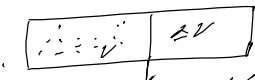


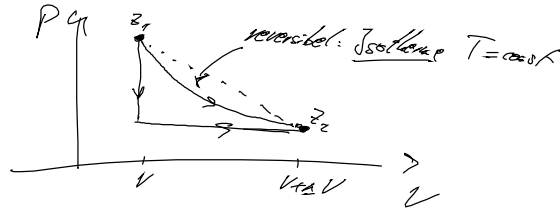
Wdh. Überströmversuch



$$h(T, V)$$

empirisch:  $T \Rightarrow \text{const}$

$$\Rightarrow h(T)$$



• Diff. der WK für das id. Gas

$$C_P^{\text{mol}} - C_V^{\text{mol}} = R$$

• für adiabatische Prozesse

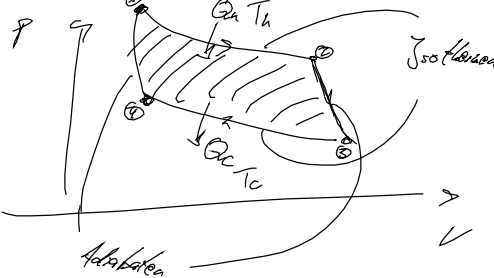
→ Adiabaten-gleichung  $p \cdot V^\gamma = \text{const}$

→ Adiabaten fallen schneller ab als Isothermen  $\leftarrow p \propto \frac{1}{V^\gamma}$

Adiabatenexponent  $\gamma = \frac{C_P^{\text{mol}}}{C_V^{\text{mol}}} > 1$

$$p \propto \frac{1}{V^\gamma}$$

• Carnot für ideales Gas



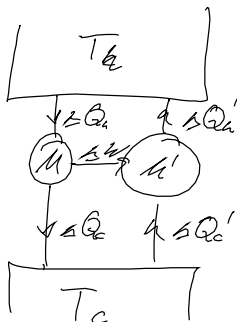
Effizienz  $\eta = \frac{A_{W}}{Q_h}$

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Annahme: reversibel

• 2. HS: "Wärme fließt niemals von selbst von einer kalten zu einer heißeren Reservoire"

⇒ Carnot-Effizienz ist universell für reversible Carnot-Prozesse



1. Annahme  $\rightarrow \eta' < \eta \rightarrow$  Widerspruch zu 2. HS  $\leftarrow$

2. Annahme  $\rightarrow \eta' > \eta \rightarrow$  Rolle von  $k$  &  $k'$  vertauschen  $\leftarrow$

$$\eta = \eta' = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \eta_{\text{Carnot}}$$

Sämtliche rev. geführten Carnot-Prozesse haben Carnot-Effizienz

Z.HS: Jedes TD System wird eine ZG namens "Entropie" zugeordnet. } 1. Teil  
 Man kann sie, indem man das Syst. von einem willk. gez. AZ durch eine Folge von beschr. GG-Zuständen überführt, die zugeführte Wärme  $dQ_{rev}$  berechnet, durch die Temp. teilt & darüber integriert.  
 Bei nicht reversiblen Prozessen nimmt die Entropie eines abgeschlossenen Systems zu. } 2. Teil

- 1. Teil  $\rightarrow$  Rechenverfahren
- Folge von GG-ZS  $\rightarrow$  "reversibel"
- falls die ZÄ irreversibel  $\rightarrow$  finde einen reversiblen Ersatzprozess zur Berechnung von S
- reversible Prozesse in id. Gas

$$dQ_{rev} = dU + p dV = n \cdot C_V^{mol} dT + n \cdot R T \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dQ_{rev}}{T} = dS_{rev} = \underbrace{\frac{n \cdot C_V^{mol}}{T} dT}_{\text{hängt nicht von V ab}} + \underbrace{\frac{n \cdot R}{V} dV}_{\text{hängt nicht von T ab}} \Rightarrow \frac{1}{T} \text{ ist ein integrierendes Faktor}$$

$dS_{rev}$  ist exaktes Differential

- falls also  $C_V^{mol}$  konstant

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = n \cdot C_V^{mol} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

Entropie eines idealen Gases

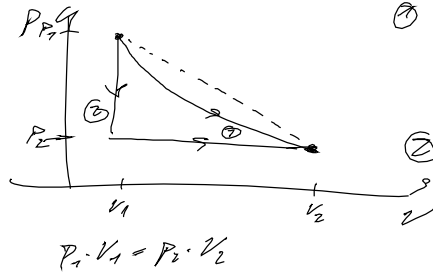
$$S(z_2) - S(z_1) = \int_{z_1}^{z_2} \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{z_1}^{z_2} dS_{rev} \text{ allgemein}$$

- S ist extensiv
- für abgeschlossene Systeme gilt  $\Delta S = 0$
- bei adiabatischen ZÄ explizit nachprüfen  
 für ideales Gas  $p \cdot V^\gamma = \text{const} \rightarrow T \cdot V^{\gamma-1} = T_0 \cdot V_0^{\gamma-1}$

$$\Delta S_{ad} = n \cdot C_V^{mol} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \underbrace{[-n \cdot C_V^{mol} \cdot (\gamma-1) + n \cdot R]}_{=0} \cdot \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

- falls  $C_V^{mol} = C_V^{mol}(T) \rightarrow$  komplizierter Ausdruck
- bei tiefen T bricht "ideales Gas" zusammen

⇒ Beispiel: Überströmversuch



① Isochore  $dS_{rev} = \frac{nR}{V} dV$   
 $\Delta S = \frac{nR}{V_1} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0 \quad V_2 > V_1$

② a) Isochore  $V \cdot dp = n \cdot C_V \cdot dT \quad \frac{1}{V} \cdot dp = \frac{dT}{T}$   
 $\frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$

$\Delta S_1 = \int_{P_1}^{P_2} n C_V \frac{dp}{p} = n \cdot C_V \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -n \cdot C_V \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

b) Isochore  $\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V}$

$\Delta S_2 = n \cdot (C_V^{mol} + R) \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

$\Delta S_1 + \Delta S_2 = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

Entropie ist eine ZG

Bsp. Reversible Kreisprozesse

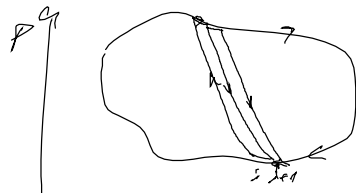
Carnot-ideal. Gas  
 + adiab. Teilschritte  $2 \rightarrow 3 \quad 4 \rightarrow 1 \quad \Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$   
 + isotherme "  $1 \rightarrow 2 \quad 3 \rightarrow 4 \quad dQ_{rev} = n \cdot C_V \cdot dT + n \cdot R \cdot T \frac{dV}{V}$

$\Rightarrow \Delta S_{12} = \int_{V_1}^{V_2} n \cdot R \cdot \frac{dV}{V} = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

$\Delta S_{34} = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

$\Rightarrow \Delta S_{12} + \Delta S_{34} = 0 \quad \text{oder} \quad \oint dS_{rev} = 0$

$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_h} = 1 + \frac{\Delta Q_c}{\Delta Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$

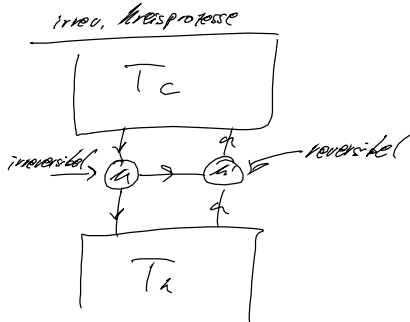


beliebig reversibler KP

$\oint dS_{rev} = \sum_i \oint dS_{rev}^{(i)} = \sum_i \left( \frac{\Delta Q_h^{(i)}}{T_h} + \frac{\Delta Q_c^{(i)}}{T_c} \right) = 0$

für reversibel geführte KP gilt  $\oint dS_{rev} = \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$   
 "äquivalent zum 2. Hauptsatz"

o.ä. Praxis: "reversibel" = "unendlich langsam"  
 ⇒ Leistung geht gegen Null  $P = \frac{\Delta W}{\Delta t}$   
 ⇒ realisierte KP's werden irreversibel geführt



$\eta < \eta' = 1 - \frac{T_c}{T_h}$

Irreversibel geführte KP haben eine kleinere Effizienz als C/P

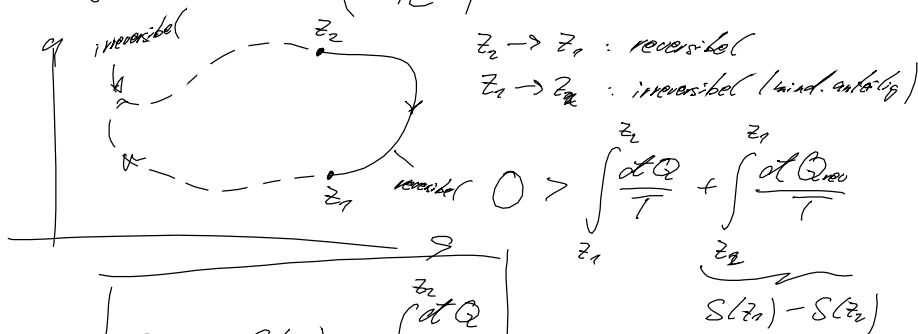
$\eta \leq \eta' = 1 - \frac{T_c}{T_h}$   
 (reversibel)

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = 1 + \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} < 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta Q_2}{T_c} \leq -\frac{\Delta Q_1}{T_h}$$

$$\frac{\Delta Q_1}{T_h} < \frac{(-\Delta Q_2)}{T_c}$$

$\Rightarrow$  für einen irreversiblen Carnot-Prozess

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q_1}{T_h} - \left( \frac{\Delta Q_2}{T_c} \right) < 0$$



$$\Rightarrow \left| S(z_2) - S(z_1) > \int_{z_1}^{z_2} \frac{dQ}{T} \right|$$

speziell: für adiabatisch abgeschlossene Systeme

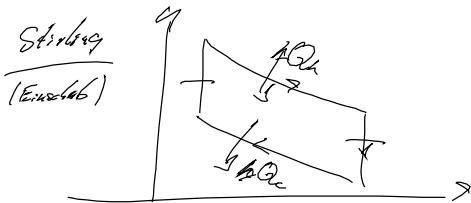
$$S(z_2) - S(z_1) > 0$$

$$S(z_2) > S(z_1)$$

Zunahme der Entropie in ad. abgeschlossenen Systemen bei irrev. Transformationen

Beispiel Gas-Lösung

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) > 0 \quad V_2 > V_1$$



## 1.7. Eigenschaften der Entropie

### 1.7.1 Wärmeleitung

Wie ändert sich die Entropie bei Kontakt von verschiedenen Temperaturmedien



Anfang: lokales Gleichgewicht  $T_c < T_h$

Ende: globales Gleichgewicht  $T$

falls  $T_h = T_c + \Delta T$  mit  $0 < \Delta T \ll T_c, T_h$

$$dS \approx dS_h + dS_c = -\frac{\Delta Q_{rev}}{T_h} + \frac{\Delta Q_{rev}}{T_c} = \frac{\Delta Q_{rev}}{T_c} \left( \frac{T_h - T_c}{T_c} \right) > 0$$