delta V > 0$

$\Delta S > 0$ $\Delta V > 0$

$$|Q_{irrev}| < |Q_{rev}| \xrightarrow[\Delta U]{} |W_{irrev}| < |W_{rev}|$$



IV 2. Hauptsatz der Wärmelehre

1. HS → Erhaltung einer Größe

2. Hauptsatz ⇒ Veränderung einer Größe! ΔS

Def. einer Richtung → "Zeitpfeil"

(Folie Nr. 19)

$\Delta S_{rev} = 0$
$\Delta S_{irrev} > 0$
(im abgeschlossenen System)

S ist eine Zustandsgröße
(eindeutiger Wert im Gleichgewicht)

es gibt kein Perpetuum Mobile

es gibt kein Perpetuum Mobile 2. Art

IV.1 Perpetuum Mobile

1. Art: schon bekannt

2. Art: Maschine die Wärme aus Reservoir <u>vollständig</u> in Arbeit umwandeln

ΔT (kalten und heißen Punkt)

2. HS: freiwillige Zustandsänderung: $\Delta S > 0$

Bsp.: Ball fällt auf den Boden

E_{kin} wird auf Boden übertragen $\Delta S > 0$

(entgegengesetzt: Ball springt spontan nach oben)

↳ $\Delta S < 0$

verboten durch 2. HS

(laut 1. HS erlaubt)

⇒ „ZEITPFEIL"

Entropie VERLAUF (aus Wahrscheinlichkeiten)

⇓

$\Downarrow$

Richtung des freiwilligen Prozesses