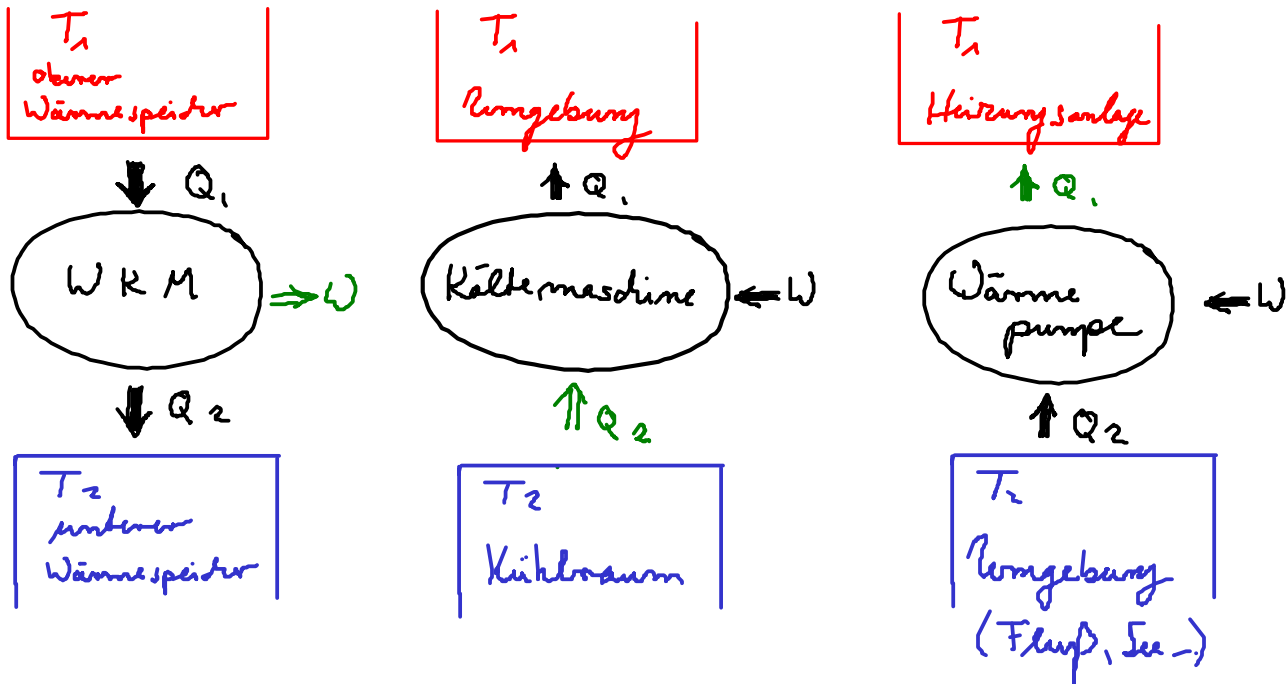


Kältemaschinen + Wärmepumpen

Carnot Prozess ist reversibel \Rightarrow links-/rechtsläufig möglich



Kältemaschine

1. HS: $\Delta Q_1 = \Delta Q_2 + \Delta W$

Leistungszahl: $\epsilon_{KM} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\Delta Q_2}{\Delta W} = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1 - \Delta Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{T_2}{\Delta T}$

$\epsilon_{KM} > 1$ (je größer ϵ desto effektiver arbeitet Kältemaschine)
(Praxis oft ≈ 5)

Bsp Kühlschranks $\left. \begin{array}{l} T_2: 4^\circ\text{C} = 277\text{K} \\ T_1: 20^\circ\text{C} = 293\text{K} \end{array} \right\} \rightarrow \epsilon_{KM} = 17,3$

Wärmepumpe: (als Heizung)

Leistungszahl: $\epsilon_{WP} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\Delta Q_1}{\Delta W} = \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_1 - \Delta Q_2} = \frac{T_1}{\Delta T} = \frac{1}{1 - T_2/T_1}$

$\epsilon_{WP} > 1$ (Effizienz nimmt mit T_2 (kalt) ab)

Bsp $\left. \begin{array}{l} T_1 = 293\text{K} \text{ (beheiztes Haus)} \\ T_2 = 277\text{K} \text{ (Grundwasser)} \end{array} \right\} \rightarrow \epsilon_{WP} = 18,3$

Erklärung des Entropiebegriffes

- Maß für Unordnung (mikroskopisch) in einem System
- statistische Wkt eines Systemzustandes
- großes $S \hat{=}$ geringe Wandelbarkeit

2. HS legt Richtung von Vorgängen fest

- Unordnung in einem abgeschlossenen System nimmt zu
 ΔS ist Maß für Irreversibilität

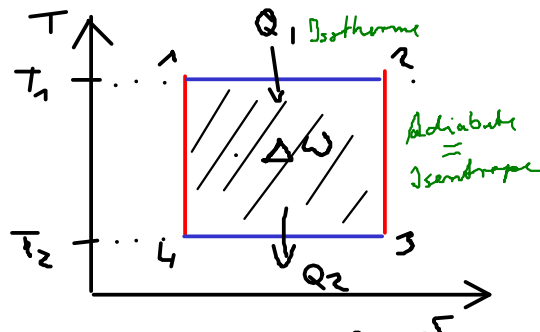
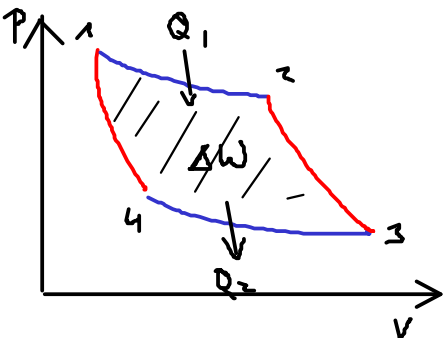
Entropie im Carnot - Prozess

1 → 2 isoth. Exp $\Delta S_{res_1} = -\frac{Q_1}{T_1}$, $\Delta S_{syst} = +\frac{Q_1}{T_1}$

2 → 3 adiab. Exp $\Delta Q = 0 \rightarrow \Delta S = 0$

3 → 4 isoth. Komp $\Delta S_{res_2} = \frac{Q_2}{T_2}$; $\Delta S_{syst} = -\frac{Q_2}{T_2}$; rev: $\frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$

4 → 1 adiab. Komp $\Delta Q = 0 \rightarrow \Delta S = 0$



////// $\hat{=}$

Diff an/abgefllossene Wärme

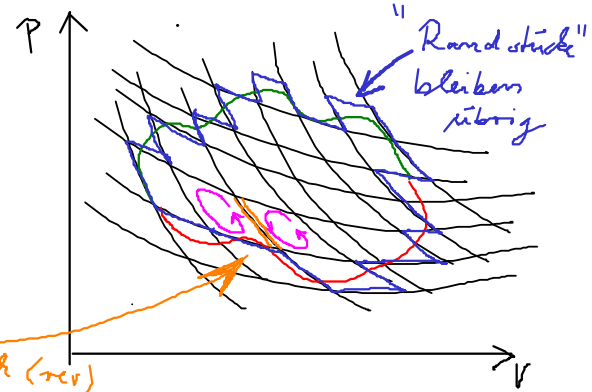
$\hat{=}$ Kreisprozessarbeit

$$\oint T dS = Q_{ges} + W_{ges}$$

ein beliebiger rev. Kreisprozess lässt sich mit beliebiger Genauigkeit durch eine Folge von Carnot Kreisprozessen approximieren

Für jeden dieser KP gilt:

$$\frac{\Delta Q_{\text{hin } i}}{T} + \frac{\Delta Q_{\text{rück } j}}{T} = 0$$



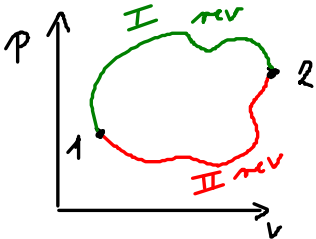
$$\sum_{\text{gesamt}} \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \sum_{\text{Umfang}} \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

infinite sum over Grenzfall $\Rightarrow \oint \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0 \rightarrow$ Zustandsfunktion

Kreisprozesse:

Clausius - Theorem $dS = \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ (reversibel =, irreversibel <)

Prinzipiell für \mathcal{D} : $\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0$



$$\Rightarrow \int_1^{II^2} \frac{dQ}{T} + \int_2^{I^1} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \int_1^{II^2} \frac{dQ}{T} = \int_1^{I^2} \frac{dQ}{T}$$

rev unabhängig, solange der Weg rev zurückgelegt werden kann.

$$\rightarrow \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = dS$$

Für reversible Prozesse gilt:

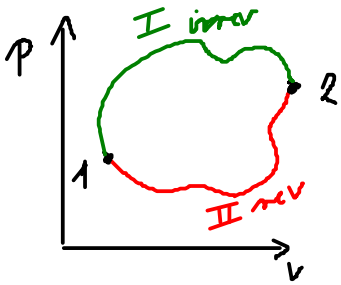
Entropie des Gesamtsystems (System + Umgebung) ändert sich nicht

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S_{\text{System}} + \Delta S_{\text{Umgebung}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{final}} - \Delta S_{\text{init.}} = 0$$

z.B. Systementropie nimmt um $\frac{dQ}{T}$ ab

\Rightarrow Umgebungsentropie nimmt um $\frac{dQ}{T}$ zu.

Für irreversible Prozesse gilt:



$$\oint_{\text{irr}} \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} < 0$$

\searrow
Clausius Theorem

$$\int_1^2 \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} < \int_1^2 dS = S_2 - S_1$$

im abgeschl. Gesamt-System
(Syst + Reservoir) gilt $dQ = 0$

$$\Rightarrow 0 = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} < S_2 - S_1$$

hier nimmt S_{gesamt} zu

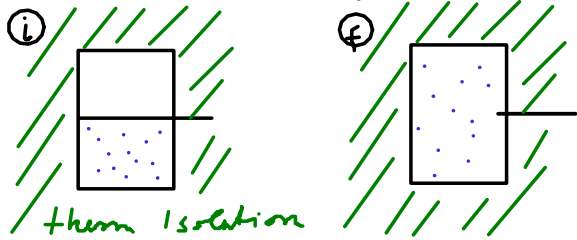
$$\Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S_{\text{final}} - \Delta S_{\text{init.}} > 0$$

also $S_2 - S_1 > 0$
für spontane irrrev. ZÄ in
abgeschl. Systemen

\rightarrow Entropie isolierter Systeme kann nur zunehmen

irreversible Prozesse

Bsp 1) Freie Expansion eines id gases



es wird keine Arbeit vom System geleistet
und keine Wärme mit Umgebung ausgetauscht
 $\rightarrow \Delta Q_{\text{umg}} = 0 \quad \Delta W = 0$

$$\begin{aligned} \Delta H &\rightarrow dH = 0 \\ n_i &= n_f \rightarrow \\ T_i &= T_f \text{ (id gas)} \end{aligned}$$

\Rightarrow Umgebung ändert sich nicht

Entropie des Systems?

Prozess ist unversibel

\rightarrow für Rechnung müssen wir einen reversiblen Ersatzprozess wählen:
hier isotherme Expansion (da ja $T_i = T_f$)

dQ wird bei isothermen Expansionen reversibel gestellt \rightarrow Übergang zwischen 2 Zuständen i und f

$$\Rightarrow dH = 0$$

$$\Rightarrow dQ_{\text{sys}} = -dW = p dV$$

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{p dV}{T}$$

\uparrow
für isotherme Expansion id gas

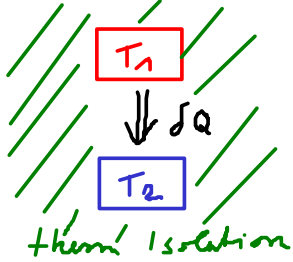
$$\Rightarrow S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$

\uparrow
da $V_f > V_i$

\Rightarrow größeres zugängliches Volumen erhöht Entropie
"freiwillige" spontane Kompression ($V_f \rightarrow V_i$) findet nicht statt

irreversible Prozesse

Bsp2) Irrev. Wärmetransfer (freiwillige U&Bbildung)



$$T_1 > T_2$$

wie groß ist ΔS bei kurzem therm. Kontakt?

$$S_2 - S_1 = \frac{\delta Q}{T_2} - \frac{\delta Q}{T_1} = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

↓
von T_2 aufgenommen ↓
von T_1 abgegeben

Entropie nimmt zu, wenn δQ vom warmen zum kalten Reservoir fließt!

Entropie des kalten Reservoirs nimmt zu bei Wärmeaufnahme
Entropie des warmen Reservoirs nimmt ab bei Wärmeabgabe

Allgemein für irrev. Vorgänge

- verlaufen spontan *nur in eine Richtung*
- bestimmter Teil der Energie wird *entwertet* (vergeudet) und steht nicht mehr zum Verrichten von Arbeit zur Verfügung
(→ Zustand größerer Unordnung z.B. durch Reibungswärme)
- dauerhafte ZÄ → ohne E-Zufuhr nicht umkehrbar
- Ablauf erfolgt *nicht im GG* mit Umgebung

Temperaturabhängigkeit der Entropie:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \xrightarrow{\text{Integration}} \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{c_p(T)}{T} dT$$

$$dQ_{rev} = c_p(T) dT$$

bei $p = \text{const.}$
rev. Prozess

⇒ wenn $c_p(T)$ bekannt ist, lässt sich S bei gewünschter Temp. berechnen

bei Phasenübergängen:

phase transition
↓
 $T = \text{const} = T_{pt}$
 $p = \text{const}$

$$\Delta Q_{pt} = \Delta H_{pt}$$

$$S_T - S_0 = \underbrace{\int_0^{T_{\text{Schmelz}}} \frac{c_p(f)}{T} dT}_{\text{fest phase}} + \underbrace{\frac{\Delta H_{f \rightarrow fl}}{T_{\text{Schmelz}}}}_{\text{Schmelz entropie}} + \underbrace{\int_{T_{\text{Schmelz}}}^{T_{\text{Siede}}} \frac{c_p(fl)}{T} dT}_{\text{flüssig phase}} + \underbrace{\frac{\Delta H_{fl \rightarrow g}}{T_{\text{Siede}}}}_{\text{Siede entropie}} + \underbrace{\int_{T_{\text{Siede}}}^T \frac{c_p(g)}{T} dT}_{\text{gasphase}}$$

Bsp SO_2

$$T_{\text{Schmelz}} = 198 \text{ K}$$

$$\Delta H_{f \rightarrow fl} = 7402 \text{ J/mol}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\Delta H_{fl \rightarrow g} = 24,937 \text{ J/mol}$$

T [K]	Berechnungsmethode	ΔS_m° [J/Kmol]
0-15	Debye Fest. $c_p = c T^3$	1,26
15-198	graphisch, fest	84,18
198,64	$\frac{\Delta H_{f \rightarrow fl}}{T_{\text{Schmelz}}}$	37,45
198,64-298,08	graphisch, flüssig	24,94
298,08	$\frac{\Delta H_{fl \rightarrow g}}{T_{\text{Siede}}}$	94,78
298,08-298,1	c_p^{gas}	5,23
		247,85

$$\Rightarrow S_m^\circ(298,15 \text{ K}) = S_m(0) + 247,85 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Beispiel: Kristallisation von unterkühltem Wasser

Eis hat höhere Ordnung s.
grad als flüssiges Wasser

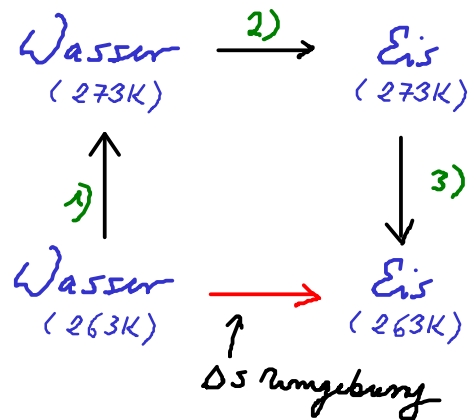
Entropie nimmt bei Kristallisation ab! aber Prozess läuft spontan ab!

→ Betrachte Gesamtsystem!

1 mol H₂O bei -10°C

reversibler Ersatzprozess bei GG Temp 0°C:

- 1) Erwärmen von H₂O
- 2) Erstarren
- 3) Abkühlen von Eis



$$\Delta S_{\text{system}} = \int_{263}^{273} \frac{c_p^{\text{fl}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{fl} \rightarrow \text{fest}}^{273}}{273\text{K}} + \int_{273}^{263} \frac{c_p^{\text{fest}}}{T} dT$$

$$= \int_{263}^{273} \frac{c_p^{\text{fl}} - c_p^{\text{fest}}}{T} dT - \frac{\Delta H_{\text{fest} \rightarrow \text{fl}}^{273}}{273\text{K}}$$

$$= (c_p^{\text{fl}} - c_p^{\text{fest}}) \cdot \ln\left(\frac{273}{263}\right) - \frac{\Delta H_{\text{fest} \rightarrow \text{fl}}^{273}}{273\text{K}} = -20.5 \text{ J/K}$$

für H₂O:

$$c_p^{\text{fl}} = 75.3 \text{ J/K}$$

$$c_p^{\text{fest}} = 35. \text{ J/K}$$

$$\Delta H_{\text{fest} \rightarrow \text{fl}}^{273} = 6.0 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{\text{Umgebung}} = \frac{\Delta H_{\text{fest} \rightarrow \text{fl}}^{263}}{263\text{K}} = \frac{\Delta H_{\text{fest} \rightarrow \text{fl}}^{273} + (263 - 273)\text{K} \cdot (c_p^{\text{fl}} - c_p^{\text{fest}})}{263\text{K}}$$

Kirchhoff:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta T \cdot \Delta c_p$$

$$= \frac{5.6 \text{ kJ}}{263\text{K}} = +21.3 \text{ J/K}$$

⇒ Entropie des Gesamtsystems nimmt zu (um 0.8 J/K)

⇒ der Prozess läuft freiwillig ab.

Jede Ordnungszunahme eines Systems wird mit größerer Entropiezunahme der Umgebung bezahlt