

5.7 Entropie und 2. HS der Thermodynamik

In diesem Kapitel kommen wir auf die Fragen zurück, die wir uns am Anfang der Thermodynamik gestellt hatten: Mechanische Energie kann vollständig in Wärme umgewandelt werden.

- Warum kann dann nicht auch umgekehrt Wärme zu 100 % in mechanische Energie umgewandelt werden?
- Warum ist der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine immer kleiner als 100 % ?

Damit eng verknüpft ist die Frage nach der Richtung, in der physikalische Prozesse ablaufen:

- In welcher Richtung läuft ein Prozess ab?
- Warum sind manche Prozesse umkehrbar, andere laufen nur in eine Richtung ab ?

Wir könnten auch fragen:

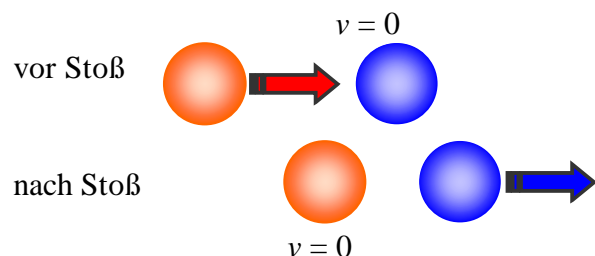
- Was ist Zeit?
- Warum hat die Zeit eine Richtung?

Wir werden in diesem Kapitel die schon in 5.5.4 erwähnte **Zustandsgröße Entropie S** genauer kennen lernen. Mit Hilfe der Entropie können die oben angeschnittenen Fragestellungen **quantitativ** behandelt werden. So kann man mit Hilfe der Entropie z.B. leichter erkennen, welche Maßnahmen zur Verbesserung des Wirkungsgrades einer Wärmekraftmaschine führen. Die Entropie ist eine ziemlich abstrakte Größe und sie ist nicht einmal direkt messbar (es gibt kein „Entropiemeter“!). Trotzdem hat die Entropie in der technischen Thermodynamik große Bedeutung. So werden für die Auslegung von wärmetechnischen Anlagen in der Regel T - S - (Temperatur-Entropie-) und H - S - (Enthalpie-Entropie-) Diagramme verwendet.

5.7.1 Reversible und irreversible Prozesse

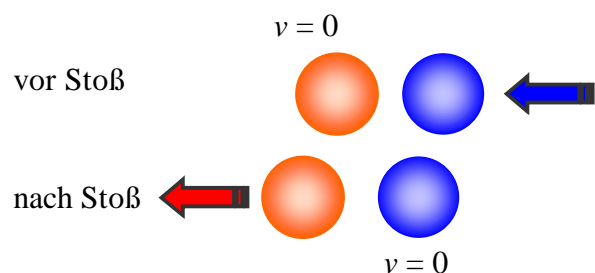
➤ Viele grundlegende Naturgesetze sind umkehrbar, d.h. die Vorgänge könnten genauso gut rückwärts ablaufen. Beispiel:

- Stoß zweier Kugeln ...



- ... kann auch „rückwärts“ ablaufen ...

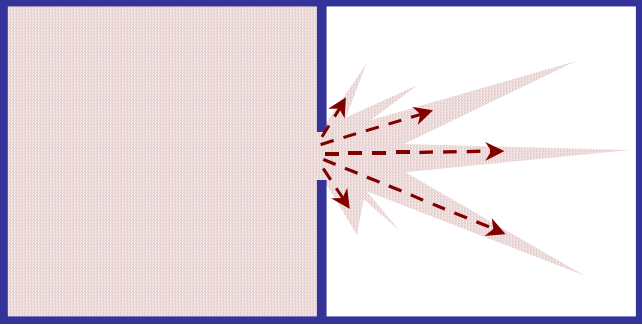

- Wenn wir den Stoß zweier Kugeln filmen, dann könnte der Film auch rückwärts abgespielt werden. Wir ersetzen dann „ t “ durch „ $-t$ “ und erhalten wieder einen Vorgang, der so ablaufen könnte. Für den Stoß zweier Kugeln ist es egal, ob die Zeitrichtung umgekehrt wird („Zeitumkehrinvarianz“)



➤ Aber : Viele Vorgänge laufen in Realität nur in eine Richtung!

Gewisse Vorgänge laufen in der Natur nur in eine Richtung ab. Ein rückwärts laufender Film wirkt meistens recht lustig ... Wir merken sofort, wenn ein Film rückwärts läuft !

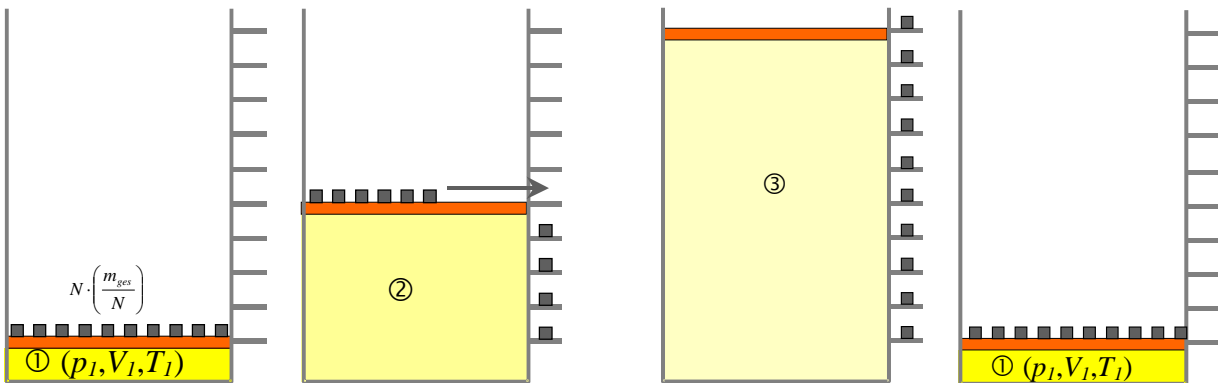
Einige Beispiele für Vorgänge, die nur in eine Richtung ablaufen, d.h. für **irreversible Prozesse** :

Prozess läuft in der Natur so ab:	„Unmöglicher“ umgekehrter Prozess
<p>➤ Stein fällt ins Wasser und dabei entstehen Wellen</p>	<p>Wellen laufen zusammen und schleudern einen Stein hoch</p>
<p>➤ Gas strömt durch Loch in ein leeres Gefäß (Vakuum) und füllt dann das ganze Volumen aus</p> 	<p>Gas sammelt sich in einem Teil des Gefäßes, ein anderer Teil leert sich</p>
<p>➤ Ein Ei fällt auf den Boden und zerbricht ...</p>	<p>Rührei und Eierschalen ordnen sich wieder zu einem unbeschädigten Ei, die freiwerdende Energie hebt das Ei nach oben</p>
<p>➤ Ein Auto fährt gegen eine Wand, Blech verformt sich, Glas splittert, ...</p> 	<p>Verbeultes Blech verformt sich selbständig zurück, Glassplitter setzen sich zu einer Scheibe zusammen, die freiwerdende Energie beschleunigt das Auto</p>
<p>➤ Wärme strömt vom warmen zum kalten Körper, Temperaturunterschiede gleichen sich aus</p>	<p>Wärme strömt vom kalten zum warmen Körper. Der kalte Körper wird noch kälter, der warme wird noch wärmer</p>

Unsere Erfahrung sagt uns, welche Prozesse in welcher Richtung ablaufen. Offensichtlich verbirgt sich ein wichtiges Naturgesetz (der „**2. Hauptsatz der Thermodynamik**“) hinter der Tatsache, dass ein kühles Bier in einem warmen Raum warm wird, ein lauwarmer Kaffee aber nicht dem Raum die Wärme entzieht und dabei wieder heiß wird!

Wir betrachten zunächst noch ein Beispiel, um bei einem thermodynamischen System den Unterschied zwischen reversibler und irreversibler Prozessführung zu erkennen.

Reversible Prozessführung:



Ein Gas ist in einem Zylinder eingeschlossen. Auf dem Kolben, der das Gasvolumen abschließt, liegt eine große Zahl N gleicher Körper mit der Gesamtmasse m_{ges} . Der Druck im Innern ergibt sich damit aus dem äußeren Luftdruck und der Gewichtskraft/Kolbenfläche (Zustand ①). Jetzt werden die Gewichte nach und nach zur Seite geschoben (②). Der Kolben bewegt sich nach oben, das Volumen wird größer, der Druck sinkt. Der Vorgang kann bei jedem Schritt angehalten und umgekehrt werden (③): Die Gewichte werden zurückgeschoben, zum Schluss wird wieder der Ausgangszustand erreicht (①).

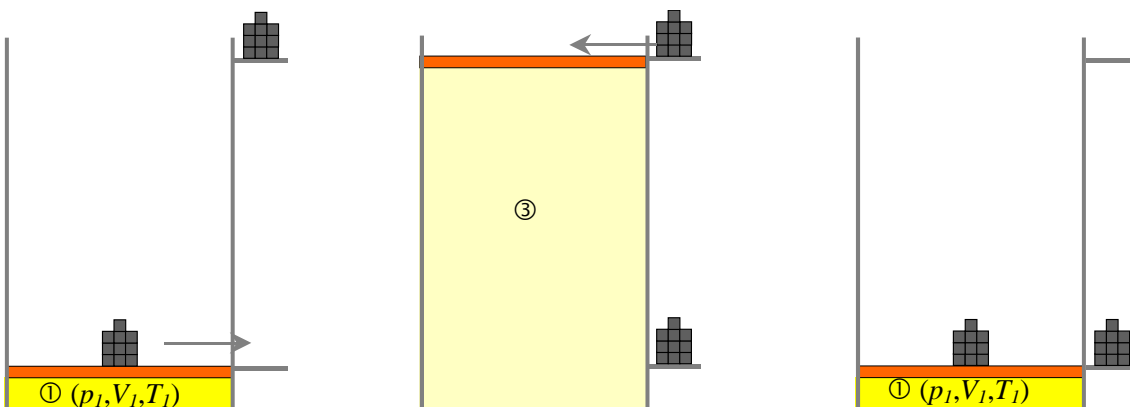
- In der Umgebung wird keine Veränderung hinterlassen.
- Dem System wird insgesamt keine Energie zugeführt.
- Sämtliche Zustandsgrößen sind am Schluss wieder wie am Anfang!

Anmerkung: Mit den gezeichneten (nur) $N = 10$ Teilmassen funktioniert dies nur näherungsweise!

Warum?

Wenn N aber sehr groß wird, dann wird dieser Effekt aber vernachlässigbar. Die reversible Zustandsänderung stellt also (auch hier) eine Idealisierung dar!

Irreversible Prozessführung:



Ähnlich wie oben wird der Kolben entlastet und bewegt sich nach oben. Allerdings wird jetzt die gesamte Masse m_{ges} auf einmal zur Seite geschoben. Damit der Kolben anschließend wieder nach unten gedrückt werden kann, muss vorher oben eine entsprechende Masse positioniert werden. Wenn diese dann auf den Kolben gestellt wird bewegt er sich wieder nach unten. Auch hier erreicht das System (Gas) wieder seinen Ausgangszustand (①) ! Druck, Temperatur, Volumen und insbesondere die innere Energie sind wieder so groß wie am Anfang! Trotzdem gab es in der

Umgebung eine Veränderung: Eine der beiden Massen befand sich vorher oben und ist nachher unten, es wurde also die potentielle Energie $E_{pot} = m_{ges} \cdot g \cdot h$ „verbraucht“!

☞ *Achtung: Überlegen Sie genau, was bei diesem Beispiel wirklich passiert – auch zwischen den in der Skizze dargestellten Zuständen ...* 

Die „verlorene“ Energie steckt **nicht** im System (Gas), denn dieses hat ja wieder seinen Anfangszustand erreicht!

- Wann und wo ging diese Energie „verloren“ ?

.....

- Was ist demzufolge bei diesem Beispiel der Unterschied zwischen der reversiblen und der irreversiblen Prozessführung?

.....

5.7.2 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Wir fassen unsere aus der Erfahrung gewonnene Erkenntnis über reversible und irreversible Vorgänge zusammen und erhalten den 2. Hauptsatz der Thermodynamik, der in ganz unterschiedlicher Weise formuliert werden kann:

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik:

- **Wärme geht nicht von selbst vom kalten zum warmen Körper über!**
- Es gibt **keine** periodisch arbeitende **Maschine**, die **Arbeit allein durch Abkühlung eines Wärmespeichers** erzeugt.
- Es gibt **keine** periodisch arbeitende **Maschine**, die **Wärme vollständig in Arbeit** umwandelt.
- Es gibt **kein Perpetuum Mobile 2. Art**.
- Es gibt **keine** periodisch arbeitende Maschine, die einen **höheren thermischen Wirkungsgrad** als die Carnot-Maschine hat.
- Im abgeschlossenen System wird die Entropie S nie kleiner:
 - S bleibt gleich bei reversiblen Prozessen
 - S steigt bei irreversiblen Prozessen

Alle Formulierungen des 2. HS sind gleichwertig. Ein Perpetuum Mobile erster Art wäre eine Maschine, die Energie „aus dem Nichts“ erzeugt, die also dem 1. HS widerspricht. Ein Perpetuum Mobile **zweiter** Art wäre eine Maschine, die einem Wärmereservoir (z.B. den Weltmeeren) Wärmeenergie entzieht und in andere Energieformen umwandelt. Ein Perpetuum Mobile **zweiter** Art widerspricht zwar nicht dem Energieerhaltungssatz (1. HS), wohl aber dem 2. HS!.

Auf die letzte Formulierung des 2. HS (Entropie) kommen wir in Kap. 5.7.3.5. zurück.

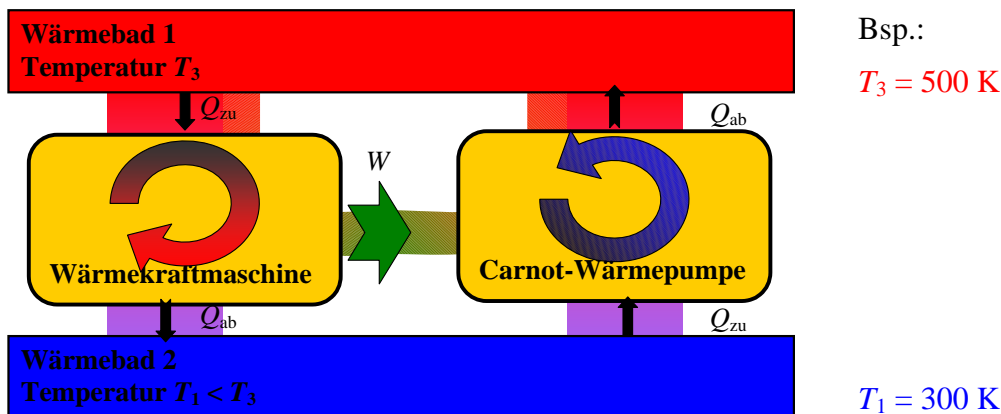
Um den Zusammenhang zwischen der ersten und der 2./3. Version des 2. HS zu erkennen, betrachten wir ein „Gedankenexperiment“:

Wir nehmen ...

- eine ideale, reibungsfreie nach dem Carnot-Prozess arbeitende **Wärme­kraft­ma­schine (WKM)** mit der wir
- eine ebenso ideale und nach dem (links­läu­fi­gen) Carnot-Prozess arbeitende **Wärmepumpe (WP)** antreiben.

Fragen: Reicht die Wärmeabgabe der WP um die WKM anzutreiben? Bleibt evtl. noch ein Überschuss? Könnten wir einen Teil der von der WKM abgegebenen mechanischen Arbeit anderweitig nutzen? Anders ausgedrückt: Können wir mit dieser WKM-WP-Kombination ein Perpetuum Mobile erster oder zweiter Art bauen?

Wir betrachten als Beispiel zwei Maschinen, die zwischen den Temperaturen **500 K** und **300 K** arbeiten. Die Carnot-WKM soll bei **500 K** die eine Wärmeleistung von 2000 W aufnehmen



Wir berechnen zunächst für den Carnot-Prozess den Wirkungsgrad (WKM) bzw. die Leistungszahl (WP) für die vorgegebenen Temperaturen:

Carnot-WKM $\eta_{th,C} = \frac{500K-300K}{500K} = 40\%$, 2000 W Wärmezufuhr

Carnot-WP $\varepsilon_{w,c} = \frac{500K}{500K-300K} = 2,5$

Mit 2000 W Wärmezufuhr und $\eta = 40\%$ gibt die WKM 800 W mechanische Leistung ab. Damit treiben wir die WP mit $\varepsilon = 250\%$ an, die dann wieder genau 2000 W bei der Temperatur **500 K** abgibt.

	Carnot-WKM	Carnot-WP	Bilanz
bei 500 K	$\dot{Q}_{zu} = 2000 \text{ W}$	$ \dot{Q}_{ab} = 2000 \text{ W}$	± 0
bei 300 K	$ \dot{Q}_{ab} = 1200 \text{ W}$	$\dot{Q}_{zu} = 1200 \text{ W}$	± 0
mech. Leistg.	$\dot{W}_{Nutz} = 800 \text{ W}$	$\dot{W}_{zu} = 800 \text{ W}$	± 0
WG η bzw. LZ ε	$\eta = 40\%$	$\varepsilon = 250\%$	$\eta \cdot \varepsilon = 1$

Bei den vorausgesetzten ideal arbeitenden Maschinen ergibt sich in der **Energiebilanz** also stets ± 0 , d.h. wir können so weder ein Perpetuum Mobile erster Art noch ein PM zweiter Art bauen!

Wir nehmen als nächstes an, ein besonders schlauer Ingenieur (**DD**) erfindet eine Wärmekraftmaschine, die einen besseren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine hat¹. Zwischen den Temperaturen **500 K** und **300 K** also z.B. $\eta = 50\%$ (anstatt nach Carnot nur 40 %).

DD-WKM $\eta_{th,DD} = 50\%$

Mit **2000 W** Wärmezufuhr erhalten wir dann **1000 W** mechanische Leistung, mit der wir die Wärmepumpe antreiben. Die WP soll nach wie vor als Carnot-Maschine mit $\varepsilon_{w,c} = 2,5$ arbeiten.

	“DD –WKM”	<i>Carnot-WP</i>	<i>Bilanz</i>
bei 500 K	$\dot{Q}_{zu} = 2000 \text{ W}$	$ \dot{Q}_{ab} = 2500 \text{ W}$	+500 W
bei 300 K	$ \dot{Q}_{ab} = 1000 \text{ W}$	$\dot{Q}_{zu} = 1500 \text{ W}$	-500 W
mech. Leistg.	$\dot{W}_{Nutz} = 1000 \text{ W}$	$\dot{W}_{zu} = 1000 \text{ W}$	± 0
WG η bzw. LZ ε	$\eta = 50\%$	$\varepsilon = 250\%$	$\eta \cdot \varepsilon = 1,25$

Dies Maschinen-Kombination würde also ohne Energiezufuhr von außen dem kalten Reservoir Wärme entziehen und dem warmen Reservoir Wärme zuführen. Das kalte Reservoir würde sich dadurch weiter abkühlen und das warme Reservoir weiter aufheizen. Dies widerspricht der Erfahrung, dass Wärme nicht von alleine von der kalten zur warmen Seite fließt!

Wir könnten in diesem Beispiel aber auch von den **1000 W** Leistungsabgabe der WKM nur **800 W** für die Wärmepumpe verwenden und **200 W** nach außen abgeben. Die mit **800 W** angetriebene WP nimmt dann wieder (wie im ersten Beispiel) **1200 W** bei **300 K** auf, gibt **2000 W** bei **500 K** ab und gleicht damit die Wärmeaufnahme der WKM genau aus. Insgesamt würden also nur **1200 W - 1000 W = 200 W** bei **300 K** aufgenommen und in **200 W** mechanische Leistung verwandelt werden. Damit hätten wir eine Maschine, die Wärme aufnimmt (bei **300 K**) und vollständig in Arbeit umwandelt, also ein **Perpetuum Mobile zweiter Art**.

Wir sehen: Gäbe es eine WKM mit besserem Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine, dann könnten wir damit ein Perpetuum Mobile zweiter Art bauen. Da es dieses nach dem 2. HS nicht gibt, sind die Formulierungen „kein PM 2. Art“ und „keine WKM mit $\eta > \eta_{Carnot}$ “ äquivalent.

☞ **Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine mit höherem thermischen Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine.**

¹ Leider ist diese Maschine rein hypothetisch.

Selbst der geniale Erfinder **Daniel D**üsentrieb (amerik. Original: Gyro Gearloose) wird es nicht schaffen, die Carnot-Maschine zu übertreffen!

5.7.3 Entropie

Mit Hilfe der (zunächst etwas abstrakt erscheinenden) Größe **Entropie** erhalten wir ein quantitatives Maß, mit dem wir z.B. untersuchen können, ob thermodynamische Vorgänge reversibel oder irreversibel sind. Wir beschränken uns zunächst auf die phänomenologische Beschreibung des thermodynamischen Systems (mit Hilfe von makroskopischen Zustandsgrößen wie Druck, Temp., Volumen etc.). Die mikroskopische Beschreibung der einzelnen Teilchen und die statistische Interpretation der Entropie wird in Kapitel 5.7.4 behandelt.

5.7.3.1 Thermodynamische Definition der Entropie

Wir „definieren“ zunächst einfach einige wichtige Eigenschaften der Entropie:

➤ Postulate:

1. Jedes System besitzt eine Zustandsgröße **Entropie** S
2. Die Entropie ändert sich durch...
 - **Wärmetransport** über die Systemgrenze
 - **Stofftransport** über die Systemgrenze (nur bei offenen Systemen möglich)
 - durch **irreversible Prozesse** im Innern des Systems (Entropie-Erzeugung)
3. Die mit Wärme über die Systemgrenze

transportierte Entropie ist ...

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

[Gl.5.7.1.]

4. Durch irreversible Prozesse wird im Innern des Systems **Entropie** nur erzeugt , nie vernichtet:

Irreversible Prozesse: $\Delta S > 0$

Reversible Prozesse: $\Delta S = 0$

Ergänzung und Ausblick auf Kap. 5.7.4:

- Die **Entropie** ist ein
(logarithmisches) Maß für **Wahrscheinlichkeit** eines Zustands,
ein Maß für die „Unordnung“ in einem System
- ein „hoch geordneter Zustand“
hat weniger (mikroskopische) „Realisierungsmöglichkeiten“
und ist deshalb „weniger wahrscheinlich“
- *In der Nachrichtentechnik, Signalverarbeitung, Bildbearbeitung etc. wird auch eine Größe „Entropie“ bzw. „Information“ verwendet, die analog zur thermodynamischen Entropie definiert wird (Entropiezunahme \Leftrightarrow Informationsverlust!)*

Thermodynamische Definition der Entropie

Die Entropie, die über die Systemgrenze transportiert wird, hat sicher etwas mit dem Wärmetransport zu tun. Warum aber wurde die Entropieänderung² gerade als $dS = \frac{dQ}{T}$ festgelegt?

Dadurch, dass man die Wärme auf die absolute Temperatur bezieht, erreicht man eine gewisse „Wertigkeit“ der Wärmeenergie: Wenn einem System die gleiche Wärmemenge einmal bei hoher und einmal bei niedriger Temperatur zugeführt wird, dann erhöht sich die Entropie wenig bei der hohen Temperatur und viel bei der niedrigen Temperatur. Die bei der hohen Temperatur zugeführte Wärme ist also eine Art von „hochwertiger“ Energie; die bei der niedrigen Temperatur zugeführte Wärme ist „geringwertig“.

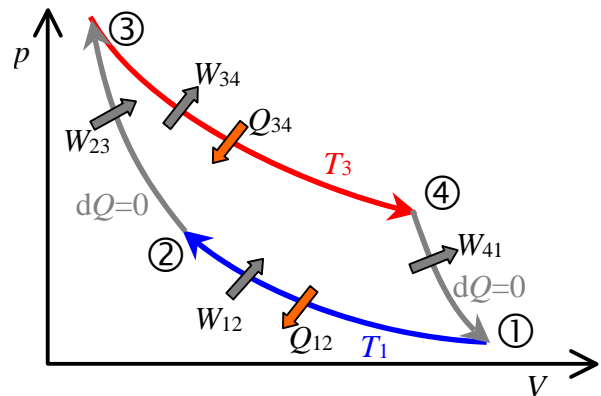
➤ Warum ist die Entropie eine Zustandsgröße, wenn doch die Wärme eine Prozessgröße ist ?

Wir betrachten noch einmal eine Maschine, die nach dem idealen, reversiblen **Carnot-Prozess** arbeiten soll (*optimaler Wirkungsgrad!*) und bilanzieren die bei den einzelnen Schritten ausgetauschte **Wärme** Q_{ij}

sowie eine **neue** Größe, die auf die Temperatur bezogenen Wärme, die auch

➤ **reduzierte Wärme** ($= Q_{ij}/T$)

genannt wird



	Wärme Q_{ij}	reduzierte Wärme ($= Q_{ij}/T$)
① → ②	$Q_{12} = -nR_m T_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) < 0$	$\frac{Q_{12}}{T_1} = -nR_m \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) < 0$
② → ③	$Q_{23} = 0$	0
③ → ④	$Q_{34} = nR_m T_3 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) > 0$	$\frac{Q_{34}}{T_3} = nR_m \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) > 0$
④ → ①	$Q_{41} = 0$	0
Σ	$Q_{12} + 0 + Q_{34} + 0 =$ $-(W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41})$ <small>$= W_{Nutz}$</small>	$\frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_3} = 0$ [Gl.5.7.2.]

Während also die Summe aller zu-/abgeführten Wärmeenergien von Null verschieden ist (= abgeg. Nutzarbeit!) ist die Summe aller **reduzierten Wärmen** bei einem kompletten Umlauf **Null!**

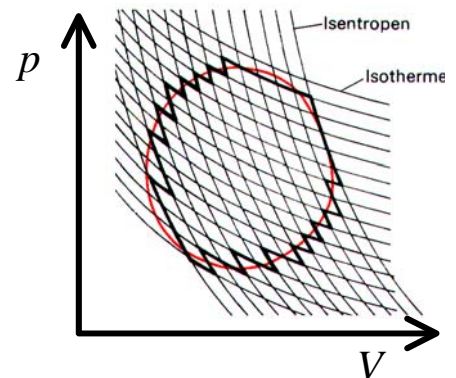
² Normalerweise ist der Absolutwert der Entropie S ohne Bedeutung. Es kommt (ähnlich wie bei der potentiellen Energie) nur auf Unterschiede an. Bei einer Zustandsänderung ① → ② interessiert deshalb nur $\Delta S = S_2 - S_1$. Der dritte Hauptsatz (den wir hier nicht behandeln!) macht eine Aussage über den Entropie-Nullpunkt.

Eine ähnliche Rechnung lässt sich auch für den Stirling-Prozess oder für beliebige

- **reversible Kreisprozesse**
(die sich als Überlagerung von vielen infinitesimal kleinen Carnot-Prozessen darstellen lassen)
durchführen:

- $$\sum_{\text{Kreispr.}} \frac{Q_{\text{rev},i}}{T_i} = 0 \text{ bzw. } \oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad [\text{Gl.5.7.3.}]$$

- **Summe aller red. Wärmen** bei kompl. Umlauf = 0



Wenn aber ein Integral über einen kompletten Kreisprozess Null ergibt ($\oint \dots = 0$), dann bedeutet dies, dass die sich bei der Größe, die hier integriert wird, bei einem kompletten Umlauf nichts ändert. $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ ist also das Differential einer **ZUSTANDSGRÖSSE** !

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}, \quad \oint dS = 0, \quad S_2 - S_1 = \int_{\text{①}}^{\text{②}} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad [\text{Gl.5.7.4.}]$$

- Die Wärme Q_{ij} ist zwar eine PROZESSGRÖSSE („wegabhängig“).

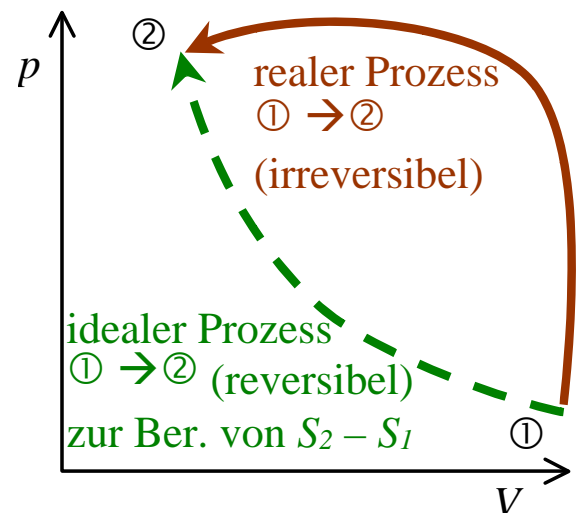
aber ...

- die **reduzierte Wärme** bei **reversibler** Prozessführung ergibt das Differential (*Veränderung einer*) einer **ZUSTANDSGRÖSSE ENTROPIE S**
- **JEDER** Zustand des Systems hat eine definierte Entropie S !

daraus folgt:

- Die Entropiedifferenz $S_2 - S_1$ zw. ① u. ② kann auch **berechnet** werden, wenn die ZÄ ① → ② **nicht reversibel** verläuft. (Reibung, Wärmeleitung etc ...)

Zur Berechnung der Entropieänderung wird dann ein im Prinzip reversibel durchlaufbarer **Ersatzweg** verwendet!



5.7.3.2 Berechnung der Entropieänderung ΔS

- a) Allereinfachster Fall: Reversible, adiabate Zustandsänderung ① → ②

$$\text{Adiabat} \Rightarrow dQ = 0 \Rightarrow dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = 0$$

Bei der adiabaten, reversiblen ZÄ bleibt S konstant \Rightarrow „Isentrope“ (siehe Kap. 5.5.4)

b) Einfachster Fall: Temperatur konstant!

Wird einem System bei konstanter Temperatur T_1 die Wärme Q_{12} zugeführt (z.B. Wärmebad mit so großer Wärmekapazität, dass die Temperaturerhöhung vernachlässigt werden kann), so ergibt sich aus $dS = \frac{dQ}{T}$ wegen $T = T_1 = \text{const.} \Rightarrow \Delta S = \frac{Q_{12}}{T_1}$ [Gl.5.7.5.]

c) Einfacher Fall: Wärmezufuhr an ein System mit (bekannter) konstanter Wärmekapazität C

Wird einem System mit konstanter (endlicher) Wärmekapazität C Wärme zugeführt, dann erhöht sich die Temperatur.

Beispiel: Das „System“ kann sein ...

- Festkörper aus einem Material mit der spezifischen Wärmekapazität c ($\Rightarrow C = m \cdot c$)
- Gas, dem entweder bei konstantem Volumen ($\Rightarrow C = m \cdot c_v = n \cdot C_{mV}$) oder bei konstantem Druck ($\Rightarrow C = m \cdot c_p = n \cdot C_{mP}$) Wärme zugeführt wird.

ΔS kann nun nicht mehr direkt aus $dS = \frac{dQ}{T}$ bestimmt werden. Jetzt muss integriert werden!

$$\Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = \int_{\textcircled{1}}^{\textcircled{2}} dS = \int_{\textcircled{1}}^{\textcircled{2}} \frac{dQ}{T}$$

Bei diesem Integral ist die (unabhängige) Integrationsvariable streng genommen die Wärme Q , die bei der Zustandsänderung $\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2}$ von 0 bis Q_{12} läuft. Dabei steigt Temperatur von T_1 auf T_2 . Die Temperatur muss dann als Funktion der zugeführten Wärme geschrieben werden: Wegen $Q = C \cdot \Delta T$ ist $\Delta T = \frac{Q}{C}$ und $T(Q) = T_1 + \Delta T = T_1 + \frac{Q}{C}$. Somit ergibt sich etwas umständlich ...

$$\Delta S = \int_0^{Q_{12}} \frac{1}{T_1 + \frac{Q}{C}} dQ = \left[C \cdot \ln \left(T_1 + \frac{Q}{C} \right) \right]_0^{Q_{12}} = C \cdot \ln \left(\frac{T_1 + \frac{Q_{12}}{C}}{T_1} \right)$$

$$\Delta S = C \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad \text{[Gl.5.7.6.]}$$

Viel **einfacher** erhalten wir dieses Ergebnis aber, wenn wir mit Hilfe der Substitutionsregel nicht „über Q “ sondern „über T “ integrieren.

Aus der Definition der Wärmekapazität C ergibt sich $dQ = C \cdot dT$. Somit:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} \cdot dT = C \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad \text{[Gl.5.7.6.]}$$

Anmerkung: Wenn die Temperaturänderung sehr klein ist, dann erhalten wir hieraus natürlich auch wieder das Ergebnis von b) :

$$\text{Es sei } T_2 = T_1 + \Delta T \quad , \quad \Delta T \ll T_1 \quad \Rightarrow \quad \Delta S = C \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = C \cdot \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_1} \right) .$$

Mit der Näherungsformel $\ln(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon$ für $\varepsilon \ll 1$ folgt: $\Delta S = C \cdot \frac{\Delta T}{T_1} = \frac{Q_{12}}{T_1}$ (vergl. Gl.5.7.5.!))

Für technische Berechnungen wird die Entropie eines Stoffes für einen gegebenen Zustand häufig aus Tabellen bzw. Diagrammen (z.B. T - s -Diagramm) entnommen. Wir behandeln hier nur noch den Fall des **idealen Gases**, bei dem sich ΔS berechnen lässt, wenn vom Anfangs- und Endzustand zwei der drei Größen $\{p, V, T\}$ bekannt sind (\Rightarrow 3 Fälle: a), b) und c)).

Berechnung der Entropieänderung ΔS : Ideales Gas

a) T u. V gegeben:

➤ 1. HS: $dU = dQ + dW$ (rechts: Prozessgrößen !)

$$dU = dQ - p dV$$

➤ Entropie: $dS = dQ/T \Rightarrow dQ = T dS$

$$dU = T dS - p dV \quad (\text{☞ nur noch Zustandsgrößen ☺})$$

$$\Rightarrow dS = \frac{dU + p dV}{T} \quad \text{ideales Gas : } \frac{pV}{T} = nR_m$$

$$dS = nC_{mV} \cdot \frac{1}{T} dT + nR_m \cdot \frac{1}{V} dV$$

➤ Integration

$$S_2 - S_1 = nC_{mV} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} \cdot dT + nR_m \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \cdot dV$$

$$S_2 - S_1 = nC_{mV} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR_m \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (\text{geg.: } T \text{ u. } V) \quad [\text{Gl.5.7.7.}]$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir im Spezialfall der **isochoren ZÄ** wieder das Ergebnis von Gl.5.7.6. (mit $C = n \cdot C_{mV}$). Für $V_1 = V_2$ fällt wegen $\ln(1) = 0$ der zweite Term weg und es bleibt $S_2 - S_1 = nC_{mV} \ln(T_2/T_1)$ (entspricht Gl.5.7.6.).

b) T u. p gegeben:

➤ Enthalpie:

$$H = U + pV$$

$$dH = \underbrace{dU}_{=dQ-pdV} + p dV + V d p = dQ + V d p$$

$$dH = T dS + V d p \quad (\text{☞ nur noch Zustandsgrößen ☺})$$

➤ $\Rightarrow dS = \frac{dH - V d p}{T}$ id. Gas : $\frac{pV}{T} = nR_m$

$$dS = nC_{mP} \cdot \frac{1}{T} dT - nR_m \cdot \frac{1}{p} d p$$

➤ Integration

$$S_2 - S_1 = nC_{mP} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} \cdot dT - nR_m \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{p} \cdot d p$$

$$S_2 - S_1 = nC_{mP} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR_m \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (\text{geg.: } T \text{ u. } p) \quad [\text{Gl.5.7.8.}]$$

Alternativ erhält man Gl.5.7.8. auch, wenn in Gl.5.7.7. V mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases durch T ersetzt wird:

➤ Ideales Gas:
$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1}$$

➤ aus Gl.5.7.7. \Leftrightarrow
$$S_2 - S_1 = n C_{mV} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n R_m \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) + n R_m \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$S_2 - S_1 = n \cdot \underbrace{(C_{mV} + R_m)}_{=C_{mp}} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - n R_m \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \Leftrightarrow \text{Gl.5.7.8.}$$

Aus Gl.5.7.8. ergibt sich im Spezialfall der **isobaren ZÄ** ebenfalls wieder das Ergebnis von Gl.5.7.6. (nun aber mit $C = n \cdot C_{mp}$). Für $p_1 = p_2$ fällt wieder der zweite Term weg und es bleibt $S_2 - S_1 = n C_{mp} \ln(T_2/T_1)$ (Gl.5.7.6.).

c) p u. V gegeben:

Die letzte Version von ΔS beim idealen Gas erhalten wir, wenn wir wieder von Gl.5.7.7. ausgehen, nun aber T mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases T durch p ersetzen:

➤ Ideales Gas:
$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}$$

➤ aus Gl.5.7.7. \Leftrightarrow
$$S_2 - S_1 = n C_{mV} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + n C_{mV} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + n R_m \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$S_2 - S_1 = n C_{mV} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + n \cdot \underbrace{(C_{mV} + R_m)}_{=C_{mp}} \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

➤
$$S_2 - S_1 = n C_{mV} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + n C_{mp} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (\text{geg.: } p \text{ u. } V) \quad [\text{Gl.5.7.9.}]$$

Wir hatten schon in Kap. 5.5.4 angemerkt, dass bei der reversiblen, adiabatischen Zustandsänderung (\Leftrightarrow kein Wärmeaustausch!) die Entropie konstant bleibt (\Leftrightarrow **Isentrope**). Wir können dies nun z.B. mit Hilfe von Gl.5.7.9. leicht nachrechnen: Für die Adiabate/Isentrope gilt

$pV^\kappa = \text{const.}$. Daraus folgt: $p_2 V_2^\kappa = p_1 V_1^\kappa \Rightarrow \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\kappa$. Eingesetzt in Gl.5.7.9. ergibt sich:

$$S_2 - S_1 = n C_{mV} \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\kappa + n C_{mp} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$S_2 - S_1 = n C_{mV} \cdot \kappa \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) - n C_{mp} \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

Wegen $\kappa = \frac{C_{mp}}{C_{mV}} \Leftrightarrow$
$$S_2 - S_1 = n \cancel{C_{mV}} \cdot \frac{C_{mp}}{\cancel{C_{mV}}} \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) - n C_{mp} \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = 0!$$

Alle Zustände mit $pV^\kappa = \text{const.}$ haben also tatsächlich die gleiche Entropie!

5.7.3.3 Entropie – Beispiele

Wir betrachten noch einige Beispiele zur Entropie. Dabei wird die Entropieänderung des „Systems“, der „Umgebung“ sowie die gesamte Entropieänderung berechnet. Für einen reversiblen Prozess muss sich $\Delta S_{\text{ges}} = 0$, für einen irreversiblen Prozess $\Delta S_{\text{ges}} > 0$ ergeben!

a) **Isotherme Expansion** eines idealen Gases $V_1 \rightarrow V_2$

Ein Gas dehnt sich aus, verrichtet dabei Arbeit und nimmt aus einem Wärmebad so viel Wärme auf, dass die Temperatur T konstant bleibt. Die Entropieänderung können wir jetzt entweder aus Gl.5.7.7. mit $T_1 = T_2 = T$ berechnen oder alternativ mit Gl.5.7.5., wobei wir für die Wärme Q_{12} noch die entsprechende Formel für die isotherme Zustandsänderung brauchen

(Kap. 5.5.3: $Q_{12} = nR_m T \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$).

System (<u>Gas</u>)	Umgebung (<u>Wärmebad</u>)
$\Delta S_{\text{Gas}} = \frac{Q_{12}}{T} = nR_m \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$	$\Delta S_{\text{Bad}} = \frac{-Q_{12}}{T} = -nR_m \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$
Gesamt: $\Delta S_{\text{ges}} = 0$ \Rightarrow reversibler Prozess !	

b) **Expansion** eines **idealen** Gases **ins Vakuum** $V_1 \rightarrow V_2$

Ein **ideales** Gas strömt ohne Arbeitsverrichtung und ohne Wärmeaustausch z.B. durch ein Ventil in ein größeres, vorher leergepumptes Gefäß. Da keinerlei Energieaustausch stattfindet, bleibt die innere Energie konstant und damit auch die Temperatur! Somit erhalten wir den gleichen Endzustand wie bei a). Da die Entropie eine **Zustandsgröße** ist kommt es nicht darauf an, wie wir den Zustand erreicht haben; wir können somit die Endformel aus a) für ΔS_{Gas} übernehmen!

Lediglich die Herleitung der Formel mit Hilfe von Gl.5.7.5. wäre falsch, da ja keine Wärme ausgetauscht wird!

➤ Gleicher Endzustand wie bei a), aber: kein Wärme-/Arbeitsaustausch!

System (<u>Gas</u>)	Umgebung
$\Delta S_{\text{Gas}} = \cancel{\frac{Q_{12}}{T}} = nR_m \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$	---
Gesamt: $\Delta S_{\text{ges}} > 0$ \Rightarrow irreversibler Prozess !	

Wir haben hier ausgenutzt, dass die Entropie eine **Zustandsgröße** ist. Deshalb konnten wir für den **irreversiblen Prozess** zur Berechnung der Entropieveränderung einen „**reversiblen Ersatzweg**“ (hier die Isotherme aus Beispiel a)) verwenden!.

c) **Stein fällt auf Boden ...**

Potentielle Energie \Rightarrow kinetische Energie \Rightarrow Wärme!

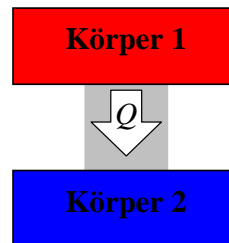
Die Wärme soll vom Stein aufgenommen werden, die Temperaturänderung ist dabei sehr klein, so dass T näherungsweise als konstant betrachtet werden kann.

System (Stein)	Umgebung
$\Delta S_{\text{St}} = \frac{Q}{T} = \frac{mgh}{T} > 0$	---
Gesamt: $\Delta S_{\text{ges}} > 0$ \Rightarrow irreversibler Prozess !	

d) **Wärmeleitung** zwischen zwei (großen) Körpern

Ein warmer und ein kalter Körper werden z.B. mit einer wärmeleitenden Schicht kurzzeitig miteinander verbunden. Die Wärmekapazität der zwei Körper sei so groß (bzw. die ausgetauschte Wärme so klein), dass die Temperaturänderung vernachlässigt werden kann. Dann haben wir folgende einfache Situation:

- Körper 1 (**warm**)
gibt Wärme ab bei Temperatur T_w
- Körper 2 (**kalt**)
nimmt gleichen Betrag an Wärme auf bei Temperatur T_k



Körper 1 (warm)	Körper 2 (kalt)
$\Delta S_1 = \frac{- Q }{T_w} < 0$	$\Delta S_2 = \frac{+ Q }{T_k} > 0$
Ges.: $\Delta S_{\text{ges}} = \frac{Q}{T_k} \left(1 - \frac{T_k}{T_w}\right) > 0$ \Rightarrow irreversibler Prozess !	

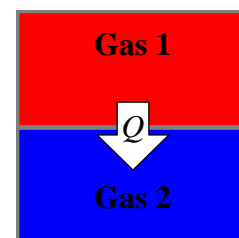
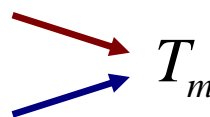
Körper 1 (**warm**) gibt zwar gleichviel Wärme ab wie Körper 2 (**kalt**) aufnimmt. Die Entropie von Körper 2 steigt aber stärker an als die von Körper 1 sinkt, weil die Wärmeaufnahme bei einer niedrigeren Temperatur erfolgt!

e) **Temperaturausgleich**

Wir nehmen (der Einfachheit halber ...) zwei gleiche Gefäße, gleiches Volumen, gefüllt mit dem gleichen Gas, aber mit zunächst unterschiedlicher Temperatur. Durch eine Wand kann Wärme ausgetauscht werden. Das Volumen bleibt konstant für beide Teile. Im Endzustand werden beide Teile die gleiche Temperatur erreichen. Da die Wärmekapazitäten gleich sind, wird die Temperatur von Gas 1 um ΔT sinken und die Temperatur von Gas 2 um den gleichen Betrag ΔT steigen.

- Gas 1 (**warm**) $T_1 = T_m + \Delta T$
gibt Wärme ab, Temperatur fällt

- Gas 2 (**kalt**) $T_2 = T_m - \Delta T$
nimmt Wärme auf Temperatur steigt



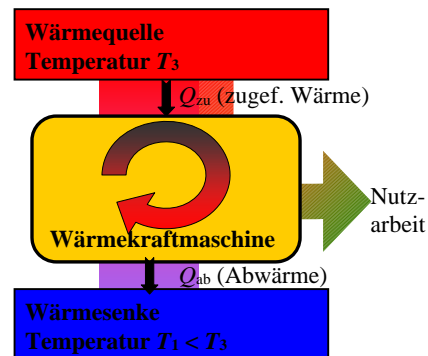
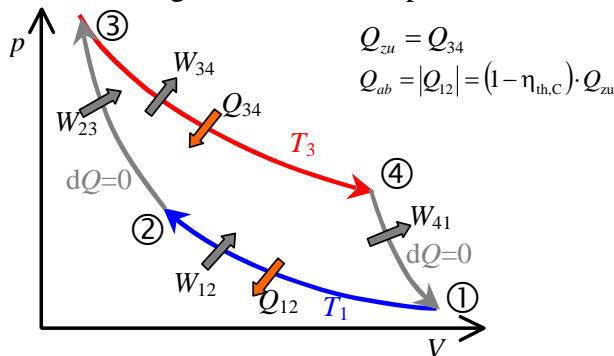
Gas 1 (warm)	Gas 2 (kalt)
$\Delta S_1 = nC_{mV} \ln\left(\frac{T_m}{T_1}\right) \quad (+0) < 0$	$\Delta S_2 = nC_{mV} \ln\left(\frac{T_m}{T_2}\right) \quad (+0) > 0$
Gesamt: $\Delta S_{ges} = nC_{mV} \cdot \left(\ln\left(\frac{T_m}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{T_m}{T_2}\right) \right)$ $= nC_{mV} \ln\left(\frac{T_m \cdot T_m}{T_1 \cdot T_2}\right)$ $= nC_{mV} \ln\left(\frac{T_m^2}{T_m^2 - \Delta T^2}\right) > 0$	
\Rightarrow irreversibler Prozess !	

f) **Carnot-Wärmekraftmaschine**

Wir haben den Carnot-Prozess schon am Anfang diese Kapitels verwendet, um die thermodynamische Definition der Entropie zu begründen und um zu zeigen, dass S eine Zustandsgröße ist. Trotzdem schauen wir uns nun, nachdem wir wissen, wie die Entropieaufnahme und -abgabe berechnet wird, den Carnot-Prozess noch einmal an. Wir fragen uns jetzt: Wie viel Entropie gibt die **Wärmequelle** an die Carnot-Maschine ab? Wie viel Entropie nimmt die **Kühlung** von der Carnot-Maschine auf?

Carnot-Maschine:

- Wärmeaufnahme bei Temperatur T_3
- Wärmeabgabe bei Temperatur T_1

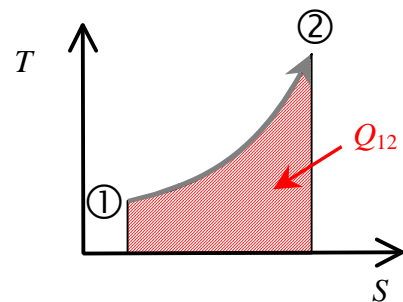


<u>Wärmequelle</u> (Reservoir T_3)	<u>Kühlung</u> (Reservoir T_1)
$\Delta S_w = \frac{-Q_{zu}}{T_3} < 0$	$\Delta S_k = \frac{+Q_{ab}}{T_1} = \frac{(1 - \eta_{th,C}) \cdot Q_{zu}}{T_1} > 0$
Gesamt: $\Delta S_{ges} = \frac{-Q_{zu}}{T_3} + (1 - \eta_{th,C}) \cdot \frac{Q_{zu}}{T_1}$ $= \frac{-Q_{zu}}{T_3} + \left(1 - \left(1 - \frac{T_1}{T_3} \right) \right) \cdot \frac{Q_{zu}}{T_1}$ $= 0$	
\Rightarrow reversibler Prozess !	

- Die **Carnot-Maschine** arbeitet **reversibel**, weil die
- **Entropie - Entnahme** aus der Wärmequelle (bei **hoher Temperatur**) genau so groß wie **Entropie - Abgabe** an die Wärmesenke (bei **niedrigerer Temperatur**)
- Beim Carnot-Prozess gibt es **keine Entropie-Erzeugung**,
Deshalb : **Optimaler Wirkungsgrad!**

5.7.3.4 Temperatur - Entropie – Diagramm

Wir haben bisher thermodynamische Vorgänge im p - V -Diagramm dargestellt. Druck und Volumen sind anschauliche Größen. Das p - V -Diagramm hat außerdem den Vorteil, dass sich die Volumenänderungsarbeit einfach als Fläche unter der Kurve ergibt.



Da Sie jetzt auch die Entropie S als Zustandsgröße kennen, können wir auch S (alternativ auch die spezifische Entropie $s = S/m$) für eine graphische Darstellung der Prozesse verwenden. Besondere Bedeutung hat das **T - S -Diagramm**, da

$$\text{wegen } dS = dQ/T \quad , \quad dQ = T dS \quad , \quad Q_{12} = \int_{S_1}^{S_2} T dS \quad \text{[Gl.5.7.10.]}$$

sich hier die ausgetauschte **Wärme** als **Fläche unter der Kurve** ergibt!

Im T - S -Diagramm sind ...

- Isothermen: Waagerechte Linien
- Isentropen: Senkrechte Linien
(somit wird wieder klar...: *Isentrope, Fläche Null, kein Wärmeaustausch* \Leftrightarrow *Adiabate!*)
- Isobaren und Isochoren: Exponentialkurven

Für $p = \text{const.}$ ergibt sich aus Gl.5.7.8. bzw. aus Gl.5.7.6. (mit $C = C_p = n \cdot C_{mp}$) ausgehend von einem Zustand ① mit Temperatur T_1 und Entropie S_1 :

$$S(T) - S_1 = nC_{mp} \ln\left(\frac{T}{T_1}\right) \quad \Leftrightarrow \quad T = T_1 \cdot e^{\frac{S-S_1}{nC_{mp}}} \quad \text{[Gl.5.7.11.]}$$

Analog dazu ergibt sich für $V = \text{const.}$ aus Gl.5.7.7. bzw. aus Gl.5.7.6. (mit $C = C_v = n \cdot C_{mV}$):

$$S(T) - S_1 = nC_{mV} \ln\left(\frac{T}{T_1}\right) \quad \Leftrightarrow \quad T = T_1 \cdot e^{\frac{S-S_1}{nC_{mV}}} \quad \text{[Gl.5.7.12.]}$$

T - S - Diagramm (Beispiel: Carnot-Prozess)

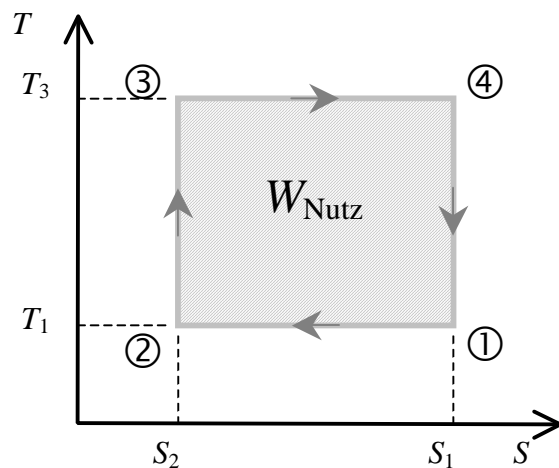
Besonders einfach sind die Verhältnisse beim Carnot-Prozess: Da er aus zwei Isentropen und zwei Isothermen besteht, ergibt sich im T-S-Diagramm ein **Rechteck!**

Nach dem 1. HS ergibt sich für die Energiebilanz eines Kreisprozesses (vergl. Kap. 5.4):

$$\sum Q_{ij} = -\sum W_{ij}$$

Deshalb ist auch im T-S-Diagramm die eingeschlossene Fläche gleich der abgegebenen Nutzarbeit. Somit können wir am T-S-Diagramm auch direkt den Carnot-Wirkungsgrad ablesen:

$$\eta = \frac{\text{abgegebenene Arbeit}}{\text{zugeführte Wärme}} = \frac{\text{Rechteckfläche}}{\text{Fläche unter Linie } \textcircled{3} \rightarrow \textcircled{4}},$$



$$\eta = \frac{(T_3 - T_1) \cdot (S_1 - S_2)}{T_3 \cdot (S_1 - S_2)} !$$

5.7.3.5 Entropie bei irreversiblen Prozessen

Eine der Formulierungen des 2. HS lautet (siehe Kap. 5.7.2):

- Im abgeschlossenen System wird die Entropie S nie kleiner:
 - S bleibt gleich bei reversiblen Prozessen
 - S steigt bei irreversiblen Prozessen

Die bisher betrachteten Beispiele haben dies bestätigt. Wir wollen nun allgemein die Entropieänderung bei irreversiblen Prozessen betrachten.

Eine Maschine arbeite nach einem Kreisprozess (ähnlich Carnot, Stirling,...). Die Maschine nehme der Temperatur T_3 Wärme auf ($Q_{34} > 0$) und gebe bei T_1 Wärme ab ($Q_{12} < 0$).

ABER: In der Maschine sollen nicht ausschließlich (idealisierte) reversible Prozesse ablaufen, sie soll nun auch **irreversible** Prozessanteile haben (**Reibung, Wärmeleitung, ...**).

- Der **Wirkungsgrad** wird dadurch auf jeden Fall **schlechter** als beim rein reversiblen Prozess, d.h. wir können schreiben:

$$\eta_{\text{irr}} = \frac{Q_{34} + Q_{12}}{Q_{34}} < \eta_{\text{th,C}} = \frac{T_3 - T_1}{T_3}$$

$$1 + \frac{Q_{12}}{Q_{34}} < 1 - \frac{T_1}{T_3}, \quad \frac{Q_{12}}{T_1} < -\frac{Q_{34}}{T_3}, \quad \boxed{\frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_3} < 0} \quad \Rightarrow \quad [\text{Gl.5.7.13.}]$$

- Σ (reduzierte Wärme bei kompl. Umlauf) < 0 : $\boxed{\oint \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} < 0}$ [Gl.5.7.14.]

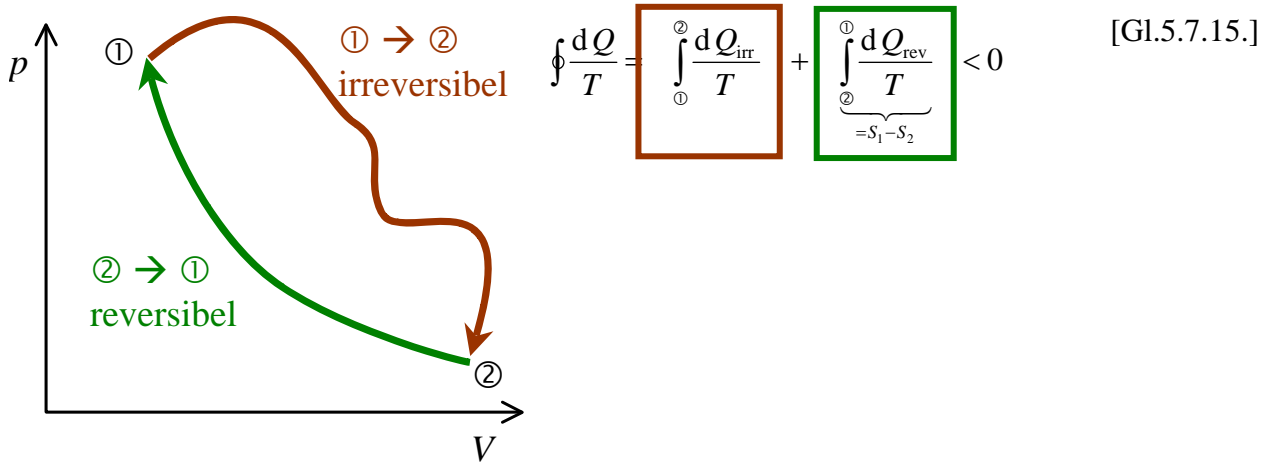
Beim reversiblen Prozess hatten wir hier „=0“ erhalten (vergl. Gl.5.7.2. und Gl.5.7.3.).

Ein realer Kreisprozess hat nun im Allgemeinen sowohl **irreversible** als auch **reversible** Anteile.

Es sei der Schritt ② → ① **reversibel**,

alle **irreversiblen** Anteile sind dann Teil des „Rückwegs“ ① → ②.

Wenn wir nun das Integral in Gl.5.7.14. über den kompletten Umlauf in zwei Teile aufteilen, dann erhalten wir:



Der Anteil aus dem **reversiblen Prozessschritt** ② → ① ergibt nach Gl.5.7.4. gerade die Entropiedifferenz $S_1 - S_2$. Damit wird

$$\int_{\text{①}}^{\text{②}} \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} + S_1 - S_2 < 0$$

Nun betrachten wir speziell ein ADIABATES System, d.h. es findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung auf dem **irreversibel** durchlaufenen Prozessschritt statt: $dQ = 0$.

Dann folgt für den **irreversiblen Schritt** ① → ② :

$$S_1 - S_2 < 0 \Leftrightarrow S_1 < S_2$$

Die Entropie des Endzustands ist also immer größer als die des Anfangszustands

- Bei **irreversiblen Prozess** steigt gesamte **Entropie S** an!
- Bei **reversiblen Prozess** bleibt gesamte **Entropie S** gleich!
- Im abgeschlossenen System wird **Entropie nie kleiner!**
- **Entropie** kann **erzeugt** aber **nicht vernichtet** werden

5.7.4 Statistische Deutung der Entropie

Mit der statistischen Deutung der Entropie erhalten wir zum Abschluss des Kapitels „2. Hauptsatz und Entropie“ noch eine etwas anschaulichere Vorstellung von dem was die Entropie „eigentlich“ ist, nämlich ein Maß für Wahrscheinlichkeiten eines Zustands oder den Ordnungszustand (besser: Unordnungszustand!) des Systems.

- Ein „hoch geordneter Zustand“ hat nur wenige (mikroskopische) „Realisierungsmöglichkeiten“. Es ist deshalb „weniger wahrscheinlich“, dass wir einen solchen geordneten Zustand in einem thermodynamischen System beobachten.

Beispiel: Denken Sie etwa an die 1000-Teile eines Puzzles in einem Karton, der ständig geschüttelt wird. Wenn wir 3 Zustände herausgreifen ...

- A) Alle Teile durcheinander
- B) Die Hälfte liegt richtig, die andere Hälfte durcheinander
- C) Alle Teile liegen richtig

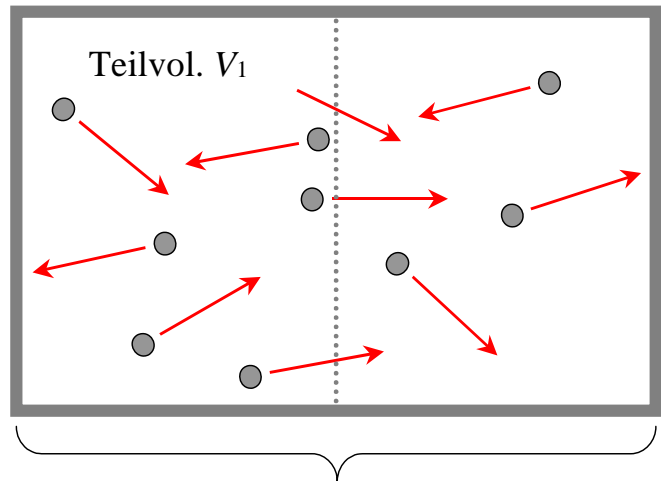
... dann gibt es nur eine Realisierungsmöglichkeit für C), viele Möglichkeiten für B) und sehr, sehr viele Möglichkeiten für A)!

- Die **Entropie** ist nun ein (logarithmisches) Maß für die **Wahrscheinlichkeit** eines Zustands, ein Maß für die „Unordnung“ in einem System.

Wir interessieren uns bei thermodynamischen oder Vielteilchensystemen nur für wenige, makroskopisch beobachtbare Größen wie Druck, Temperatur, Volumen, Dabei gibt es zu einem makroskopischen Zustand sehr viele Möglichkeiten, wie die einzelnen Teilchen sich („mikroskopisch“) bewegen können. Wir werden einen Zustand, der gewisse Werte der „makroskopischen“ Variablen hat, häufiger beobachten, wenn er durch mehr „mikroskopische“ Zustände realisiert werden kann.

Beispiel:

- Wir betrachten ein **ideales Gas** in einem Kasten mit dem Gesamtvolumen V
- Die Teilchen bewegen sich und können sich dabei zufällig innerhalb oder außerhalb des Teilvolumens V_1 befinden
- Wir betrachten die Wahrscheinlichkeit, Teilchen im Teilvolumen V_1 zu finden:



Ges. Volumen V

Wahrscheinlichkeit für „1 Teilchen in V_1 “ : $\frac{V_1}{V}$, „2 Teilchen in V_1 “ : $\left(\frac{V_1}{V}\right)^2$, ...

... alle N Teilchen gleichzeitig in V_1 : $w_1 = \left(\frac{V_1}{V}\right)^N$

Für $\frac{V_1}{V} = \frac{1}{2}$ und $N = 10$ ergibt sich z.B. $1/1024$. Bei thermodynamischen Systemen ist die Teilchenzahl aber normalerweise VIEL größer; bei einem Mol ist $N = 6 \cdot 10^{23}$!

- Dann wird die Wahrscheinlichkeit, alle Teilchen z.B. zufällig in der linken Hälfte zu beobachten $w_1 = \left(\frac{1}{2}\right)^{6 \cdot 10^{23}}$.

Dies ist eine wirklich s e h r kleine Zahl: Für praktische Zwecke = NULL !!!

Um besser mit solch kleinen Zahlen umgehen zu können, ist es sinnvoll, den Logarithmus davon zu verwenden:

- $\frac{W. (alle in Teilvol.)}{W. (alle in Vol. V)} = w_1 = \left(\frac{V_1}{V}\right)^N$... s e h r klein \Leftrightarrow log !

- $\ln(\text{Wahrscheinlichkeit}) \Leftrightarrow \ln(w_1) = \ln\left(\frac{V_1}{V}\right)^N = N \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V}\right)$ [Gl.5.7.16.]

Andererseits können wir den Vorgang, dass sich die Teilchen in einem Teilvolumen ansammeln natürlich auch als thermodynamische Zustandsänderung (hier: Kompression) verstehen. Die Energie der Teilchen bleibt dabei konstant! Somit bleibt auch die innere Energie U und die Temperatur T konstant: \Leftrightarrow **Isotherme Kompression** $V \rightarrow V_1$

Mit Gl.5.7.7. können wir für diese isotherme Kompression eines idealen Gases die **Entropieänderung** berechnen:

- $\Delta S = \underbrace{nC_{mV} \cdot \ln\left(\frac{T}{T}\right)}_{=0} + nR_m \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V}\right)$

Wir ersetzen in dieser Gleichung noch die universelle Gaskonstante R_m durch $R_m = k \cdot N_A$. Dabei ist k die Boltzmannkonstante, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K. Aus der Stoffmenge n und der Avogadrokonstante N_A ergibt sich die Teilchenzahl $N = n \cdot N_A$ und wir erhalten schließlich

$$\Delta S = k \cdot N \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V}\right) \quad [\text{Gl.5.7.17.}]$$

- Durch Vergleich von Gl.5.7.16. mit Gl.5.7.17. erkennen wir den wichtigen, zuerst von Boltzmann gefundenen Zusammenhang zwischen **Entropie** und **Wahrscheinlichkeit**

$$\Delta S = k \cdot \ln(w) \quad (\text{Boltzmannsches Prinzip}) \quad [\text{Gl.5.7.18.}]$$

Entropie \sim **log(Wahrscheinlichkeit)**



Grab von L. Boltzmann auf dem Wiener Zentralfriedhof

Die Expansion eines Gases ins Vakuum (z.B. auf das doppelte Volumen) ist ein irreversibler Prozess. Bei einem solchen irreversiblen Prozess bewegt sich das System in einen Zustand mit mehr Realisierungsmöglichkeiten, größerer Unordnung und höherer Wahrscheinlichkeit. Die phänomenologische Thermodynamik beschreibt dies durch eine größere Entropie. Der umgekehrte Vorgang läuft nicht ab, das Gas sammelt sich nicht wieder von sich aus in einer Hälfte. Dies würde dem zweiten Hauptsatz widersprechen, die Entropie würde kleiner werden. Die statistische Interpretation besagt nun, dass dies zwar nicht prinzipiell unmöglich, aber doch sehr, sehr unwahrscheinlich ist!

Lediglich bei „**Mikrosystemen**“ könnten solche statistischen Fluktuationen beobachtbar werden, wie im nachfolgenden Beispiel gezeigt wird.

Beispiel: „Nano-“ Würfel mit **10 nm** Kantenlänge, Gasfüllung, $p = 10^5 \text{ Pa}$, $T = 300 \text{ K}$

➤ Wie ~~groß~~ klein ist Wahrscheinlichkeit, dass alle Atome in einer Hälfte sind ?

$$\frac{pV}{T} = nR_m \Rightarrow n = \frac{pV}{TR_m} = \frac{10^5 \text{ N} \cdot (10^{-8} \text{ m})^3}{\text{m}^2 \cdot 300 \text{ K} \cdot 8.31 \text{ J}} \approx 4 \cdot 10^{-23} \text{ mol}$$

$$N = n \cdot N_A = 4 \cdot 10^{-23} \text{ mol} \cdot 6 \cdot 10^{23} / \text{mol} \approx 24$$

⇒ „Nano-“ Würfel mit 10 nm Kantenlänge enthält ca. 24 Atome !

➤ Alle Atome in einer Hälfte ... $w = \left(\frac{1}{2}\right)^{24} \approx 6 \cdot 10^{-8}$

Wir beobachten den „Nano-“ Würfel mit einer automatischen „Kamera“, die die Position der Atome feststellen kann. Wenn wir „1 Bild/s“ aufnehmen, dann dauert es im statistischen Mittel ca.

$$\frac{1}{6 \cdot 10^{-8}} \text{ s} \approx 1,7 \cdot 10^7 \text{ s} \approx \frac{1}{2} \text{ Jahr}$$

bis einmal alle Atome in einer Hälfte zu finden sind!

Dann hat das System aber seine Entropie geändert, nach Gl.5.7.7.) um:

$$\Delta S = nR_m \cdot \ln\left(\frac{1}{2}\right) = 4 \cdot 10^{-23} \text{ mol} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot (-\ln 2) \approx -2,3 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

➤ Entropie wird also (von selbst !!!) um $2,3 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ kleiner,

obwohl der 2. HS eigentlich sagt: Entropie wird nie kleiner !

Allerdings ist diese Entropieverringerung wirklich sehr klein! Um die Größenordnung zu veranschaulichen: ΔS ist so groß, wie wenn bei $T = 300 \text{ K}$ die Wärme $\Delta Q = T \cdot \Delta S = -6,9 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ an die Umgebung abgegeben wird. Dies Wärmemenge entspricht wiederum ungefähr der Energie, die frei wird, wenn z.B. ein Mikrogramm aus der „Höhe“ von 0,7 Pikometern herunterfällt!

Wir sehen also ...

„Nichts ist unmöglich ...“

- Auch **irreversible Prozesse** könnten *theoretisch* einmal rückwärts ablaufen ...
- Die Wahrscheinlichkeit dafür ist allerdings

sehr, sehr klein . . .