

Der II. Hauptsatz (Entropiesatz)

Der I. Hauptsatz (Energieerhaltung) läßt noch Prozesse zu, die erfahrungsgemäß nicht ablaufen. Der II. H.S. macht Aussagen über die Richtung möglicher Prozesse.

- 3) In einem isolierten System kann ein Prozess nur ablaufen, wenn er die Entropie erhöht.
- 4) Die Entropie des Universums steigt ständig an.

Formulierungen des II. H.S.

- 1) Wärme kann nur spontan von warm nach kalt fließen (sonst Entropie \downarrow)
- 2) Es ist unmöglich, Wärme komplett in Arbeit zu überführen (siehe $\eta = \frac{dT}{T_{kalt}} \neq 1$)

Entropiesatz

Das Differential der Entropie S ist gegeben als $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$. S ist eine Zustandsfunktion, z.B.

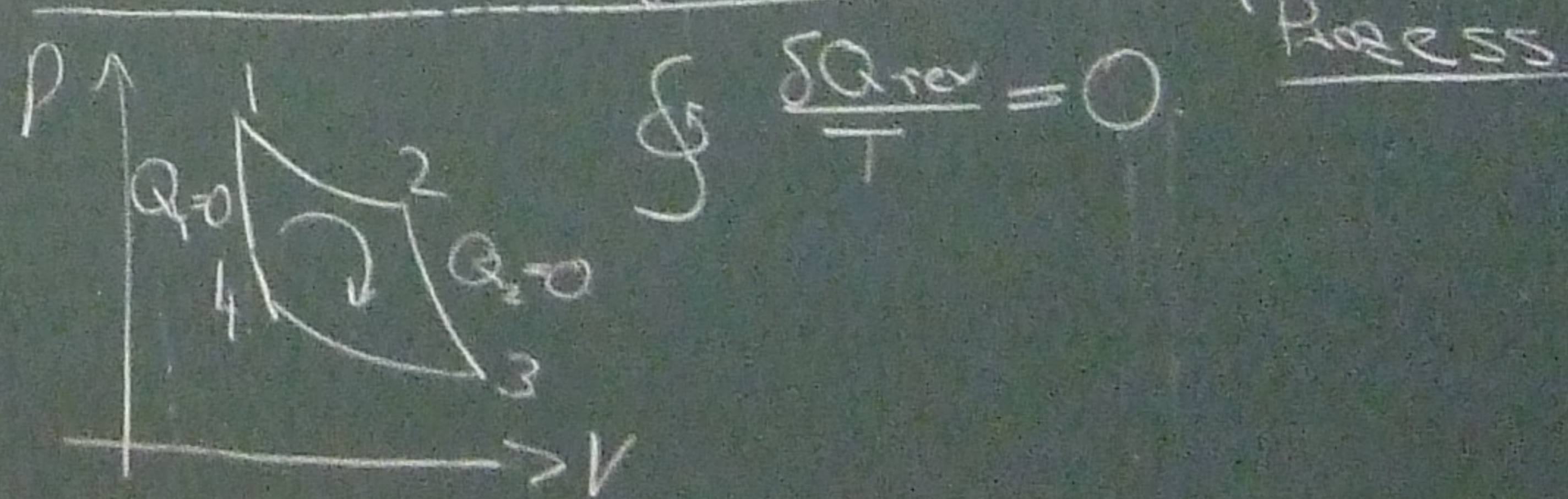
$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1$$

Für nicht-reversible Prozesse gilt $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.

~> Für abgeschlossene Systeme ($\delta Q = 0$) gilt also

$$\boxed{dS \geq 0}$$

Im vollständig reversiblen Carnot-



Adiabate: $Q_2 = Q_4 = 0$

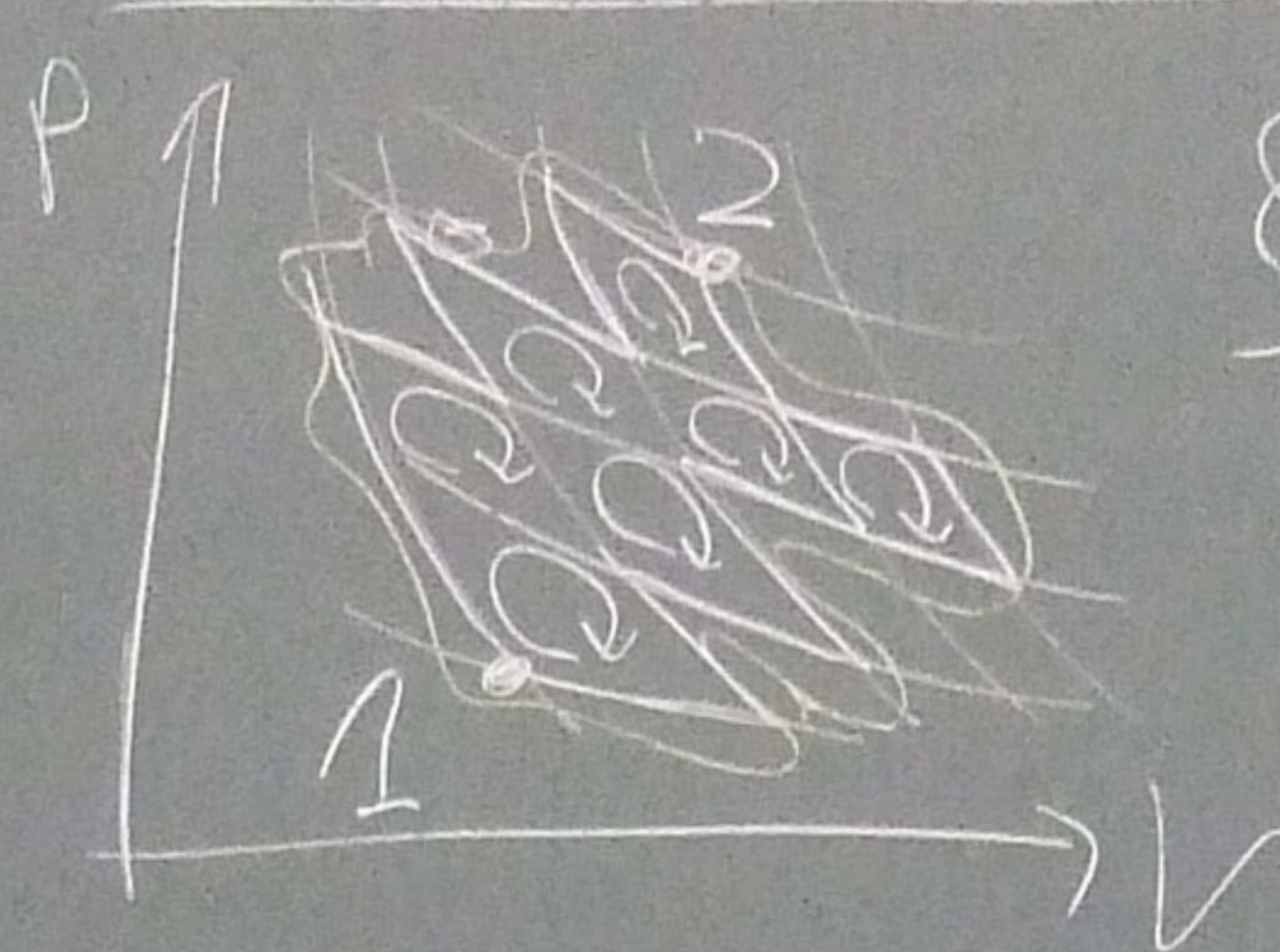
Isotherme: $Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

$Q_3 = -RT_3 \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_3 = \frac{Q_3}{T_3} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \left. \begin{array}{l} \Delta S = 0 \\ \oint dS = 0 \end{array} \right\}$$

Modellierung reversibler Prozesse mit dem Carnot-Prozess



$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

Weg fix halten

Halte $1 \rightarrow 2$ fest und variere Weg $2 \rightarrow 1$
Dieses \int kann nur abhängig

von den Endpunkten sein.

$\rightarrow \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ ist ein Differential einer Zustandsfunktion

Carnot - Wirkungsgrad revisited

Aus dem 1. Hauptsatz

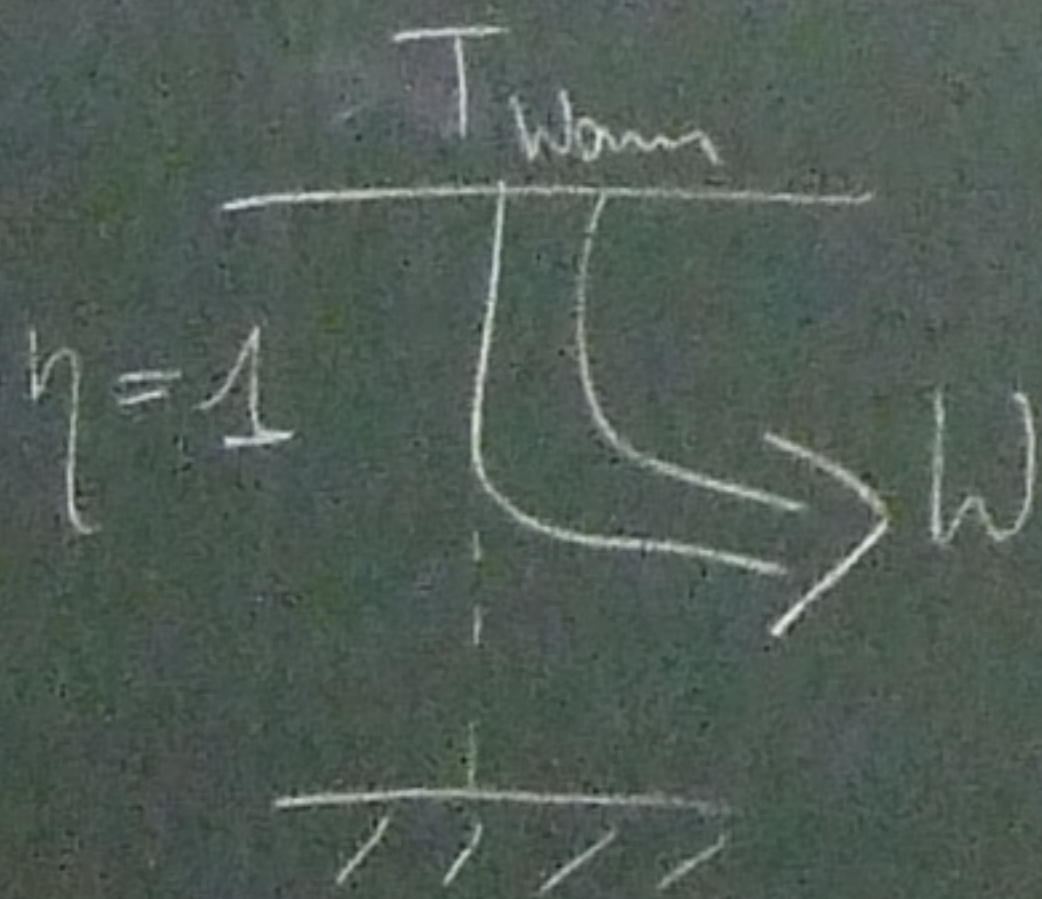
$$Q_{warm} = Q_{kalt} + W$$

Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{W}{Q_{warm}} = \frac{Q_{warm} - Q_{kalt}}{Q_{warm}} = 1 - \frac{Q_{kalt}}{Q_{warm}}$$

Mit der Entropiebilanz aus dem 2. Hauptsatz ($\Delta S = 0$)

$$\frac{Q_{warm}}{T_{warm}} = \frac{Q_{kalt}}{T_{kalt}} \quad \rightarrow \quad \eta = 1 - \frac{T_{kalt}}{T_{warm}}$$



Kombination aus 1. & 2. Hauptsatz

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} \quad (1.H.S.)$$

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

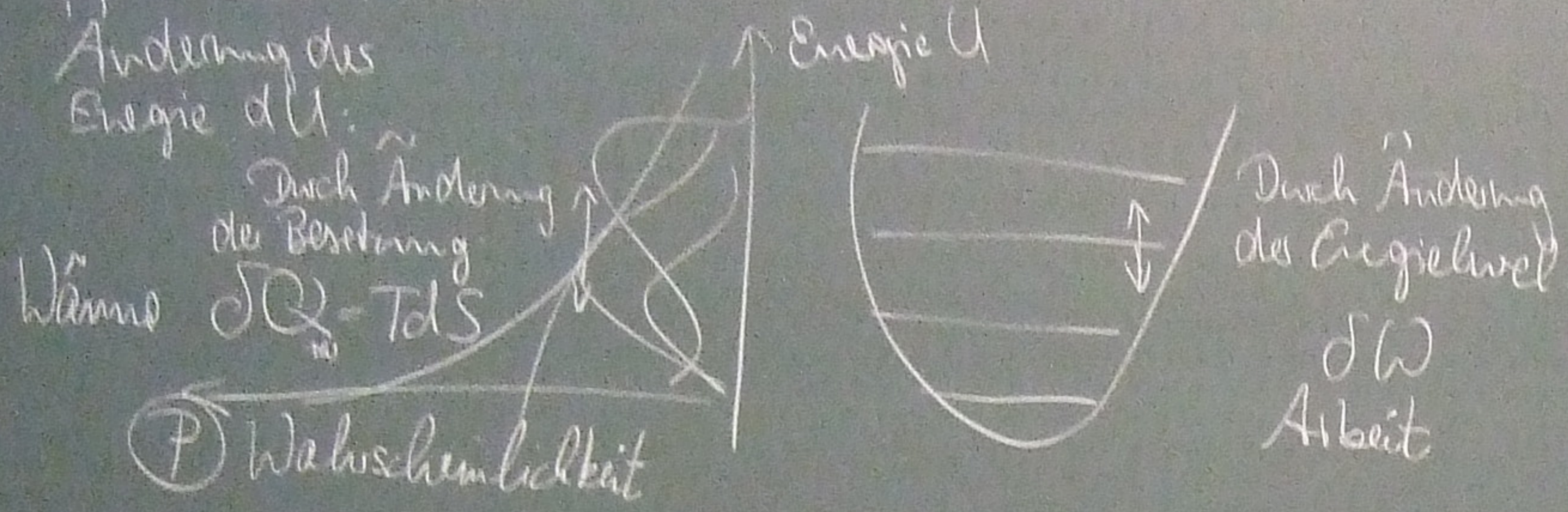
$$\rightarrow \delta W_{rev} = dU - T dS \quad \rightarrow \quad \text{Freie Energie} \quad F = U - TS$$

$$dU = T dS - p dV (+ \mu dN)$$

Fundamentalrelation

Jetzt klarer: gilt nur für reversible Prozesse

Entropie im quantisierten Bild



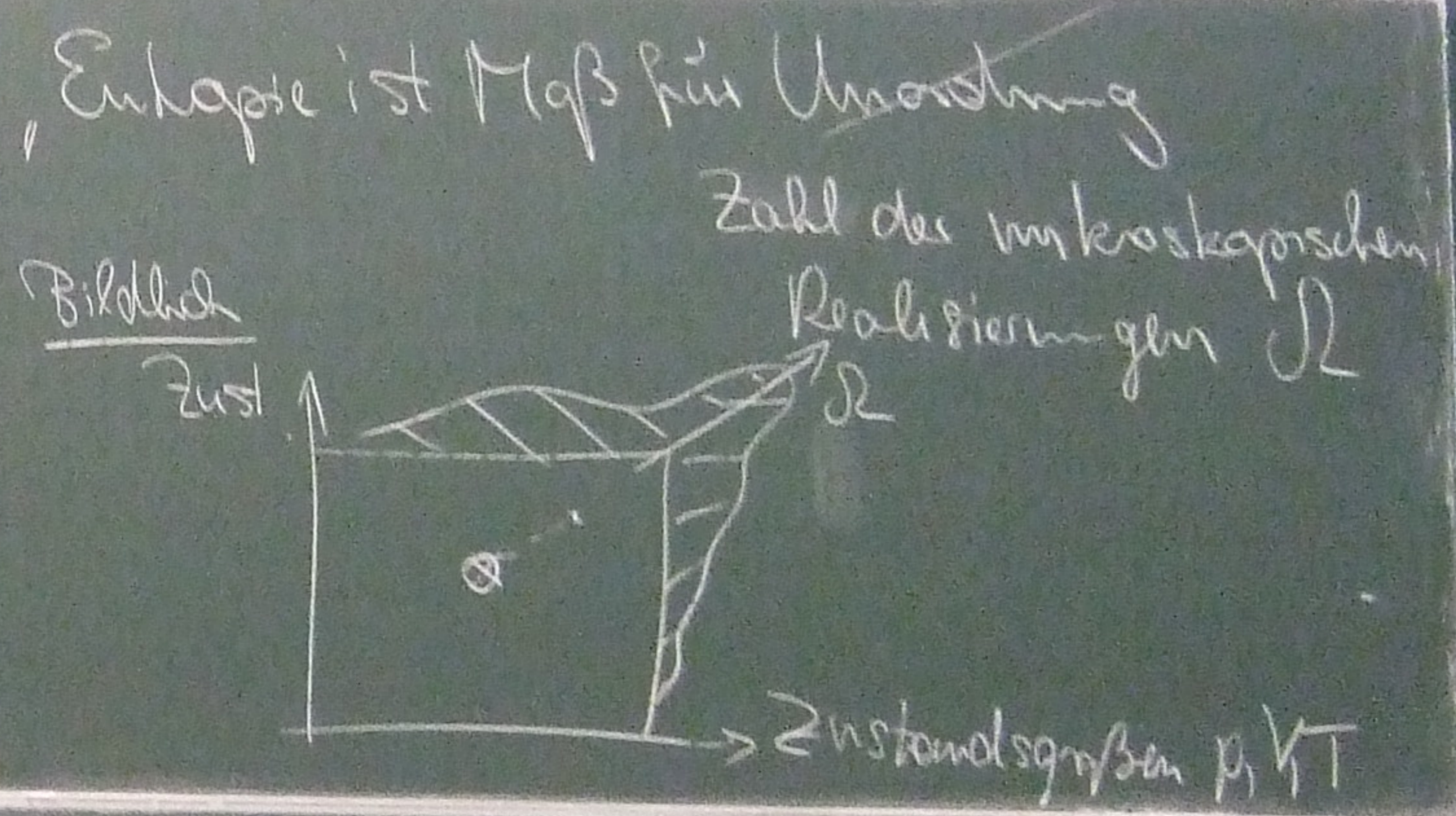
Entropie hängt von den Besetzungswahrscheinlichkeiten P_i ab.

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i$$

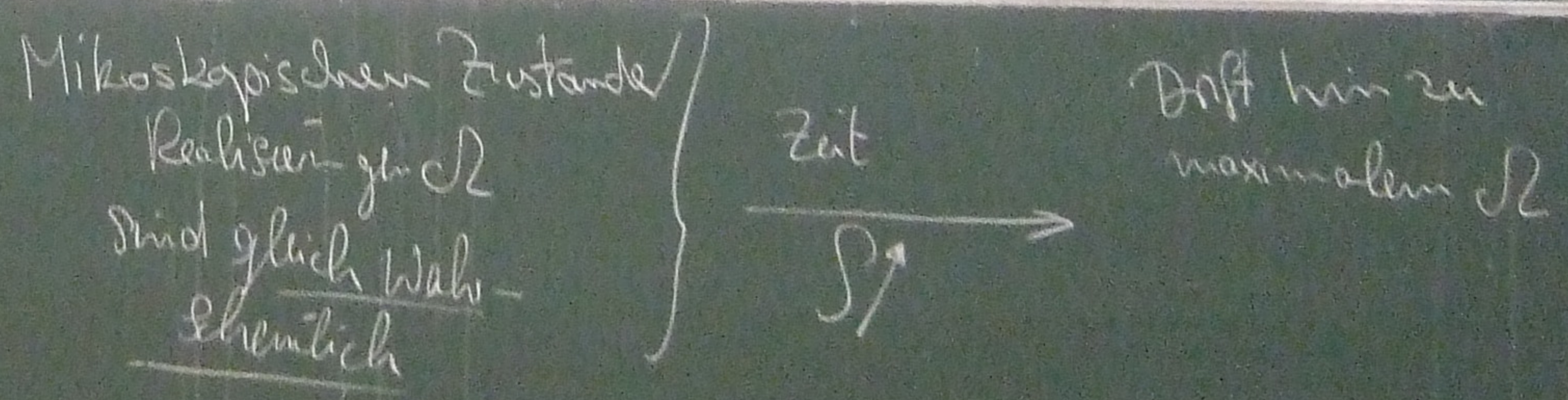
$$= k \ln \Omega$$

Ausblick: Statistische Deutung der Entropie

$S = k \ln \Omega$
 Entropie \rightarrow Boltzmann-Konstante \rightarrow Logarithmus der Zahl der mikroskopischen Realisierungen Ω des makroskopischen Systems



Verallgemeinerung des Gleichverteilungssatzes



Ω für ideales Gas

Isotherme Expansion (Kompression)

$$\Delta Q_{iso} = T \Delta S = n R T \ln \frac{V_1}{V_0}$$

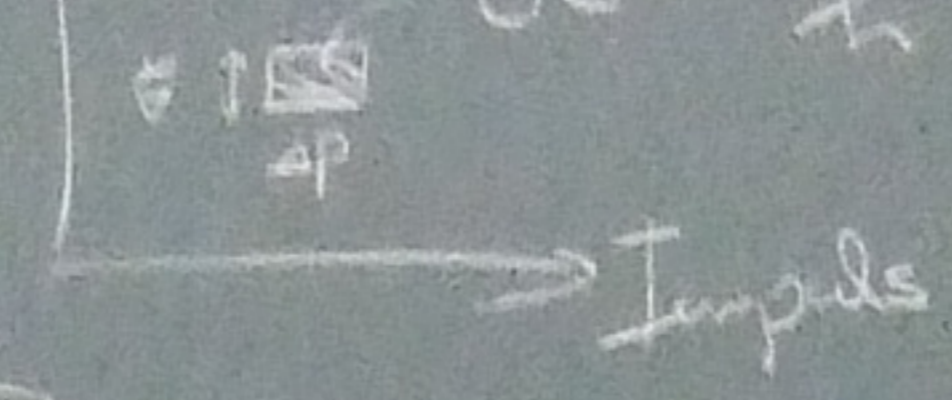
$$\Delta S = N k \ln \frac{V_1}{V_0}$$

$$= k \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^N \rightarrow \Omega = \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^N$$

Phasenraumvolumen

\sqrt{N} - # der Teilchen

$$\Omega = \frac{\text{Phasenraumvolumen}}{h^3}$$



Umkehrung: Entropielastizität

$$0 = dU = T dS - p dV$$

Doch wegen weniger Mikrozustände bei kleinerem Volumen.

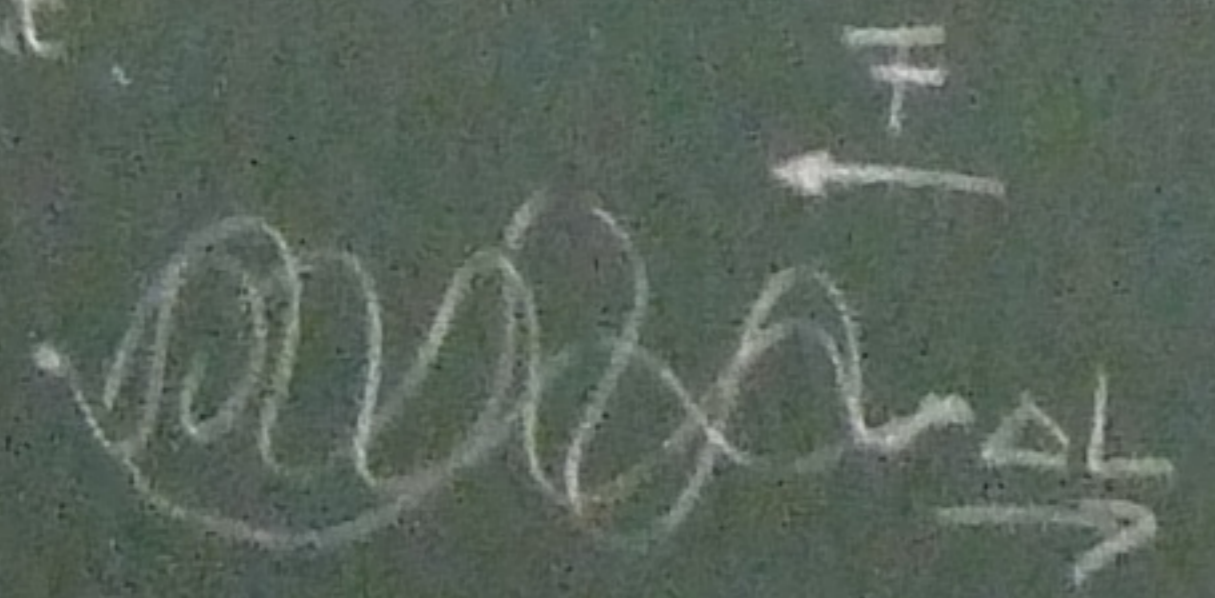
$$p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = k T \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = \frac{N k T}{V}$$

Boltzmann Entropie

Ideale Gummi

Gummi besteht aus Polymeren, die am liebsten wenigen Monomeren (typ 1/1000) paarweise verknüpft ist. Die Polymere nehmen sich in vielfältigen Konformationen an - die Zahl ihrer Realisierungen Ω

Wird im kältefreien Gleichgewicht maximiert.



Im idealen Gummi sind alle Mikrozustände energetisch gleichwertig.

$$0 = dU = T dS + F dL$$

$$\rightarrow F = - \left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_T$$

Versuch: • Gummifaden ohne Last:
 ↳ Ausdehnung bei Erwärmung
 • Gummifaden unter Last
 F wächst mit T
 ↳ Gummifaden verkürzt sich

Bei adiabatischer Dehnung (Verkürzung)

↳ erwärmt sich ein Gummifaden.
 (kühlt sich)

$$\Delta U - m c_v \Delta T = \underbrace{T \Delta S}_{=0} + F \Delta L$$

$$\approx \Delta T = \frac{F}{m c_v} \Delta L \quad \text{im adiabatischen Fall } (Q=0)$$

3. Hauptsatz

Entropieänderungen können aus Messungen der Wärmekapazität über die Temperatur gefolgert werden, wenn keine Arbeit geleistet wird und das Volumen konstant bleibt:

$$dS = \frac{dU}{T} \Big|_{\text{rev}} = \frac{C_v dT}{T}$$

Durch Integration

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT \quad T \rightarrow 0$$

Beispiele (1 mol bei 293K & 1 bar)

C (Graphit)	$S = 5,7 \text{ J/K}$
C (Diamant)	$= 2,4 \text{ J/K}$
CO (gas)	$= 198 \text{ J/K}$

H ₂ O (gasf.)	$S = 189 \text{ J/K}$
H ₂ O (flüssig)	$= 70 \text{ J/K}$