

Carnot-Maschine

Wirkungsgrad

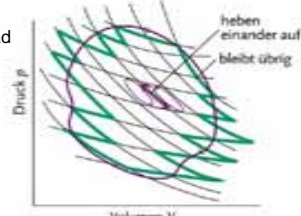
$$\eta := \left| \frac{w}{q_A} \right| = \left| \frac{q_A + q_B}{q_A} \right| = \left| 1 + \frac{q_B}{q_A} \right| = 1 + \frac{q_B}{q_A} = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

alle **reversiblen** Kreisprozesse haben gleichen Wirkungsgrad

alle **reversiblen** Kreisprozesse lassen sich als Serie von Carnotprozessen darstellen

es gilt:  $\sum \frac{q_{i,rev}}{T_i} = 0$  bzw.  $\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$

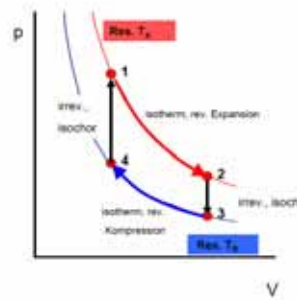
offensichtlich ist  $\frac{dq_{rev}}{T}$  das totale Differential einer Zustandsfunktion!



**Thermodynamische Definition der Entropie**

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

**Entropie und die Richtung spontaner (irreversibler) Prozesse**



im Uhrzeigersinn (1-2-3-4)

$$\sum \frac{q_{i,irrev}}{T_i} < 0$$

gegen Uhrzeigersinn (1-4-3-2)

$$\sum \frac{q_{i,irrev}}{T_i} < 0$$

**Fazit:**

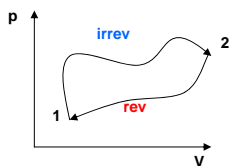
ist an einem Kreisprozeß ein **irrev. Schritt** beteiligt, gilt

$$\oint_{rev+irrev} \frac{dq}{T} < 0$$

$$\oint_{rev+irrev} \frac{dq}{T} < 0$$

$$\oint_{rev,irrev} \frac{dq}{T} = \int_{1 \text{ irrev}} \frac{dq}{T} + \int_{2 \text{ rev}} \frac{dq}{T} < 0$$

allg. Kreisprozeß



$$\int_{2 \text{ rev}} \frac{dq}{T} = - \int_{1 \text{ rev}} \frac{dq}{T} = - \int_1^2 dS = S_1 - S_2 = -\Delta S$$

$$\int_{1 \text{ irrev}} \frac{dq}{T} - \Delta S < 0 \quad \int_{1 \text{ irrev}} \frac{dq}{T} < \Delta S$$

**Spezialfall:** spontane (irreversible) Zustandsänderung in **isoliertem** System

isoliertes System – kein Wärmeaustausch mit Umgebung! => dq = 0

$$0 = \int_{1 \text{ irrev}}^2 \frac{dq}{T} < \Delta S \quad \Rightarrow S_2 > S_1$$

**Thermodynamische Formulierung des 2. HS**

Bei spontanen Zustandsänderungen in **isolierten** Systemen nimmt die Entropie stets zu!

(Bei reversiblen Prozessen in **isolierten** Systemen ändert sich die Entropie nicht)

**8. Entropieänderungen bei verschiedenen (reversiblen) Prozessen**

(System nicht isoliert)

**8.1 Temperaturabhängigkeit von S bei V, n = const S(V,T)**

$$dS := \frac{dq_{rev}}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

V = const, => dV = 0 =>

$$\frac{dq_{rev}}{T} \Big|_V = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \quad \text{1.HS: } dq_{rev} = dU - dw_{rev} = dU - p dV = dU$$

$$\frac{dU}{T} \Big|_V = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \quad dU = C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

0, da V const

$$\frac{C_V}{T} dT = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \Rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT$$

$$S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$$

bei V = const

## 8. Entropieänderungen bei verschiedenen (reversiblen Prozessen)

Wdh. letzte Stunde  
(System nicht isoliert)

### 8.2 Temperaturabhängigkeit von S bei $p, n = \text{const}$ $S(p, T)$

$$dS := \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

$$p = \text{const} \Rightarrow dp = 0 \Rightarrow$$

1.HS :

$$\left. \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \right|_p = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad dq_{\text{rev}} = dU - dw_{\text{rev}} = d(H - pV) + pdV = dH - \underbrace{pdV}_{0, \text{da } p \text{ const}} - \underbrace{Vdp}_{0, \text{da } p \text{ const}} + pdV = dH$$

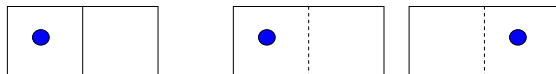
$$\left. \frac{dH}{T} \right|_p = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad dH = C_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\frac{C_p}{T} dT = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT$$

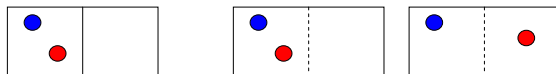
Fazit: Entropieänderungen über Wärmekapazitäten berechenbar

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

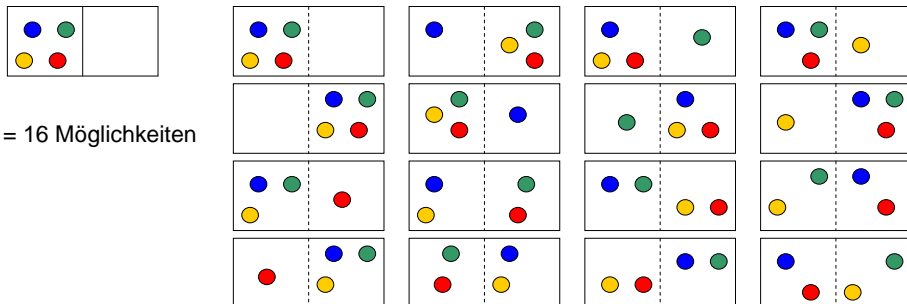
$$S(T_2, p) - S(T_1, p) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad \text{bei } p = \text{const}$$



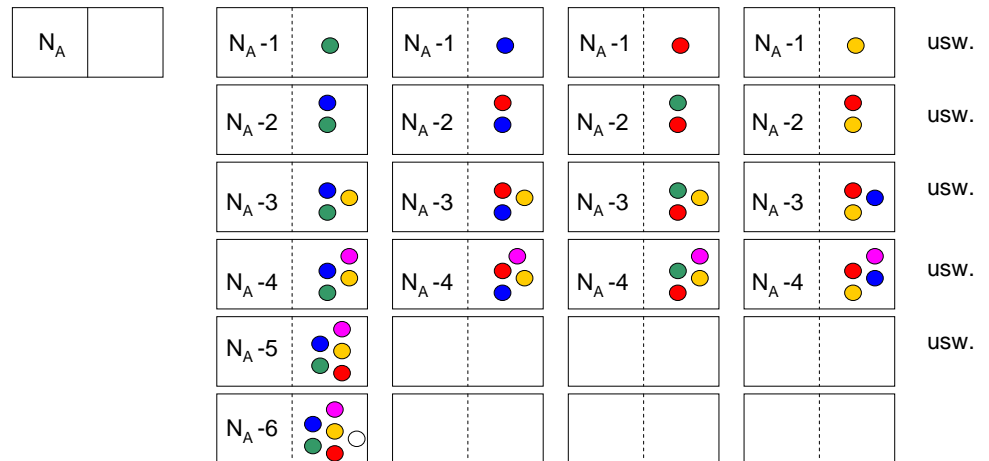
2 Möglichkeiten  
 $W = 2$



4 Möglichkeiten  
 $W = 4$

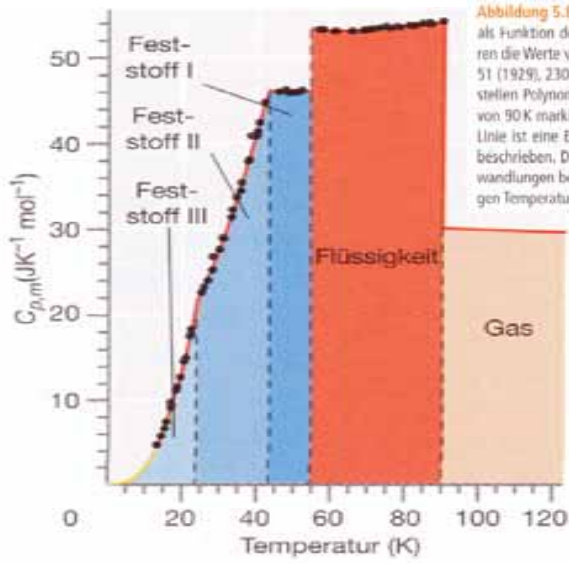


$2^4 = 16$  Möglichkeiten



$2^{N_A}$  Möglichkeiten

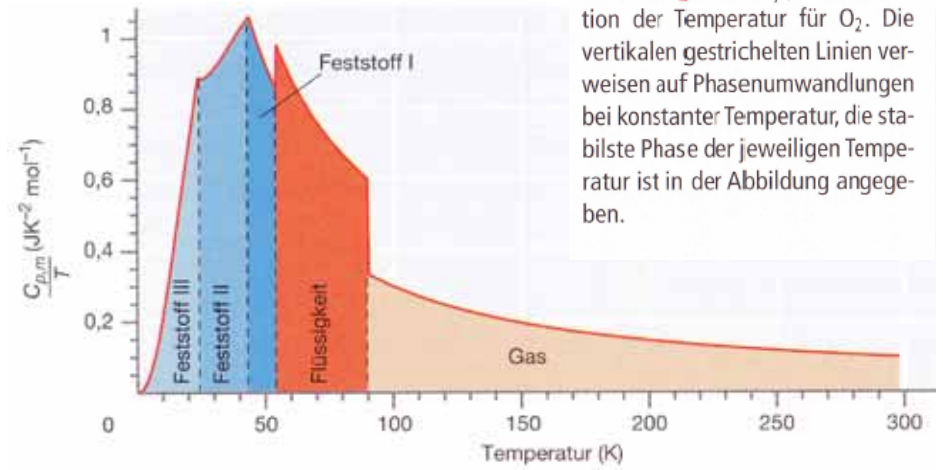
## Wärmekapazität von Sauerstoff



**Abbildung 5.8:** Die experimentell bestimmte Wärmekapazität von  $O_2$  als Funktion der Temperatur unterhalb von 125 K. Die Punkte markieren die Werte von Giauque und Johnston (*J. American Chemical Society* 51 (1929), 2300). Die roten durchgezogenen Linien unterhalb von 90 K stellen Polynomanspassungen dieser Werte dar. Die rote Linie oberhalb von 90 K markiert Werte aus dem *NIST Chemistry Webbook*. Die gelbe Linie ist eine Extrapolation für den Bereich 12,73 bis 0 K wie im Text beschrieben. Die vertikalen gestrichelten Linien markieren Phasenumwandlungen bei konstanter Temperatur, die stabilste Phase der jeweiligen Temperatur ist in der Abbildung angegeben.

Quelle:  
Engel,Reid

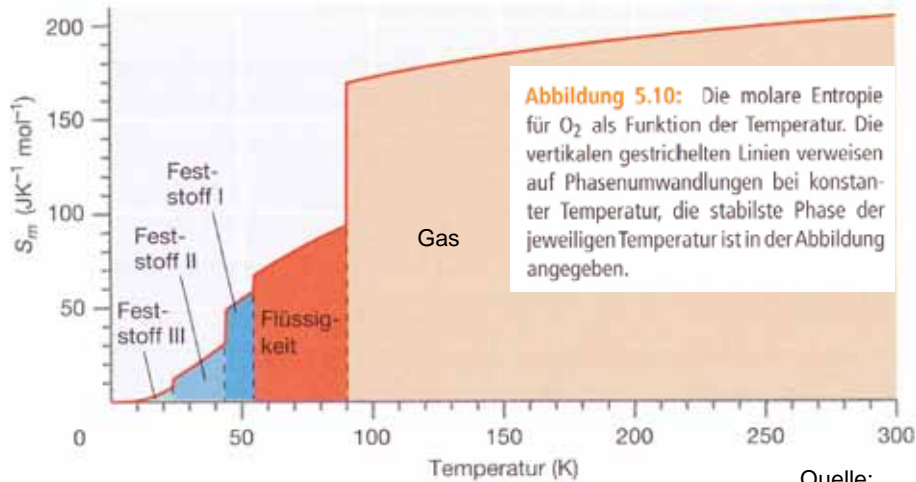
## Wärmekapazität / T von Sauerstoff



**Abbildung 5.9:**  $C_p/T$  als Funktion der Temperatur für  $O_2$ . Die vertikalen gestrichelten Linien verweisen auf Phasenumwandlungen bei konstanter Temperatur, die stabilste Phase der jeweiligen Temperatur ist in der Abbildung angegeben.

Quelle:  
Engel,Reid

## Entropie von Sauerstoff



**Abbildung 5.10:** Die molare Entropie für  $O_2$  als Funktion der Temperatur. Die vertikalen gestrichelten Linien verweisen auf Phasenumwandlungen bei konstanter Temperatur, die stabilste Phase der jeweiligen Temperatur ist in der Abbildung angegeben.

Quelle:  
Engel,Reid

