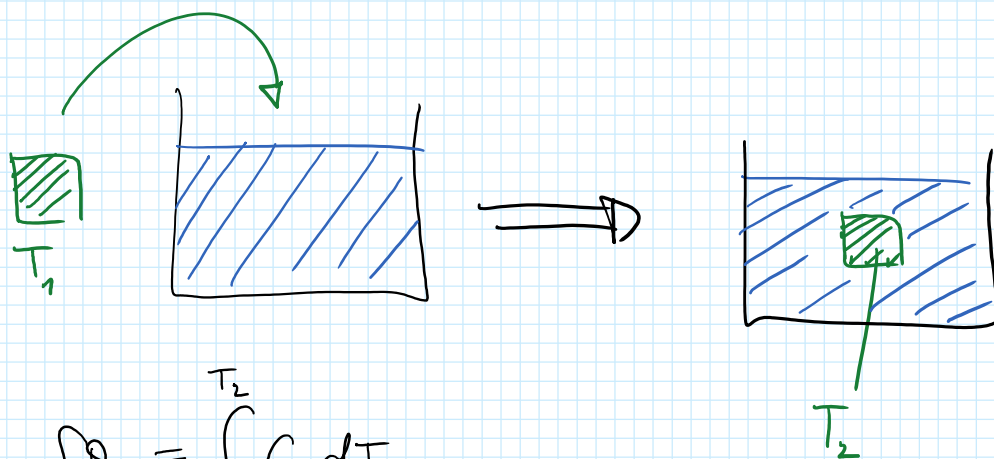


IV. 2 Exp. Beispiele zum 2. Hauptsatz

Erwärmen eines Mass (Austauscher in ein Wasserbad)



$$\delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

① REVERSIBEL (quasistatisch)

$$T^{\text{Klotz}} = T^{\text{Bad}} \quad \nearrow \text{weit}$$

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS \rightarrow dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\text{Klotz: } S_2^{\text{Klotz}} - S_1^{\text{Klotz}} = \frac{\int \delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\text{Bad: } S_2^{\text{Bad}} - S_1^{\text{Bad}} = \frac{-\int \delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$S_2^{\text{Klotz}} - S_1^{\text{Klotz}} = - (S_2^{\text{Bad}} - S_1^{\text{Bad}})$$

$$S_1^{\text{Bad}} + S_1^{\text{Klotz}} = S_2^{\text{Bad}} + S_2^{\text{Klotz}}$$

$$S_1(\text{gesamt}) = S_2(\text{gesamt})$$

$$\Rightarrow \Delta S = 0$$

ABER:

$$\Delta S^{\text{Klohn}} > 0$$

$$\Delta S^{\text{Bad}} < 0$$

(lokale Änderung!)

② IRREVERSIBEL

$$T^{\text{Klohn}} \neq T^{\text{Bad}} \xrightarrow{\text{geraus}} T^{\text{Klohn}} < T^{\text{Bad}}$$

Klohn: $Q > 0$

$$\Delta S > 0$$

$$Q_{\text{in}} < Q_{\text{rev}} = T \Delta S$$

$$Q_{\text{in}} < T \Delta S$$

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{in}}}{T}$$

$$\boxed{S_2^{\text{Klohn}} - S_1^{\text{Klohn}} > \frac{Q_{\text{in}}}{T^{\text{Klohn}}}$$

⊗

Bad

$$Q < 0$$

$$\Delta S < 0$$

$$Q_{\text{in}} < T \Delta S$$

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{in}}}{T}$$

$$\boxed{S_1^{\text{Bad}} - S_2^{\text{Bad}} > \frac{Q_{\text{in}}}{T^{\text{Bad}}}$$

$$\boxed{S_2^{\text{bad}} - S_1^{\text{bad}} > \frac{Q_{\text{in}}}{T^{\text{bad}}}}$$

$$|\Delta S| = \left| S_2^{\text{bad}} - S_1^{\text{bad}} \right| < \frac{|Q_{\text{in}}|}{T^{\text{bad}}} \quad (*)$$

$$\Rightarrow \left| S_2^{\text{bad}} - S_1^{\text{bad}} \right| < \frac{|Q_{\text{in}}|}{T^{\text{bad}}} < \frac{|Q_{\text{in}}|}{T^{\text{kalt}}} < \left| S_2^{\text{kalt}} - S_1^{\text{kalt}} \right|$$

$|Q_{\text{in}}|$ auf beiden Seiten gleich groß
 $T^{\text{bad}} > T^{\text{kalt}}$

$$\Rightarrow \left| S_2^{\text{bad}} - S_1^{\text{bad}} \right| < \left| S_2^{\text{kalt}} - S_1^{\text{kalt}} \right|$$

$$|\Delta S^{\text{bad}}| < |\Delta S^{\text{kalt}}|$$

Entropieabnahme < Entropiezunahme

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S > 0}$$

Bestätigung des 2. Hauptsatzes:
 reversibel: $\Delta S = 0$
 irreversibel: $\Delta S > 0$

Annahme: $\Delta S < 0 \rightarrow$ Wärme müsste in die andere Richtung fließen!

andere messung möglich.

2. HS: Wärme fließt immer vom wärmeren zum kälteren Körper (nie umgekehrt)

IV. 3 Kalorische und entropische Zustandsgleichungen

U, S

$$\bar{\epsilon}_{kin} = \frac{3}{2} kT \quad (\text{mittlere kin. Energi eines Gasmoleküls})$$

$$U_{kin} = N \cdot \bar{\epsilon}_{kin} = \frac{3}{2} N kT$$

$$N = n \cdot N_A$$

$$N_A \cdot k = R$$

$$U_{kin} = \frac{3}{2} nRT$$

Z° (Anfangszustand) $\rightarrow Z$

U_{kin}°

U_{kin}

$$U_{kin} - U_{kin}^{\circ} = \frac{3}{2} nR (T - T_0)$$

eine kalorische Zustandsgleichung
(allg. $U = f(T, V, n)$)

kinetische Beiträge



OK

Entropie

$$1. \text{ HS: } dU = \delta W + \delta Q$$

$$\delta W_{\text{rev}} = -p dV$$

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS$$

$$dU = -p dV + T dS$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

"Fundamentalgleichung"

1. Hauptsatz
(dU)

2. Hauptsatz
(dS)

gilt für reversibel und irreversibel

$$1) \Delta S \text{ als } f(T, V)$$

(U, p eliminieren)

$$p = \frac{nRT}{V} \rightarrow \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$U = U(T=0) + \frac{3}{2} nRT$$

$$\frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} nR$$

$$dU = \frac{3}{2} nR dT$$

$$dS = nR \left(\frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right)$$

$$z_0 \rightarrow z$$

$$S_0 \rightarrow S$$

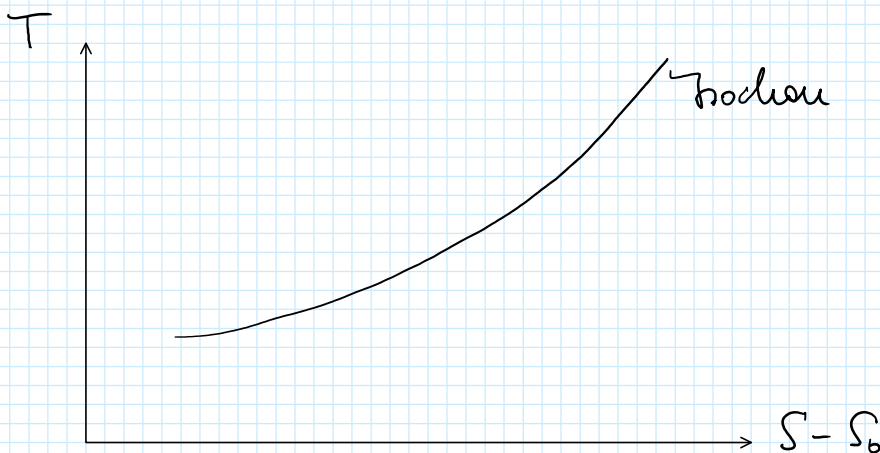
$$T_0 \rightarrow T$$

$$V_0 \rightarrow V$$

$$\int_{S_0}^S dS = nR \left(\frac{3}{2} \int_{T_0}^T \frac{1}{T} dT + \int_{V_0}^V \frac{1}{V} dV \right)$$

$$S - S_0 = nR \left(\underbrace{\frac{3}{2} (\ln T - \ln T_0)}_{\ln \frac{T}{T_0}} + \underbrace{(\ln V - \ln V_0)}_{\ln \frac{V}{V_0}} \right)$$

$$S - S_0 = nR \left(\frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V}{V_0} \right)$$



isochore: $V = \text{const}$

$$S - S_0 = nR \cdot \frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_0}$$

$$S - S_0 = nR \cdot \frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_0}$$

$$\frac{2}{3nR} (S - S_0) = \ln \frac{T}{T_0}$$

ln
cancel

$$C (S - S_0) = \ln \frac{T}{T_0}$$

$$e^{C(S - S_0)} = \frac{T}{T_0}$$

$$T = T_0 \cdot e^{C(S - S_0)}$$

2) ΔS als f(T, p)

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$dU = \frac{3}{2} nR dT$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

$$pV = nRT$$

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{nRT}{p^2}$$

$$dV = \frac{nR}{p} dT - \frac{nRT}{p^2} dp$$

$$1 \cdot n \cdot dT \quad 0 \cdot nR \quad 1 \cdot n \cdot dT$$

$$dS = \frac{3}{2} nR \frac{dT}{T} + \frac{f}{T} \frac{nR}{p} dT - \frac{f}{T} \frac{nRT}{p^2} dp$$

$$dS = \frac{3}{2} nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}$$

$$dS = \frac{5}{2} nR \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}$$

$$S - S_0 = nR \left(\frac{5}{2} \ln \frac{T}{T_0} - \ln \frac{p}{p_0} \right)$$

2. entropische Zustandsgleichung

$T = \text{const}$ (isotherm) : V steigt $\Rightarrow S$ steigt
 p steigt $\Rightarrow S$ sinkt

$$S - S_0 = -nR \cdot \ln \frac{p}{p_0}$$

$$p > p_0 \Rightarrow S - S_0 < 0$$

$$S - S_0 = nR \left(\frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V}{V_0} \right)$$

$$S - S_0 = nR \left(\frac{5}{2} \ln \frac{T}{T_0} - \ln \frac{p}{p_0} \right)$$

$$S - S_0 = nR \left(\frac{f}{2} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V}{V_0} \right) \quad (f = \text{Anzahl der Freiheitsgrade})$$

$$S - S_0 = nR \left(\frac{f+2}{2} \ln \frac{T}{T_0} - \ln \frac{p}{p_0} \right)$$

$$\frac{3}{2} nR = C_v$$

$$C_p = C_v + nR$$

$$\frac{5}{2} nR = C_p$$

$$S - S_0 = C_v \cdot \ln \frac{T}{T_0} + nR \cdot \ln \frac{V}{V_0}$$

$$S - S_0 = C_p \cdot \ln \frac{T}{T_0} - nR \cdot \ln \frac{p}{p_0}$$

IV, 5 Carnot ^{oder} Kreisprozess

isotherme Expansion: $\Delta U = W + Q$

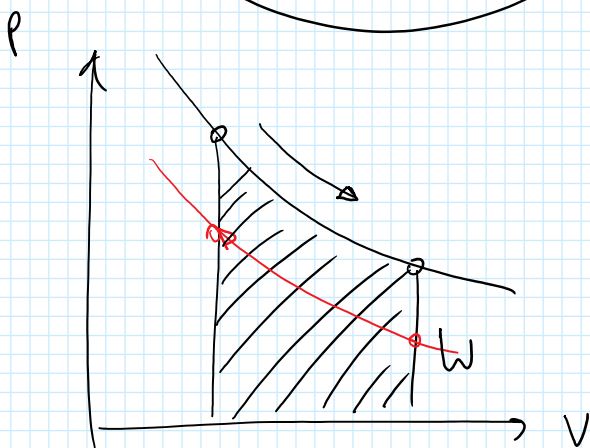
$$U = U(T) \rightarrow \Delta U = 0$$

$$W = -Q$$

Anfangszustand

Endzustand

Kompression



Kreisprozess mit max. Arbeit \rightarrow Carnot ^{oder} Kreisprozess