

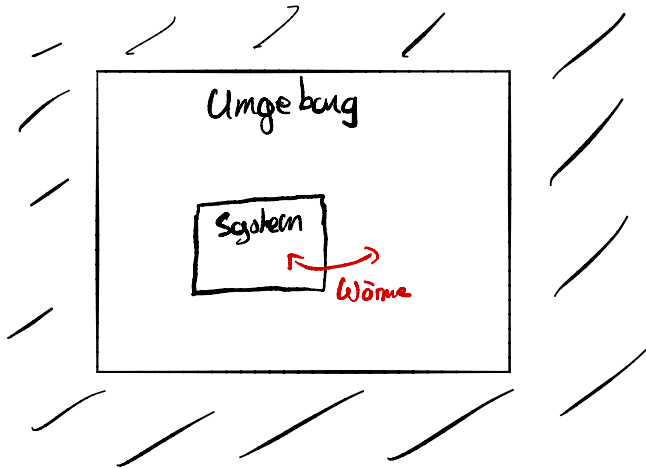
Entropieberechnungen

- Bedingungen:
- rev/imrev
 - id gas?
 - System: geschlossen/offen/isoliert
 -

Aufgabentyp: Berechne ΔS für System und Umgebung

→ System: geschlossen (ert offen)

→ System + Umgebung: isoliert
(Univesum, aka alles)



Struktur solcher Berechnungen

Tabelle: S_{rev}

reversibel: $\Delta S_S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \dots$
 \hookrightarrow System

reversibel: $\Delta S_{StU} = 0$

$$\Delta S_{StU} = \Delta S_S + \Delta S_U$$

$$\Rightarrow \Delta S_U = -\Delta S_S$$

\hookrightarrow Umgebung

nicht die irreversibel ausgetauschte Wärme

irreversibel: $\Delta S_S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T}$

- Vorgehen:
- konstruiere alternativen Prozess, der
 - ① reversibel ist
 - ② die gleichen Anfangs- und Endzustand wie der irreversible Prozess hat
- gleich bedeutet bei idealem Gas:

Anfangszustand: $(p_{0,rev}, T_{0,rev}, V_{0,rev}, n_{0,rev}) \stackrel{!}{=} (p_{0,irrev}, T_{0,irrev}, V_{0,irrev}, n_{0,irrev})$

Endzustand: $(p_{1,rev}, T_{1,rev}, V_{1,rev}, n_{1,rev}) \stackrel{!}{=} (p_{1,irrev}, T_{1,irrev}, V_{1,irrev}, n_{1,irrev})$

- berechne ΔS_S für alternativen reversiblen Prozess

$$\Delta S_S = \int \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \stackrel{\text{Tabelle}}{=} \dots$$

- Entropie ist Zustandsfunktion, deswegen ΔS_S vom reversiblen Prozess auch ΔS_S vom irreversiblen Prozess

Entropieänderung von Umgebung:

- 2. HS \Rightarrow Clausius Ungleichung für isolierte System und irreversible Prozesse

$$\Delta S_{\text{SHU}} > 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_u > -\Delta S_S$$

- Clausius Ungleichung für geschlossen & irrevers: $dS > \frac{\delta q}{T}$
Wärme vom System ausgetauscht mit Umgebung

$$\rightarrow \delta q_S = -\delta q_u$$

$$\Rightarrow dS_u > \frac{-\delta q_S}{T}$$

12

• Anfangs- und Endzustände sind in a), b), c) gleich

$$p_{\text{Ende}} = 1 \text{ bar}, V_{\text{Ende}} = \frac{n R T_{\text{Ende}}}{p_{\text{Ende}}}, T_{\text{Ende}} = T_{\text{Anf}}, n_{\text{Ende}} = n_{\text{Anf}}$$

→ $\Delta S_s, \Delta H_s, \Delta U_s$ gleich in a), b), c)

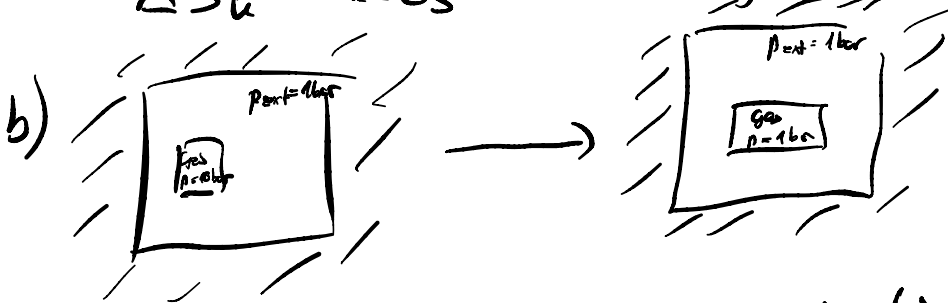
• Inwertthal: $\Delta S_u > -\Delta S_s$

a) Tabelle:

$$\Delta H_s = 0, \Delta U_s = 0$$

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

$$\Delta S_u = -\Delta S_s = -n R \log \frac{p_1}{p_2}$$



$\Delta S_s = \int \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$ → alternativen, reversibler Weg genau der Prozess aus a)

$$\Delta S_u = \int \frac{\delta q_{\text{rev}, u}}{T} > \int \frac{-\delta q_s}{T} = \frac{-q_s}{T} = -2,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Boltzmann-Verteilung

PVK-Relevanz: 1 Formel, viele Punkte

$$\exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)$$

$$P_i(\epsilon_i) = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}$$

Label von Mikrozustand

Wahrscheinlichkeit von Mikrozustand i

Energie von Mikrozustand i

niedrige Wahrscheinlichkeit von Mikrozustand i

↔ Energie von Mikrozustand i gross

② 6 Mikrozustände = 1 gebunden + 5 ungebunden

$$\epsilon_i = \begin{cases} 0 & \text{ungebunden} \\ E_a & \text{gebunden} \end{cases}$$

$$\rightarrow \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) = \begin{cases} 1 & \text{ungebunden} \\ \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) & \text{gebunden} \end{cases}$$

$$\rightarrow P_{\text{gebunden}}(\epsilon_A) = \frac{\exp(-\frac{\epsilon_A}{k_B T})}{\exp(-\frac{\epsilon_A}{k_B T}) + 5}$$

$$b) \rightarrow P_{\text{gebunden}}(\epsilon_A) = \frac{\exp(-\frac{\epsilon_A}{k_B T})}{\exp(-\frac{\epsilon_A}{k_B T}) + 3}$$

c) hoher Anteil gebundener Zustand \leftrightarrow

hohes $P_{\text{gebunden}}(\epsilon_A)$ \leftrightarrow

Nenner $\sum_i \exp(-\frac{\epsilon_i}{k_B T})$ klein \leftrightarrow

das eine ungebundene Konformation zulassen

④ NMR, EPR

Spinzustände $i = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{\exp(-\frac{\epsilon_i}{k_B T})}{\exp(-\frac{\epsilon_j}{k_B T})} = \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{k_B T}\right)$$

$0 \rightarrow$ setze niedrigsten Energiezustand gleich null

$$\frac{P_{1/2}}{P_{-1/2}} = \exp\left(-\frac{\epsilon_{1/2} - \epsilon_{-1/2}}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\epsilon_{1/2}}{k_B T}\right)$$

Temperaturabhängigkeit

- $T \rightarrow \infty$

alle Zustände gleich
wahrscheinlich

- $T \rightarrow 0$

Zustand mit geringster
Energie sehr hohe Wahr-
scheinlichkeit, alle anderen
Zustände unwahrscheinlich

Partitoren Funktionen

Molekular $q = \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)$

→ nur ein Molekül

Canonical $Q = \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)$

→ ein Ensemble an Molekülen

Zusammenhang

$$Q = \begin{cases} q^N & \text{unterscheidbare Teilchen} \\ \frac{q^N}{N!} & \text{nicht unterscheidbar} \end{cases}$$

④ b) $\frac{\exp(-\epsilon_i/k_B T)}{q} \stackrel{!}{=} \frac{\exp(-\epsilon_i/k_B T)}{Q}$

→ wenn Ensemble nur aus einem Teilchen besteht

①

isoliertes System \rightarrow fixe Energie

\rightarrow jeder Zustand gleiche Energie

+ Grundzustand Energie = 0

\rightarrow jeder Zustand hat Energie = 0

\rightarrow Partition Funktion

$$\sum_i e^{-0/k_B T} = \sum_i 1$$

= Anzahl möglicher
Zustände

= System degeneracy