

9.06.17

Nächste Mittwochsseminare 23.06 + 28.06

Thermodyn. Wirkungsgrad:

$$\epsilon = \frac{|W|}{q_w} = 1 - \frac{T_u}{T_k}$$

9.1 Entropie

a) Thermodynamische Beschreibung

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad S \text{ ist eine Zustandsfunktion}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} \quad \oint_{\text{Reversibel}} dS = 0 \quad (\text{Carnot'scher Kreisprozess})$$

irreversible Prozesse

$q_{rev} > q_{irrev}$

$W_{irrev} - W_{rev} > 0$

Wärme größer als W_{irrev} ,
da man sich auf isothermer
Umgebung. Realität: nicht möglich
IT Verluste z.B. durch
Reibung

$$dU = dq_{rev} + dW_{rev} = dq_{irrev} + dW_{irrev}$$

vergleichen!

$$dq_{rev} - dq_{irrev} = dW_{irrev} - dW_{rev}$$

$$dq_{rev} - dq_{irrev} > 0 \Rightarrow dq_{rev} > dq_{irrev} \Rightarrow \frac{dq_{rev}}{T} > \frac{dq_{irrev}}{T} \quad \left. \vphantom{\frac{dq_{rev}}{T}} \right\} \text{erhöht an Entropie.}$$

allg.: $dS \geq \frac{dq}{T}$ → Clausius'sche Ungleichung

abgeschl. System: $dq = 0 \quad dS \geq 0$

makroskopische Änderung: $\Delta S \geq 0$

↳ 2. HS der TD (abgeschlossenes System nimmt Entropie nicht ab)

b) Gesamtentropie (System + Umgebung)

rev. Proz.: Gesamtentropie konst

irrev. " : " nimmt zu

18.

9.06.17

Nächste Matheseminare 23.06 + 28.06

Thermodyn. Wirkungsgrad;

$$\epsilon = \frac{|W|}{q_w} = 1 - \frac{T_w}{T_k}$$

9.1 Entropie

α) Thermodynamische Beschreibung

$$ds = \frac{dq_{rev}}{T} \quad S \text{ ist eine Zustandsfunktion}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} \quad \oint_{\text{Kreisprozess}} ds = 0 \quad (\text{Carnot'scher Kreisprozess})$$

irreversible Prozesse

$$q_{rev} > q_{irrev}$$

$$w_{irrev} < w_{rev} > 0$$

$$dU = dq_{rev} + dw_{irrev} = dq_{irrev} + dw_{irrev}$$

$$dq_{rev} - dq_{irrev} = dw_{irrev} - dw_{rev}$$

$$dq_{rev} - dq_{irrev} > 0 \Rightarrow dq_{rev} > dq_{irrev} \Rightarrow \frac{dq_{rev}}{T} > \frac{dq_{irrev}}{T} \quad \left. \vphantom{\frac{dq_{rev}}{T} > \frac{dq_{irrev}}{T}} \right\} \text{erinnert an Entropie}$$

allg.: $ds \geq \frac{dq}{T}$ → Clausius'sche Ungleichung

w_{rev} größer als w_{irrev} ,
 da man sich auf wärmerer
 'best. Realität' nicht möglich
 | T-Verluste z. B. durch
 Reibung

Vergleichen!

$$\text{abgeschl. System: } dq = 0 \quad ds \geq 0$$

$$\text{makroskopische Änderung: } \Delta S \geq 0$$

↳ 2. HS der TD (abgeschlossenes System nimmt Entropie nicht ab)

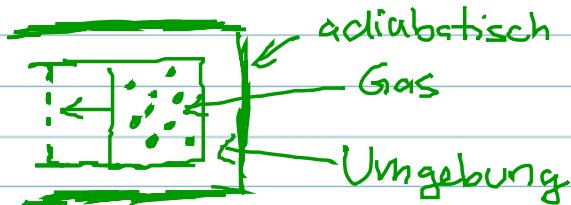
β) Gesamtentropie (System + Umgebung)

rev. Proz: Gesamtentropie konst

irrev. " : " " nimmt zu

18.

Bsp: ~~re~~rev. Proz. Isoth. Exp. id. Gas



$$dU = 0$$

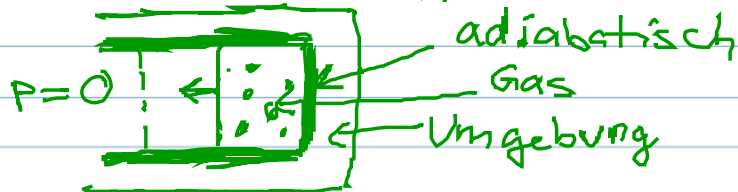
$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad \rightarrow \quad dU = dq_{rev} + dw_{rev}$$

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$\Delta S_{\text{System}} = Rn \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad \left. \begin{array}{l} \text{Im System} \\ \text{Gesamt System} \end{array} \right\} \Delta S_{\text{ges}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{Umgebung}} = -Rn \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad \left. \begin{array}{l} \text{Im System} \\ \text{Gesamt System} \end{array} \right\} \rightarrow \text{Änderung im System durch Umgebung ausgeglichen}$$

Bsp: ~~re~~rev. Proz. freie. Exp. id. Gas

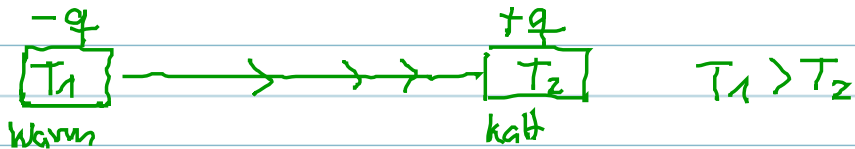


$$dU = 0 \quad \text{weil } dq = 0 \quad dw = 0$$

$$\Delta S_{\text{System}} = Rn \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad \left. \begin{array}{l} \text{Prozess im System} \\ \text{gleich} \end{array} \right\} \Delta S_{\text{ges}} \rightarrow 0$$

$$\Delta S_{\text{Umgebung}} = 0 \quad \left. \begin{array}{l} \text{kein Austausch} \\ \text{wegen Wänden} \end{array} \right\} \Delta S_{\text{ges}} \rightarrow 0$$

Bsp: irrev. Proz. Wärmeleitung



$$\left(\frac{-q}{T_1} + \frac{q}{T_2} \right) > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$$

↳ Prozess läuft in Richtung ab, bei der Entropie zunimmt (z. HS)

c) Berechnung

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$(V, T): dq_{rev} = dU + pdV \quad \left. \begin{array}{l} \text{wenn wir abhängigkeit} \\ V \ \& \ T \text{ betrachten} \end{array} \right\}$$
$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$(p, T): dq_{rev} = dH - pdV + pdV - Vdp$$
$$dS = \frac{dH - Vdp}{T}$$

$$p = \text{konst} \Rightarrow dq_{rev} = dH = C_p dT$$
$$S_{T_2} = S_0 + \int_0^{T_1} \frac{C_p(T)}{T} dT + \underbrace{\frac{\Delta_{ph} H}{T_{ph}}}_{\text{Phasenübergang}} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT$$

↑ Nullpunktsentropie
↳ Entropieänderung am Phasenübergang

★

Phasenübergang

$$\Delta_{ph} S = \frac{\Delta_{ph} H}{T_{ph}}$$

z. B. Schmelzen von Eis (1 mol, 1 atm)

$$\Delta_m S^\ominus = \frac{\Delta_m H^\ominus}{T_m} \approx 22 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$\Delta_m S < \Delta_v S$
Schmelzentropie Verdampfungsentropie

$$\Delta_v S^\ominus \approx 85 \frac{J}{mol \cdot K}$$

z. B. Benzol, Cyclohexan etc
↳ Piolet - Tronon

← Verdampfungs-
Entropie versch.
Stoffe ähnlich, da
Gasförmiger Zustand
ähnlich

Abweichung H_2O $\Delta_v S_{H_2O}^\ominus = 109,1 \frac{J}{mol \cdot K}$

Fazit: Entropiezunahme → größere molekulare Unordnung

Nullpunktsentropie

↳ mikroskopische Betrachtung

Boltzmann

$$S = k \ln W$$

$k \equiv$ Boltzmann-Konstante

$W =$ Zahl der mikroskopischen Realisierungen eines Makrozustands

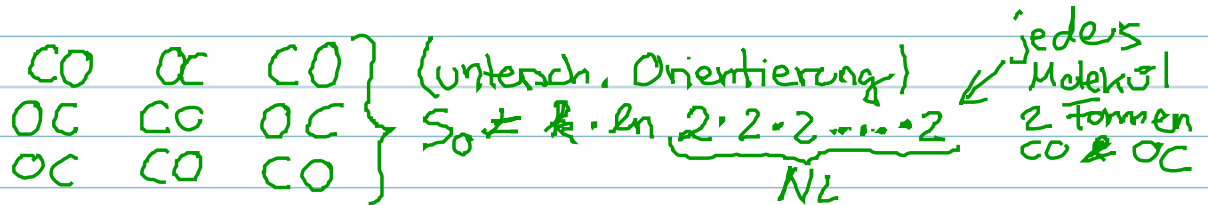
a) Ni-Idealkristall ($T = 0K$)

Ni Ni Ni
Ni Ni Ni
Ni Ni Ni

$$S_0 = k \cdot \ln(w) = k \ln 1 = 0$$

jedes Mol. nur an einer Stelle
von für 1 perf. Form

b) CO-Realkristall



$$= k \cdot \ln 2^{N_L} = \underbrace{k}_{R} N_L \ln 2$$

$$S_0 = R \ln 2 = 5,8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{exp.: } S_0 \approx 4,6 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Berechne Entropie (id. Gas)

$$(p, T): \quad dq_{\text{rev}} = dH - V dp$$

$$dH = C_p dT \quad V = \frac{RnT}{p}$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{Rn}{p} dp$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT - Rn \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - Rn \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$(V, T) \quad dq_{\text{rev}} = dU + p dV$$

$$\rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - Rn \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Kond. Materie (Flüss, Festk)

$$(p, T) = dq_{\text{rev}} = dH - V dp = C_p dT - V dp \approx C_p dT \quad \leftarrow \text{Viel kleiner}$$