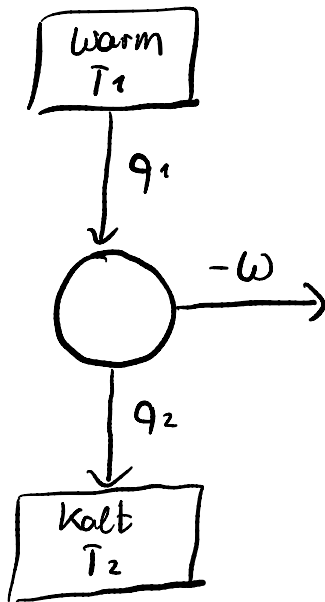
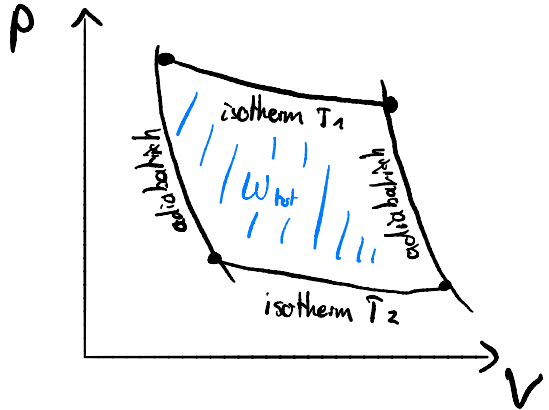


# Carnot-Maschine



OK!



Effizienz

$$\epsilon = \frac{\text{Energie, die wir bekommen}}{\text{Energie, die wir entnehmen}} = \frac{|W_{\text{tot}}|}{|q_1|} = \frac{-W_{\text{tot}}}{q_1}$$

Im Normalfall: reversibel und ideales Gas  $\rightarrow$  Teilchen

$$1st \text{ HS: } \Delta U = 0 = q_1 + q_2 + W_{\text{tot}}$$

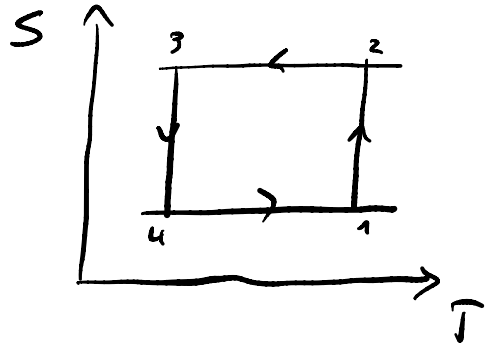
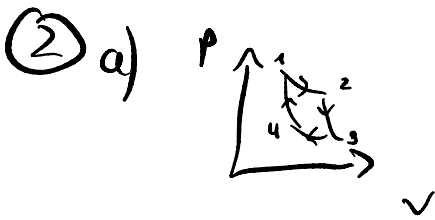
$$\Rightarrow -W_{\text{tot}} = q_1 + q_2$$

$$\Rightarrow \epsilon = \frac{-W_{\text{tot}}}{q_1} = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = 1 + \frac{q_2}{q_1}$$

$$\Delta S = 0 = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow \frac{q_2}{q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\epsilon = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

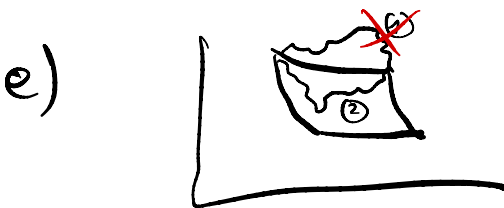


b)

$$\epsilon = \frac{-W_{\text{bot}}}{q_1}$$

$$\epsilon = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow -W_{\text{bot}} = q_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

c) → Tabelle abschreiben (isotherme Prozesse)



Adiabaten sind  
steiler als isothermen

Welcher irreversibler Prozess (1) oder (2) ist nicht möglich?

→ (1) nicht möglich, weil würde zu höherer Arbeit führen, aber max Arbeit wird in reversiblen Prozessen erreicht.

$$A) \quad 1 - \frac{q_2}{q_1}, \quad q_2 = \cancel{R} T_2 \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$q_1 = \cancel{R} T_1 \log \frac{V_4}{V_3}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

$$\left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1}$$

$$\gamma V^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$p V^\gamma = \text{const}$$

$$p^{1-\frac{1}{\gamma}} T = \text{const}$$

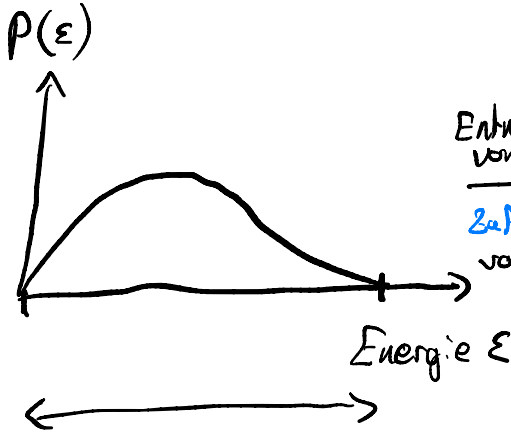
$$\Rightarrow \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \quad \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\epsilon = 1 + \frac{q_2}{q_1} = 1 + \frac{R T_2 \log \frac{V_2}{V_1}}{R T_1 \log \frac{V_4}{V_3}}$$

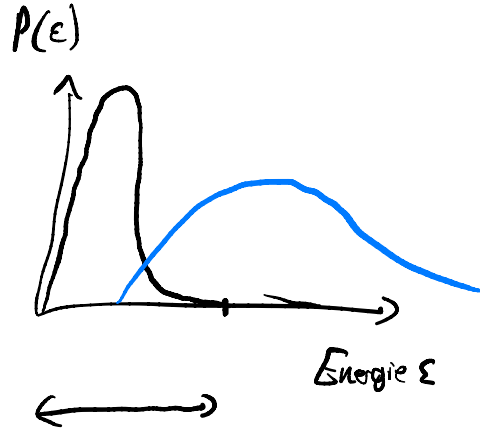
$$= 1 + \frac{T_2}{T_1} \frac{\log \frac{V_2}{V_1}}{\log \frac{V_1}{V_2}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\log \frac{V_1}{V_2}}{\log \frac{V_1}{V_2}}$$

$$= 1 - \frac{\bar{I}_2}{\bar{I}_1}$$

g)



Entnahme  
von  $\bar{I}_2$   
Zufuhr  
von  $\omega$



# Entropie

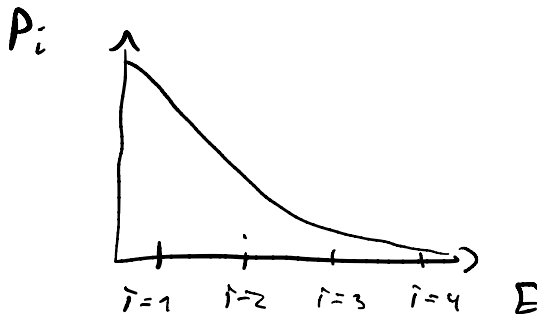
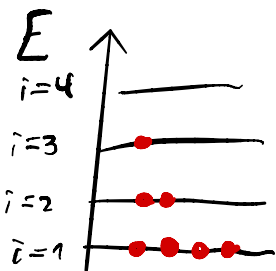
3 Formeln der Entropie

$$S = k_B \ln \Omega \quad (\text{Mikroskopisch, Boltzmann})$$

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (\text{Mikroskopisch, Gibbs})$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}, \quad dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{Makroskopisch})$$

- Entropie ist statistische Größe
- $P_i$  Wahrscheinlichkeit System im Zustand  $i$  zu finden
- $\Omega$  ist die Entartung = Anzahl Mikrozustände, die besetzt werden können

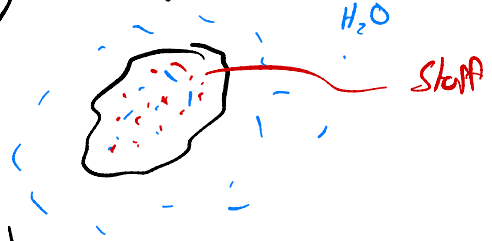


# Entropie steigt in isolierten Systemen

Bonnes Aufgabentyp: Zeige mikroskopisch, dass X nicht geht

⇒ zeige, dass X Entropie verringern würde

⑤ Osmotischer Druck



Zelle wird Wasser aus

der Umgebung aufnehmen, weil

die Anzahl möglicher Mikrozustände in der

Zelle höher ist mit mehr Wasser in der

Zelle. → Höhere Entropie

# Clausius Theorem

$$" dS \geq \int \frac{\delta q}{T} "$$

$dS > 0 \Leftrightarrow$  irreversibel  
 $= 0 \Leftrightarrow$  reversibel

Variante 1

$$\oint \frac{\delta q}{T} \leq 0$$

Variante 2

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

↳ NICHT Entropie

- $\delta q$  muss nicht reversibel
- Entropieänderungen normalerweise nicht für geschlossene Pfade

$\oint \rightarrow$  geschlossener Pfad

$$0 \geq \oint \frac{\delta q}{T} \quad (\text{Clausius})$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{Entropie})$$

## 2. Hauptsatz



Clausius Inequality  $\oint \frac{\delta q}{T} \leq 0 \Leftrightarrow$  Carnot-Theorem



Clausius Inequality  $dS \geq \frac{\delta q}{T}$

Prozess \ System	Isoliert	Geschlossen/offen
reversibel	$dS = 0$	$dS = \frac{\delta q}{T} = \frac{\delta q_{rev}}{T}$
irreversibel/ spontan	$dS > 0$	$dS > \frac{\delta q_{irrev}}{T}$

⑩

$$\Delta S = +2.41 \text{ J K}^{-1}$$

$$q = 1.0 \text{ kJ}$$

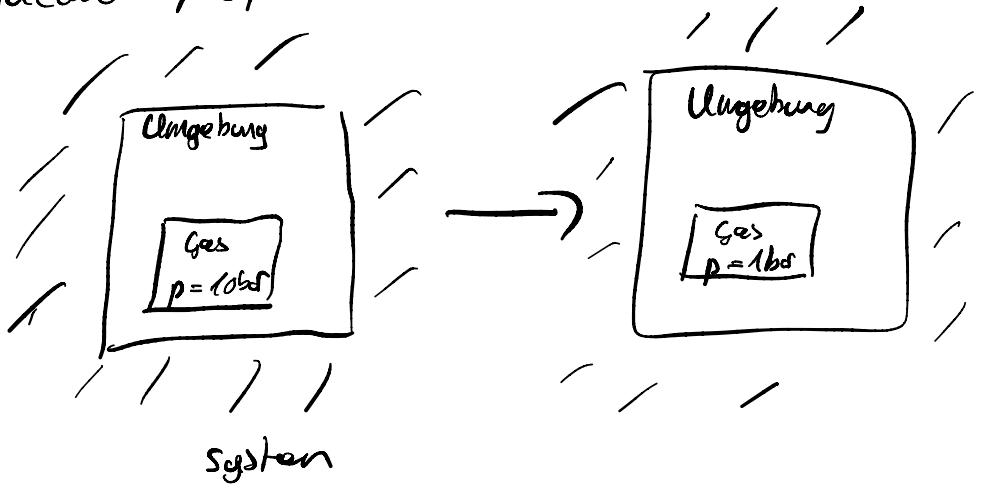
$$T = 500 \text{ K}$$

$$\frac{q}{T} = \frac{1000 \text{ J}}{500 \text{ K}} = 2 \text{ J K}^{-1}$$



→  $\Delta S > 0 \neq 0 \rightarrow$  irreversibel

(12) ideales Gas, isotherm



Zustand

$$T_1 = 298 \text{ K}$$
$$p_1 = 10 \text{ bar}$$
$$n_1 = ?$$
$$V_1 = ? = \frac{n_1 R T_1}{p_1}$$

$$T_2 = 298 \text{ K}$$
$$p_2 = 1 \text{ bar}$$
$$n_2 = n_1$$
$$V_2 = ? = \frac{n_2 R T_2}{p_2}$$

a) reversibel (ideal Gas) → Tabelle

$$\Delta U_s = 0$$

$$\Delta H_s = 0$$

$$\Delta S_s = nR \log \frac{V_2}{V_1} = nR \log \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta U_{S+U} \stackrel{\text{adiab}}{=} 0 = \underbrace{\Delta U_S}_{=0} + \Delta U_u \Rightarrow \Delta U_u = 0$$

1st Hauptsatz:  $\Delta U = q + w$

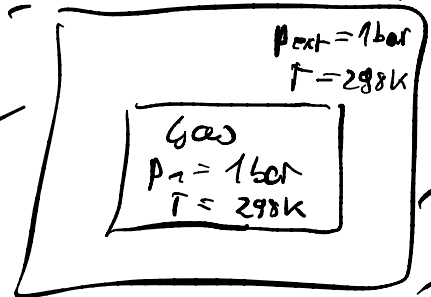
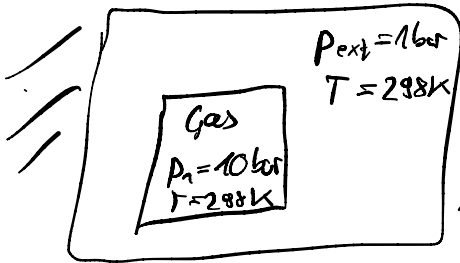
$$q_s = -q_u, \quad w_s = -w_u$$

$$\Delta S_s = \frac{q_s}{T} \stackrel{\text{Fülle}}{=} nR \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_u = \frac{q_u}{T} = \frac{-q_s}{T} = -\Delta S_s = -nR \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{S+U} = \Delta S_s + \Delta S_u = \Delta S_s - \Delta S_s = 0 \quad (\text{reversibel})$$

b) irreversibel,  $p_{\text{ext}} = 1 \text{ bar} = \text{konstant}$



$$\Rightarrow u = u(T)$$

• ideales Gas + isotherm  $\Rightarrow \Delta u = 0$  [vdW-Gas  $u = u(T, V)$ ]

a)

$$p_1 = 10 \text{ bar} \rightarrow p_2 = 1 \text{ bar}$$

$$T_1 = 298 \text{ K} = T_2$$

b)

$$p_1 = 1 \text{ bar} \rightarrow p_2 = 10 \text{ bar}$$

$$T_1 = 298 \text{ K} \rightarrow T_2 = 298 \text{ K}$$

$$n_1 = n_2$$

$$V_1 \rightarrow V_2 = \frac{nRT}{p}$$

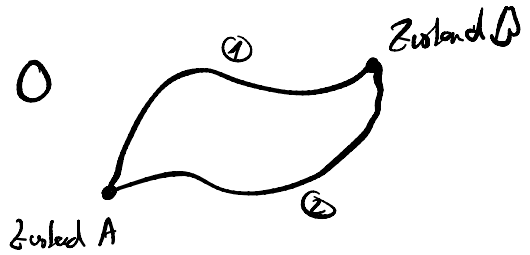
$$n_1$$

$$\rightarrow n_2 = n_1$$

$$V_1$$

$$\rightarrow V_2 = \frac{nRT}{p}$$

$$\Delta U_{a)} = 0 \Rightarrow \Delta U_{b)} = 0$$



$$\Delta U_{1} = \Delta U_{2}$$

$$\Delta S_s, \Delta S_u, \Delta S_{s+u} > 0 \text{ (irreversibel)}$$

Entropie ist Zustandsfunktion, a)

$$\Delta S_s = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = nR \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$0 = \delta q + \delta w = \int \frac{-\delta w_{rev}}{T} = \int \frac{-(-p_{int} dV)}{T} = \int \frac{nR}{V} dV$$

$$\Delta S_u = ?$$

$p_{ext} = \text{konst}$

$$q_s = \underbrace{\Delta U_s}_{=0} - w_s = -w_s \stackrel{\downarrow}{=} + p_{ext} \Delta V$$

$$= p_{ext} \left( \frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) = 2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

↑  
Umgebungsdruck

↑  
System-Druck

$$q_s = -q_u$$

- Aufgenommene Wärme  $q_u$  ist für die Umgebung reversibel, weil Umgebung groß

$$\begin{aligned}\Rightarrow \Delta S_u &= \int \frac{\delta q_{\text{rev},u}}{T} = \frac{q_{\text{rev},u}}{T} = \frac{-q_s}{T} \\ &= -7.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

- Barnes: Wärmerestausch nicht unbedingt reversibel

$$\Rightarrow \Delta S_u \geq \int \frac{\delta q_{\text{irrev}}}{T} = -\frac{q_s}{T} = -7.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

# Spontanitätsbedingungen

Spontan + geschlossen :  $dS > \frac{\delta q_{\text{irrev}}}{T} \rightarrow \delta q_{\text{irrev}} < T ds$

kombiniere mit 1. HS :  $dU = \delta q + \delta w$

$$\begin{aligned} dU &= \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}} = T ds - p_{\text{int}} dv \\ &= \delta q_{\text{irrev}} + \delta w_{\text{irrev}} < T ds - p_{\text{ext}} dv \end{aligned}$$

$$\Rightarrow 0 > dU - T ds + p_{\text{ext}} dv$$

$$= dU - T ds + p dv \quad (\text{in Richtung von spontanen Prozessen})$$

Bedingung :  $dS > \frac{\delta q_{\text{irrev}}}{T} \stackrel{\text{isoliert}}{=} \frac{0}{T} = 0$

$$\Rightarrow (dS)_{\text{isoliert}} > 0$$

$$\textcircled{1} \quad 0 > dU - T ds + p dv - \underbrace{S dT}_{=0} + \underbrace{V dp}_{=0}$$

$$= dU - d(TS) + d(pV)$$

$$\begin{aligned}
 &= d(U - \hat{T}S + pV) \\
 &= d(H + pV) \\
 &= dG
 \end{aligned}$$

Konstant	Kriterien für spontan
$U, V$	$(dS)_{U, V} > 0$
$T, p$	$(dG)_{T, p} < 0$
$S, V$	$(dU)_{S, V} < 0$
$S, p$	$(dH)_{S, p} < 0$
$T, V$	$(dA)_{T, V} < 0$