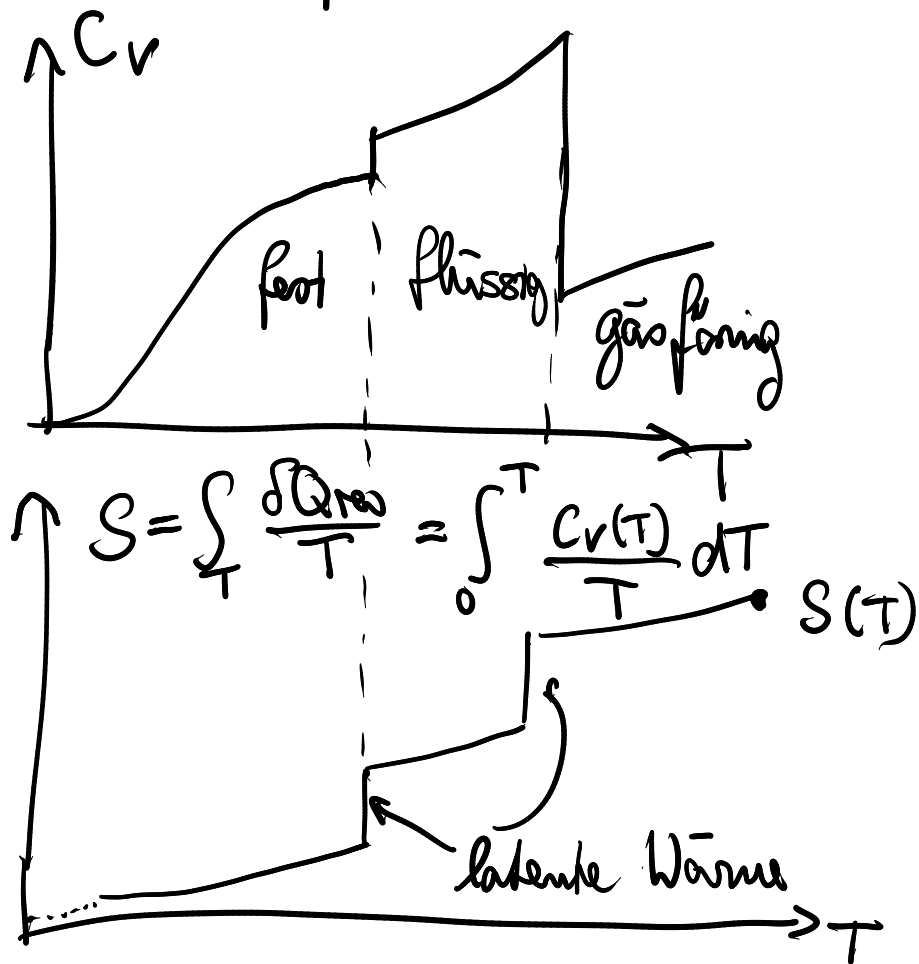


# Der II. Hauptsatz (Teil 1)

makroskopische Definition der Entropie:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{reversible F\u00fchrung})$$

Beispiel



## Reversible Prozessf\u00fchrung (siehe Stierstoch)

Reversibel ist eine Zustands\u00e4nderung eines Systems dann, wenn keine Ver\u00e4nderung in seiner Umgebung zur\u00fcckbleibt, wenn der Prozess im umgekehrten Sinne durchlaufen wird.

Beispiel: Kreide herunterfallen lassen.

- Bem.:
- Mechanik war stets reversibel
  - Prozess ist reversibel, wenn er sich permanent im Gleichgewicht befindet.

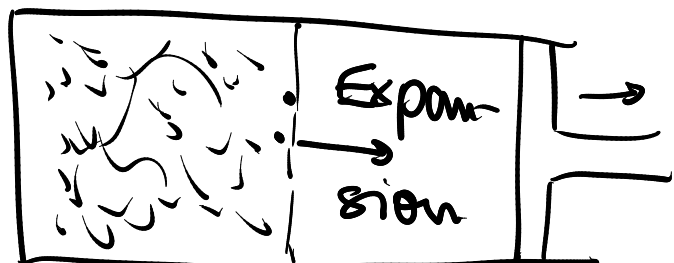
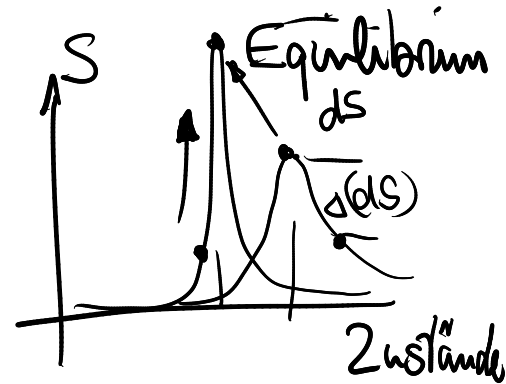
Bei nichtreversibler Führung

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS$$

D.h. die Entropie steigt stärker als von der Wärmezufuhr zu erwarten.

Beispiel:

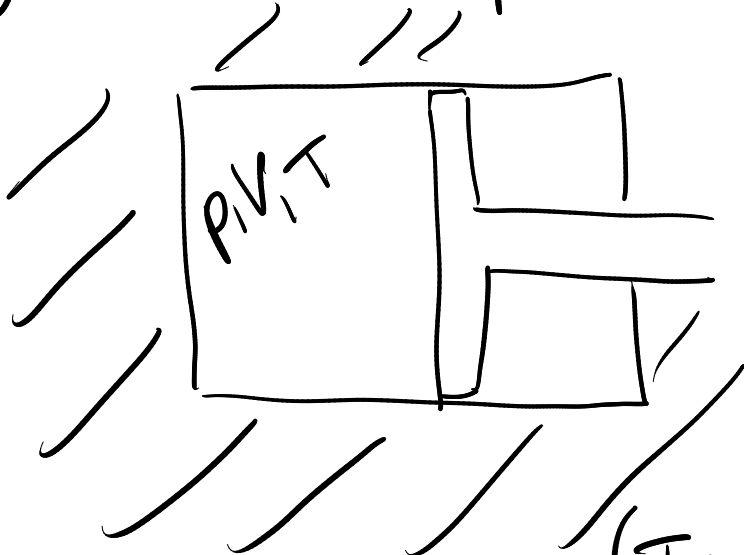
- Equilibrierung des Systems, ohne daß dies makroskopisch gemerkt werden kann.
- Erzeugung von Reibungswärme ist irreversibel (Wärme  $\rightarrow$  Arbeit)
- Freie Expansion eines Gases ist irreversibel



Instantan  
( $v \gg$  Schallgeschwindigkeit)

# Reversible Prozesse

## 1) Isotherme Expansion



Wärmebad (Irreversible Analog: freie Expansion)

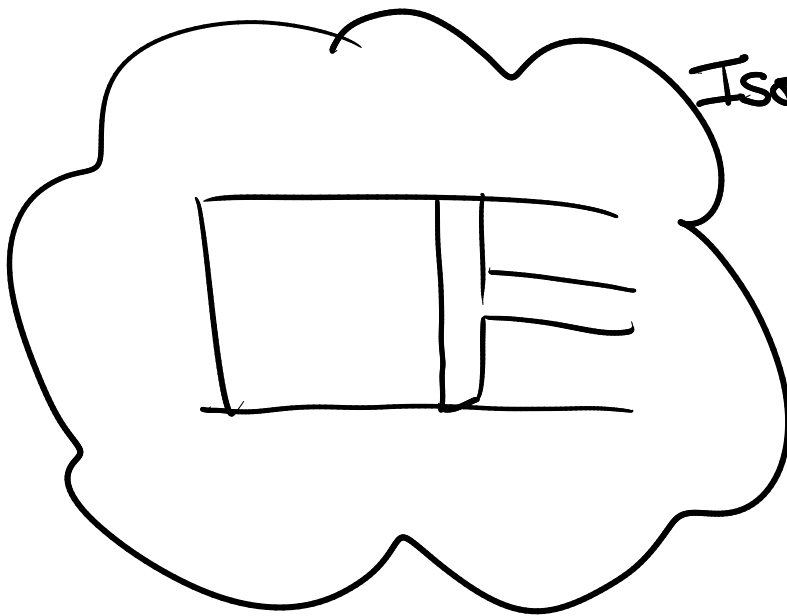
$dU=0$ : ideales Gas

$$Q_{rw} = -W_{rw} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Wärme aus Wärmebad

Reversibel abgegebene Arbeit.

## 2) Adiabatische Expansion



Isolation

$$Q_{rw} = 0$$

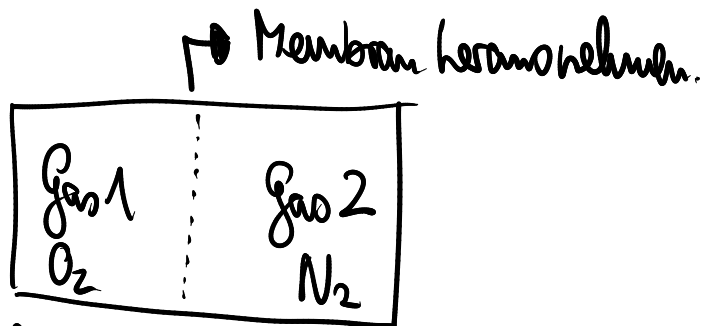
$$W_{rw} = \Delta U$$

$$= C_V (T_2 - T_1)$$

ideales Gas

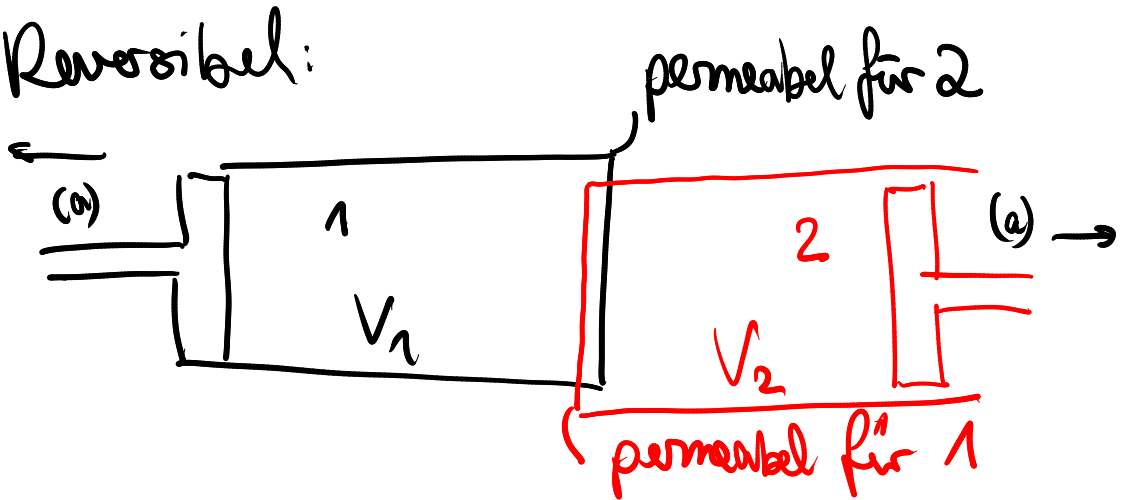
### 3) Mischung von Gasen

- Irreversibel



Mischung durch Diffusion  
 $Q=0, W=0$

- Reversibel:



a) Mit Kolben beide Kammern auf  $V = V_1 + V_2$  isotherm expandieren:

$$Q_{\text{rev}} = W_{\text{rev}} = RT \left( n_1 \ln \frac{V}{V_1} + n_2 \ln \frac{V}{V_2} \right)$$

(wegen  $pV_i = n_i RT$ )

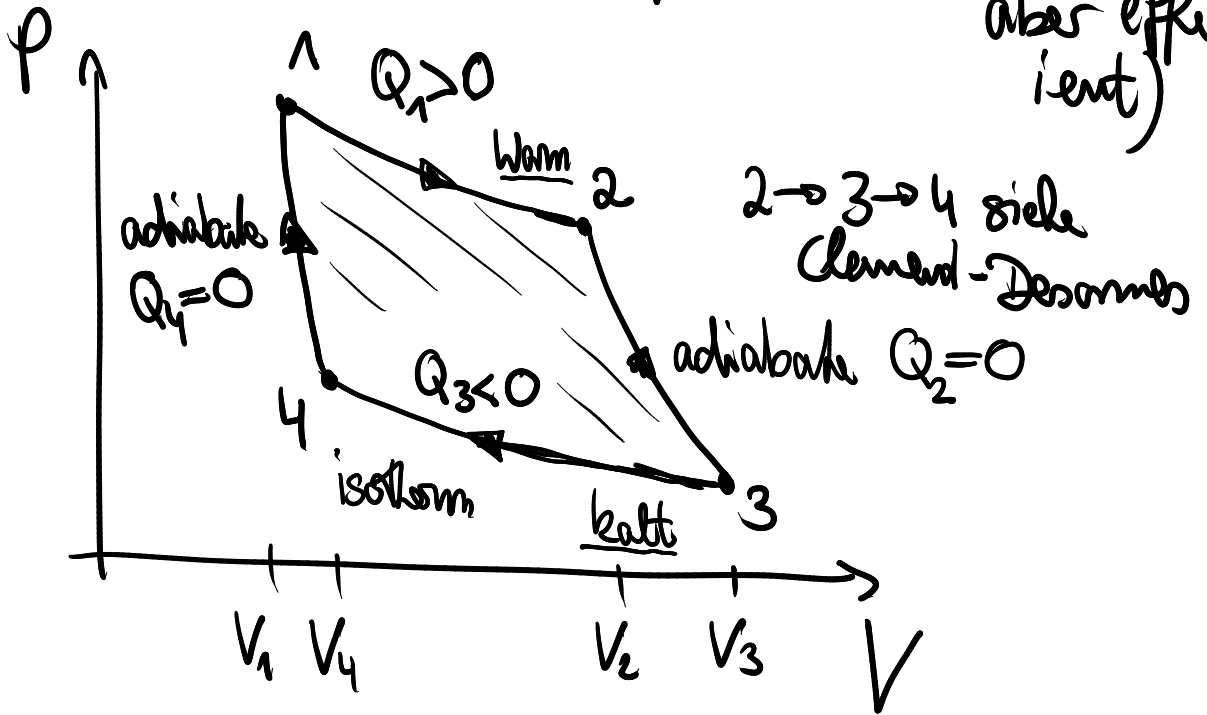
$$Q_{\text{rev}} = RT \left[ n_1 \ln \frac{n}{n_1} + n_2 \ln \frac{n}{n_2} \right]$$

(später: Mischungsentropie)

b) Kraftfrei die Gasvolumina über die Membranen ineinanderschieben ( $\Delta Q = \Delta W = 0$ ). Reversibel!

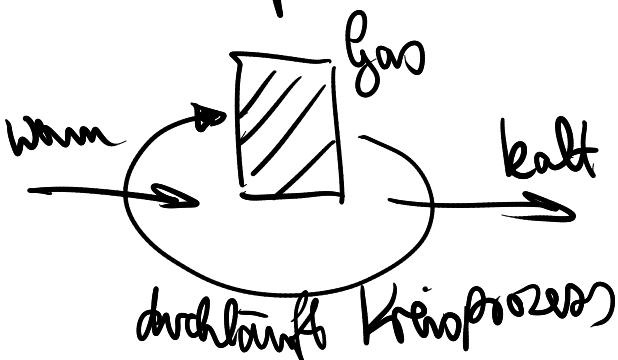
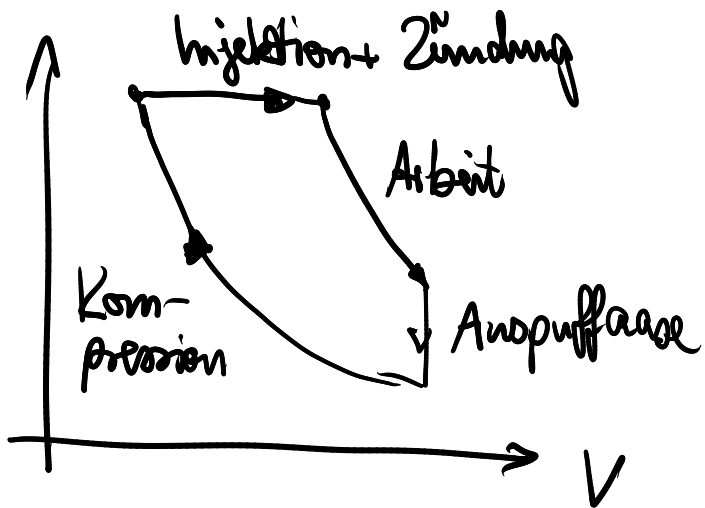
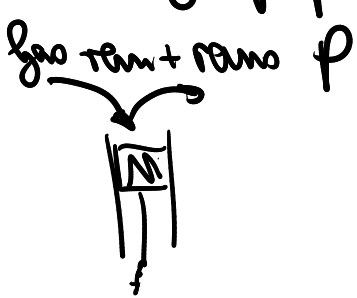
# Carnot'scher Kreisprozess

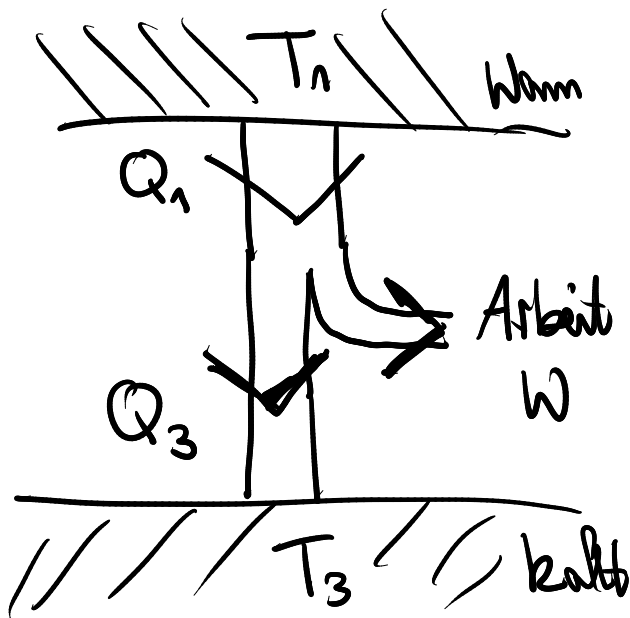
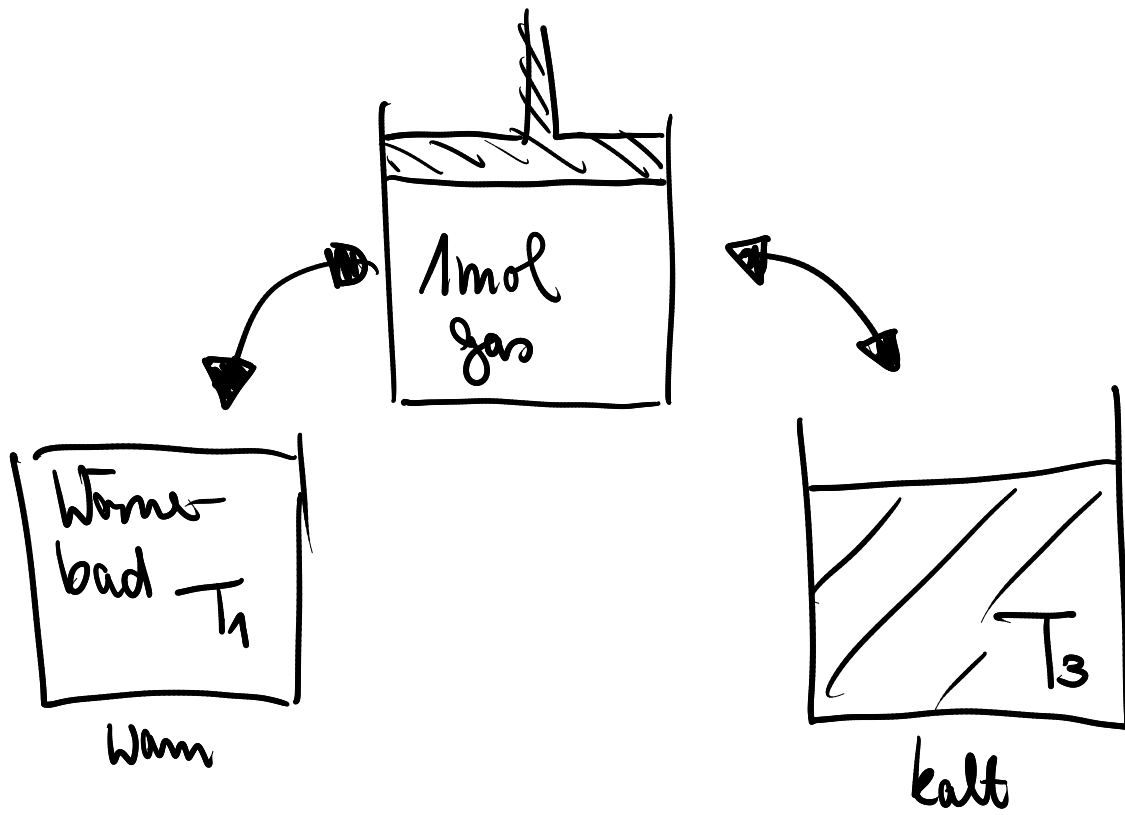
- Reversibler, idealer Kreisprozess: (langsam, aber effizient)



## Andere Prozesse:

- mit Gasfluß: Dieselmotor:





Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{-W}{Q_1}$$

Energiebilanz ( $n = 1 \text{ mol}$ )

1  $\rightarrow$  2 Isotherme:  $Q_1 = -W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

2  $\rightarrow$  3 Adiabate:  $Q_2 = 0$   
 $W_2 = C_V (T_3 - T_1)$

$$3 \rightarrow 4 \text{ Isotherme: } Q_3 = -W_3 = RT_3 \ln V_4/V_3$$

$$= -RT_3 \ln V_2/V_1$$

↑  
Übung:  $V_2/V_1 = V_3/V_4$

$$4 \rightarrow 1 \text{ Adiabate: } Q_4 = 0$$

$$W_4 = C_V (T_1 - T_3)$$

Check: a) 1. Hauptsatz:  $Q_1 + Q_3 + W = 0 \quad \checkmark$

wegen:  $W = W_1 + \cancel{W_2} + W_3 + \cancel{W_4}$

$$= R(T_3 - T_1) \ln V_2/V_1$$

$$= -(Q_1 + Q_3)$$

b) Entropieänderung:  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_3$

$$= \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$$

Wirkungsgrad

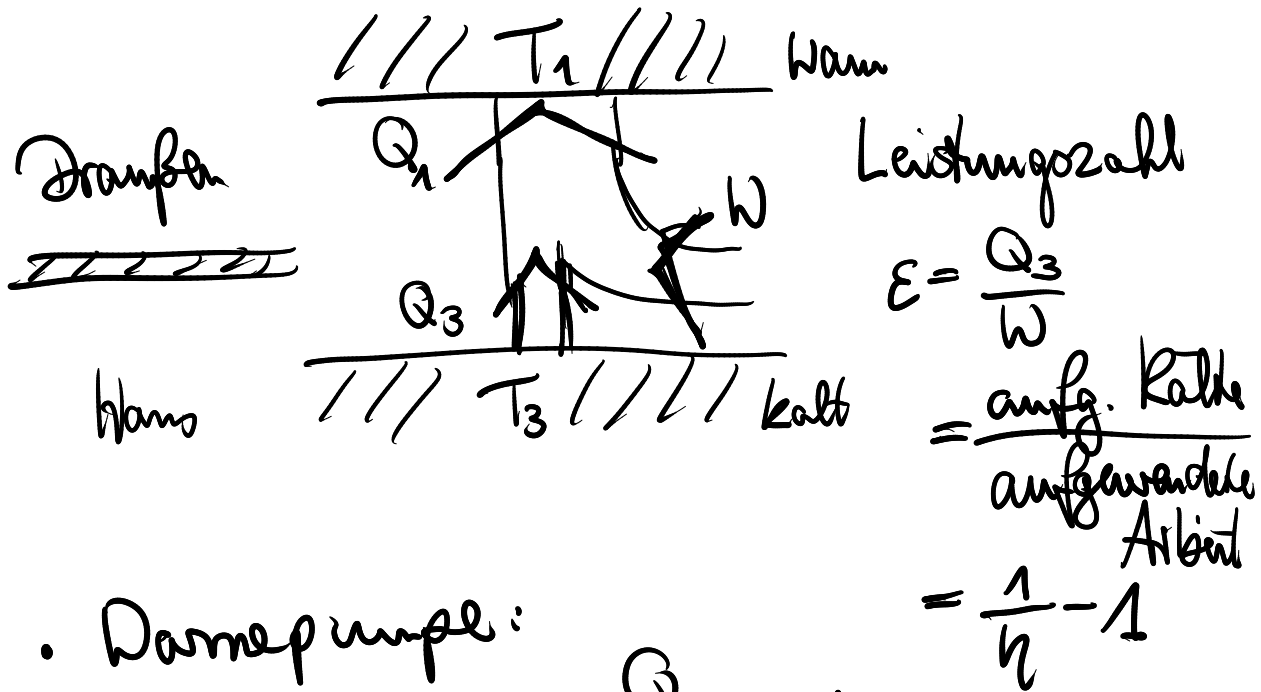
$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{\cancel{R(T_1 - T_3)} \ln \cancel{V_2/V_1}}{\cancel{R T_1} \ln \cancel{V_2/V_1}}$$

$$= \frac{T_1 - T_3}{T_1} = \frac{\Delta T}{T_{\text{warm}}}$$

$$= \frac{\text{gelieferte Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}}$$

Bem: Teilweise irrev. Prozesse:  $\eta < \frac{\Delta T}{T}$

• Umkehrung: Kühlschrank, Klimaanlage

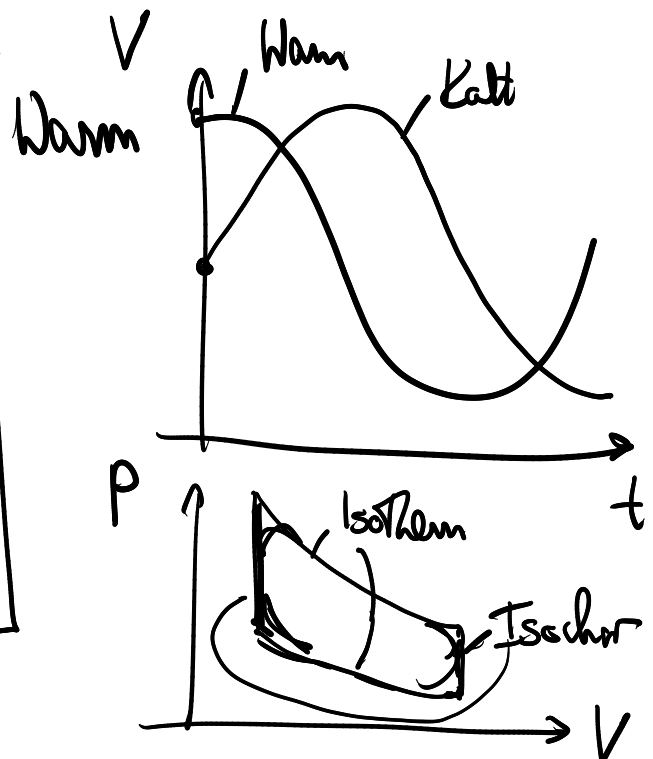
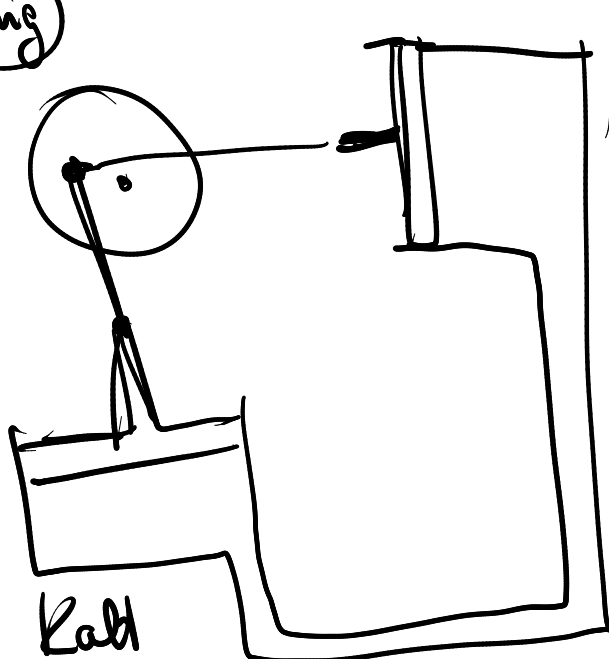


• Wärmepumpe:

$$E_{\text{Heizung}} = \frac{Q_1}{W} = \frac{1}{\eta}$$

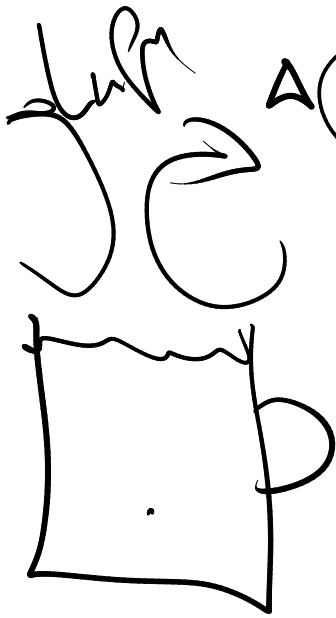
## Stirling-Motor (Kolben Motor)

Stirling





$$\frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta V}{V} - \frac{\Delta T}{T}$$



$$P = \frac{\Delta W}{\Delta t}$$



$$-p \frac{\Delta V}{V}$$

$$= -p \left( \frac{\Delta T}{T} - \frac{\Delta p}{p} \right)$$