

---

Bräunchen wir die Vorlesungs-  
slots am Donnerstag?

(würde gerne immer ~~Freitags~~). → Chat!

18.6. / 25.6. / 23.7.


---

Die Planung für die Geländeübungen der Geophysik sind noch nicht sicher, da die Lage immer noch sehr unübersichtlich ist. Im Moment ist der 19.6. ein Exkursionstermin für die Geophysiker, aber da die Vorlesungen ja sowieso als Video hochgeladen werden, finde ich nicht, dass man da die Vorlesung extra verschieben müsste.

# Der II. Hauptsatz (Entropiesatz)

Der I. Hauptsatz (Energieerhaltung) läßt Prozesse zu, die aber bei großen Teilchenzahlen nicht ablaufen.

Der II. Hauptsatz gibt die Richtung realer Prozesse vor:

- 1) Wärme kann nur spontan von Warm nach Kalt fließen. (Sonst: Entropie  $S \downarrow$ )
- 2) Es ist unmöglich, Wärme komplett in Arbeit zu verwandeln (siehe  $\eta = \frac{\Delta T}{T_{\text{warm}}} < 1$ )
- 3) In einem isolierten System kann ein Prozess nur ablaufen, wenn er die Entropie erhöht. (Equilibrisierung ins Gleichgewicht 
- 4) Die Entropie des Universums steigt an.

Das Differential der Entropie  $S$  ist  $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ .

$S$  ist eine Zustandsfunktion d.h.

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 \quad (\text{unabh. vom Weg.})$$

Für nichtreversible Führung gilt:

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

D.h. für abgeschlossene Systeme ( $\delta Q=0$ ) gilt:

$$dS \geq 0$$

der Prozess equilibriert nichtreversibel

(notabene. kleine Systeme  $N \ll 1$  fluktuiert),

---

### 3. Hauptsatz

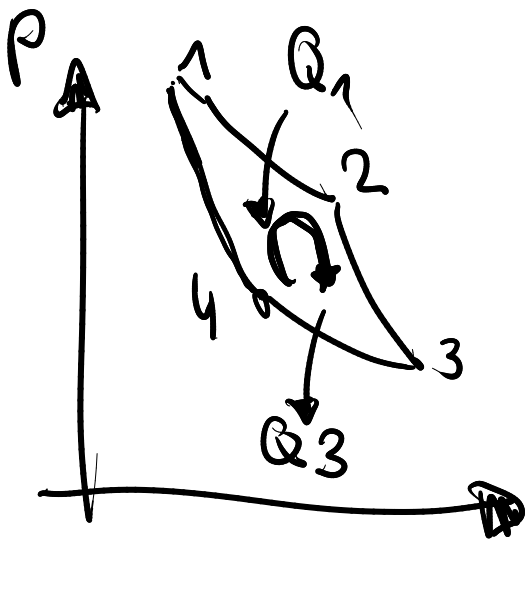
Mit  $C_V(T \rightarrow 0K)$  läßt sich bis  $S(T=0K)$  interpolieren. Aus  $S = k \ln \Omega$  würde man bei  $T=0K$  nur noch einen Mikrozustand  $\Omega=1$  erwarten. Damit  $S \rightarrow 0J/K$  für  $T \rightarrow 0K$  aber schwierig: Praktisch:  $\Omega = \infty$  schon für  $T = \epsilon > 0$  wegen Molekül- und Spinorientierungen.

Daumit das Integral für  $\Delta S$  nicht divergiert bei  $T \rightarrow 0K$  muß  $C_V \rightarrow 0$  asymptotisch gehen (siehe Festkörper).

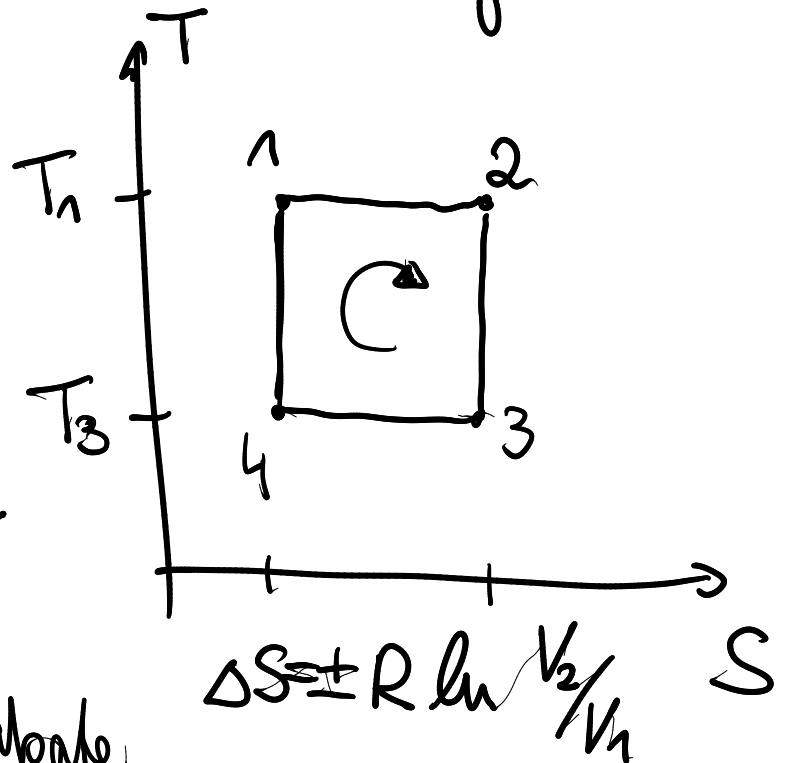
Der absolute Nullpunkt ist nicht einfach erreichbar: schon die kleinste Wärmeaufnahme  $\Delta Q$  läßt die Temperatur deutlich steigen

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{C_V \rightarrow 0} \uparrow$$

## Carnot-Prozess



Im T-S-Diagramm



$PV^\gamma = \text{const}$  Adiabate

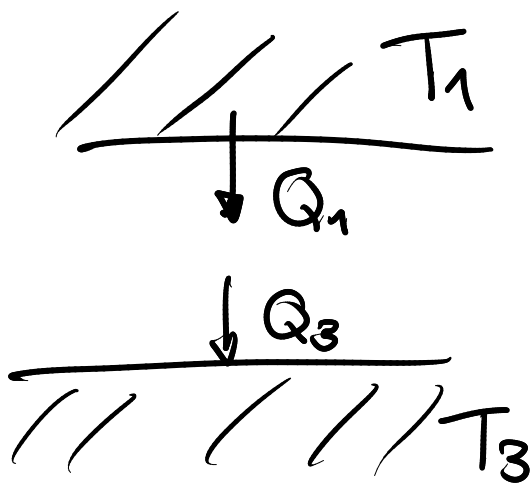
$PV = nRT$

• Adiabaten  $Q_2 = Q_4 = 0$

• Isothermen  $Q_1 = RT_1 \ln V_2/V_1$   
 $Q_3 = -RT_3 \ln V_2/V_1$   
 $\Delta S_1 = R \ln V_2/V_1$   
 $\Delta S_3 = -R \ln V_2/V_1$

$\left. \begin{array}{l} \int \delta S \\ = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} \\ = 0 \end{array} \right\}$

## Entropie bei Wärmefluss aus Sicht des Bader



• Wärmeabgabe bei  $T_1$ :  $\delta S_1 = \frac{\delta Q_1}{T_1}$

Isotherm:  $\Delta S_T = \frac{\Delta Q_1}{T_1} < 0$

• Aufnahme bei  $T_3$ :

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta Q_3}{T_3} > 0$$

Bei direktem Wärmefluss (ohne Carnot-Maschine)

$$\Delta Q = -\Delta Q_1 = \Delta Q_3 > 0$$

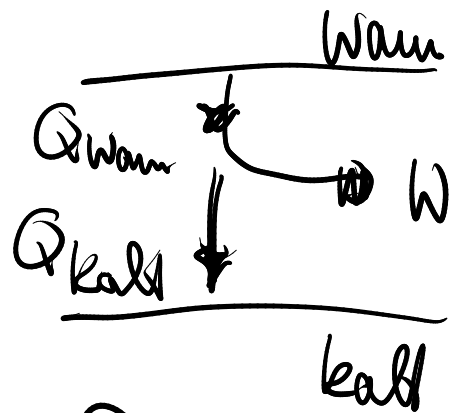
Entropieerhaltung:  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_3 = -\frac{\Delta Q}{T_1} + \frac{\Delta Q}{T_3}$

$$= \Delta Q \cdot \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right) \geq 0$$

$T_1 > T_3$

Mit Carnot-Maschine

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



Wirkungsgrad:

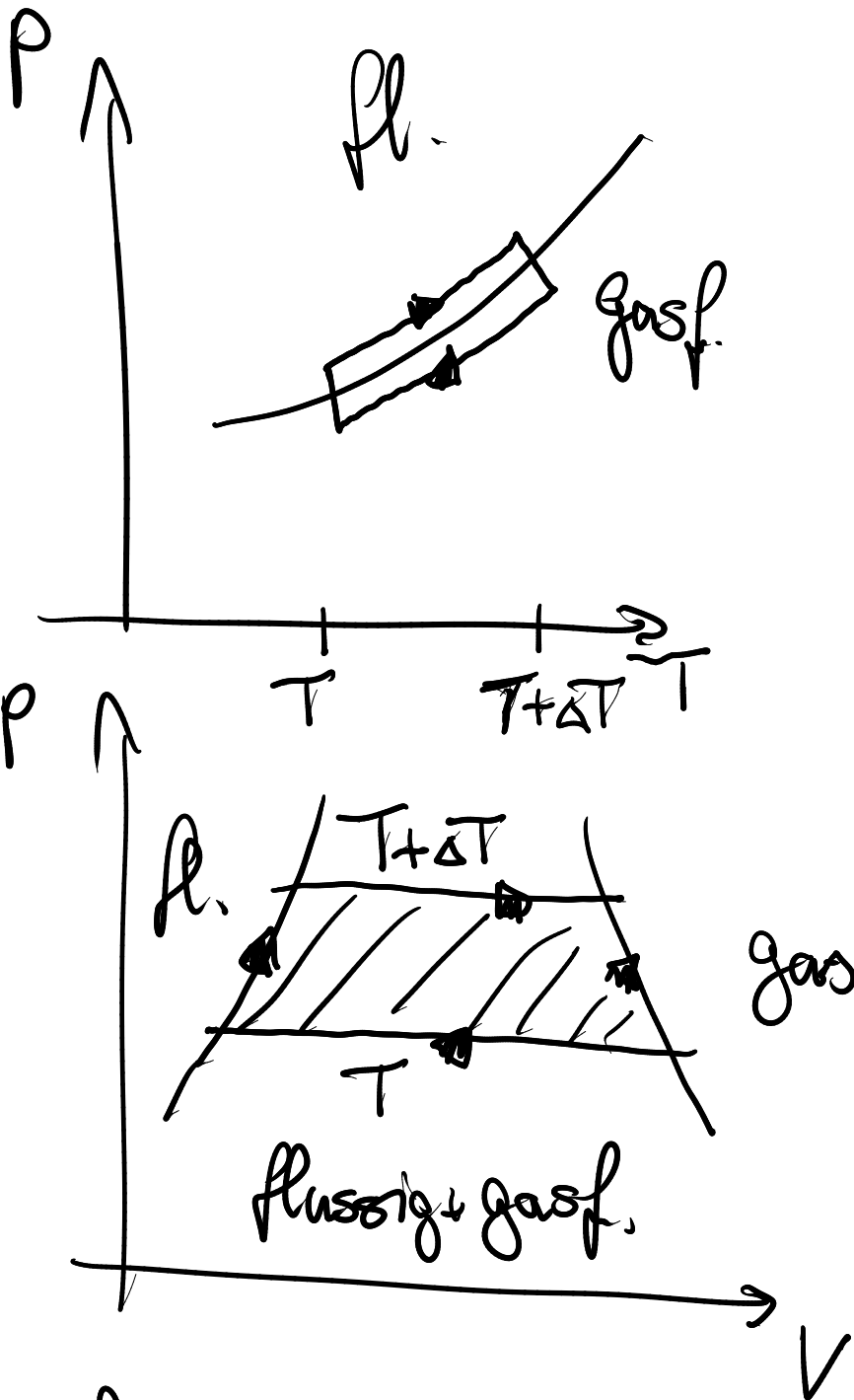
$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{warm}}} = \frac{Q_{\text{warm}} - Q_{\text{kalt}}}{Q_{\text{warm}}} = 1 - \frac{Q_{\text{kalt}}}{Q_{\text{warm}}}$$

Wenn Reversibel ( $\Delta S = 0$ )

$$\frac{Q_{\text{warm}}}{T_{\text{warm}}} = \frac{Q_{\text{kalt}}}{T_{\text{kalt}}} \quad \text{↳} \quad \Delta S \text{ des Zäehlers} = 0$$

# Clausius - Clapeyron'sche DGL

Berechnung der Dampfdruckkurve aus der latenten Wärme:



Annahme: Wärme aus dem Phasenübergang dominiert

Die vom System geleistete Arbeit ( $W < 0$ )

$$-W = \Delta p \cdot (V_g - V_{fl})$$

Dem System zugeführte Wärme  $Q_p$  am

Phasenübergang

Carnot

$$\leadsto \frac{\Delta T}{T} = \eta = \frac{-W}{Q_p}$$

$$\leadsto \frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta p (V_g - V_{fl})}{Q_p} \quad (n=1 \text{ mol})$$

oder:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{Q_p}{(V_g - V_{fl})T} \quad : \text{DGL der Dampfdruckkurve}$$

Mit  $V_g \gg V_{fl}$ ;  $n=1 \text{ mol}$ ;  $Q_p \neq f(T)$

$$\leadsto \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{Q_p}{VT} \stackrel{pV=RT}{=} \frac{p Q_p}{RT^2}$$
$$V = RT/p$$



$$\leadsto p = \text{const} \cdot e^{-\frac{Q_p}{RT}}$$

$$\frac{dp}{dT} = p \cdot \frac{Q_p}{RT^2}$$

Elegantere Herleitung

$G(p, T, N) = \text{const}$  bei Phasenübergängen  
( $T, p = \text{const}$ )

$$G_{fl} = G_{gas}$$

$$dG_{fl} = dG_{gas}$$

$$-S_{fl} dT + V_{fl} dp = -S_{gas} dT + V_{gas} dp$$

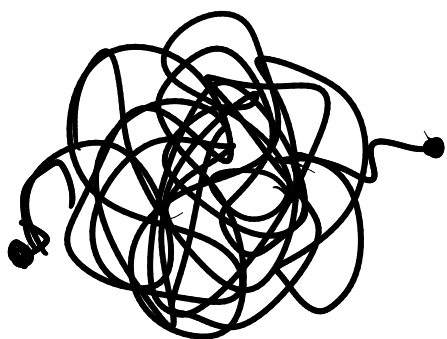
$$S_{gas} - S_{fl} = \frac{Q_p}{T}$$

$$\leadsto \frac{dp}{dT} = \frac{Q_p}{(V_{gas} - V_{fl}) \cdot T}$$

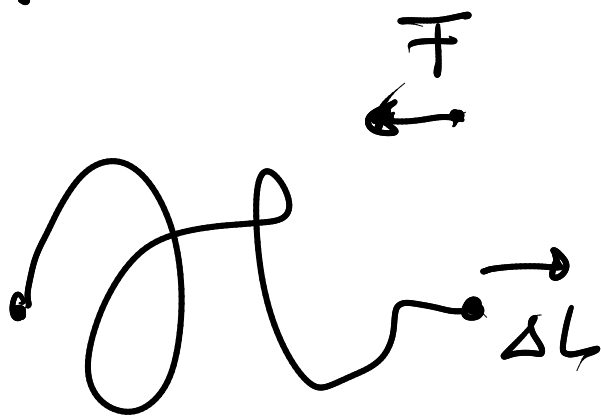
# Entropieelastizität im idealen Gummi

Gummi besteht aus Polymeren, die sich in vielfältigen Konformationen anordnen. Ohne Kraft wird die Zustandszahl  $\Omega$  maximiert.

Beim Dehnen wird die Entropie  $\propto \ln \Omega$  zwangsweise erniedrigt.



$\Omega_{\max}$



$\Omega$  erniedrigt.

Für den idealen Gummi gilt:

$$\Delta U = T \Delta S + F \Delta L \quad (\text{statt } -p \Delta V)$$

↑  
wegen anderer Kraftrichtung

1) Für isotherme Expansion:  $\Delta U = 0$   
(„ideales Polymer“)

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

• Gummi ohne Last:  $\approx$  Ausdehnung bei der Erwärmung

• Gummi unter Last

$\approx F$  wächst mit  $T$   $\left[ \frac{\partial S}{\partial L} \neq f(T) \right]$

$\approx$  Gummi verkürzt sich bei Anstieg der Temperatur.

2.) Bei adiabatischer Dehnung [Verkürzung] erwärmt [kühlt] sich ein Gummifaden  
( $\rightarrow$  Clement Desormes!)

$$\Delta U = m c_v \Delta T = T \Delta S + F \Delta L$$

$$\dot{L} = 0$$

(Polymerkonformation  
bleibt konstant)

$$\sim \Delta T = \frac{F}{mC_v} \cdot \Delta L \quad (\text{siehe Adiabate  
bei Conot})$$



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