

22. Entropie; Zweiter Hauptsatz der Wärmelehre

Nicht alle Prozesse, die dem Energiesatz genügen, finden auch wirklich statt!

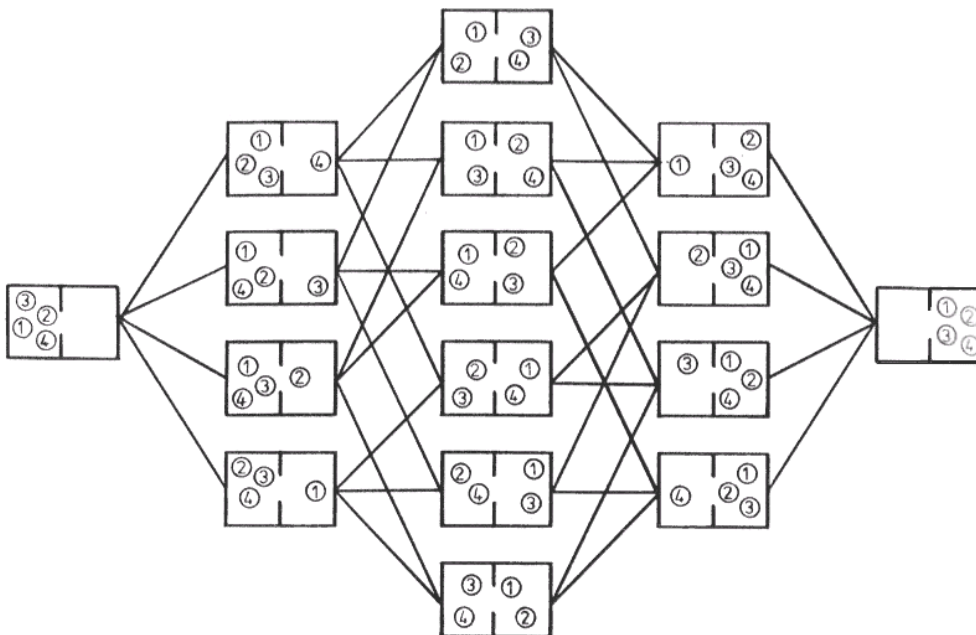
Beispiel:

Um alle Energieprobleme zu lösen, brauchte man keine Energie aus dem Nichts zu schaffen. Es würde genügen, wenn man sie unbegrenzt durch Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Energie gewinnen könnte. Dem sind jedoch Grenzen gesetzt, wie das vorige Kapitel zeigte (Wirkungsgrade).

22.1. Statistische Deutung der Entropie

- gegeben: Volumen mit 4 Gasteilchen
- Wir beobachten, ob sich die Teilchen in der linken oder rechten Hälfte des Volumens befinden.

Analyse des (Mikro-)Zustände des Systems:



([2], S. 224)

Mögliche (Makro-)Zustände sind:

4/0 3/1 2/2 1/3 0/4

Die relative Häufigkeit bzw. die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des jeweiligen Makrozustands ist:

| | | | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $\frac{1}{16}$ | $\frac{4}{16}$ | $\frac{6}{16}$ | $\frac{4}{16}$ | $\frac{1}{16}$ |
| 6% | 25% | 38% | 25% | 6% |

- Ein bestimmter Makrozustand (den wir makroskopisch sehen; wir können ja die individuellen Gasteilchen in der Regel nicht unterscheiden!) wird durch verschiedene Mikrozustände realisiert. Die Anzahl der gleichwertigen Mikrozustände bestimmt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Makrozustands.

- Wenn P die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines (Makro-)Zustandes ist, erhalten wir mit

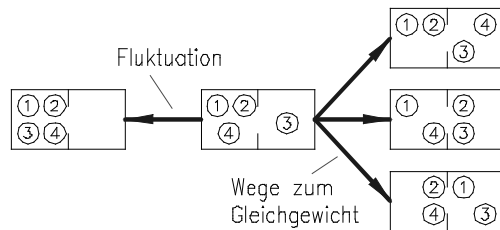
$$S = k_B \cdot \ln P \tag{1}$$

die **Entropie** S dieses Zustandes.

- Wenn sich ein System in einem weniger wahrscheinlichen Zustand befindet, strebt es danach, einen Zustand größerer Wahrscheinlichkeit einzunehmen. In der obigen Abbildung wird das dadurch deutlich, dass es stets mehr mögliche Wege zum wahrscheinlicheren als zum weniger wahrscheinlichen Makrozustand gibt.

Im Sinne einer Fluktuation kann aber auch **kurzzeitig** ein weniger wahrscheinlicher Zustand eingenommen werden:

⇒ Die Entropie eines Systems kann, abgesehen von geringen Fluktuationen, nie abnehmen.



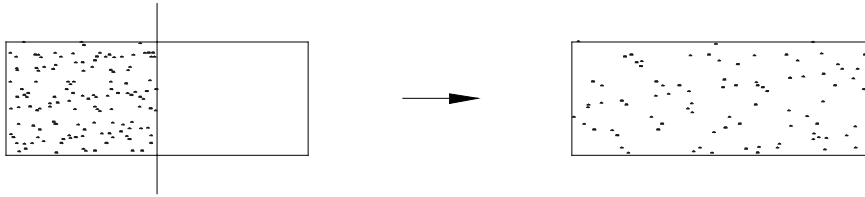
!

- Bei Systemen „normaler Größe“ sind die Schwankungserscheinungen sehr gering:

!

| Zahl der Teilchen | Zahl der Mikrozustände | Wahrscheinlichkeit für „Grenzzustand“ |
|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 4 | $2^4 = 16$ | $\frac{1}{16} \approx 0,060$ (6 %) |
| 10 | $2^{10} = 1024$ | $\frac{1}{1024} \approx 0,001$ (1 ‰) |
| 20 | $2^{20} \approx 1 \cdot 10^6$ | $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ |
| 100 | $2^{100} \approx 1 \cdot 10^{30}$ (!) | $\approx 1 \cdot 10^{-30}$ (!) |
| N | 2^N | $= 2^{-N}$ |

- Wir betrachten die Entropiezunahme beim Übergang von einem Grenzzustand in den (im Rahmen der Fluktuation) gleichverteilten Zustand (für $N \gg 100$):



Wahrscheinlichkeit P:

$$P = 2^{-N}$$

$$P \approx 1$$

Entropie S:

$$S = k_B \cdot \ln P$$

$$S = k_B \cdot \ln P$$

$$S = k_B \cdot \ln 2^{-N}$$

$$S = k_B \cdot \ln 1$$

$$S = -k_B N \cdot \ln 2$$

$$S = 0$$

Die Entropieänderung bei diesem Übergang beträgt also¹:

$$\Delta S = k_B N \cdot \ln 2 \tag{2}$$

- „Ein System versucht stets, zu Zuständen höherer Wahrscheinlichkeit überzugehen.“ !
- „Ein System versucht, den Zustand maximaler Entropie einzunehmen.“ !

Dies sind zwei völlig **gleichwertige** Formulierungen!

22.2. Entropie und Wärmeenergie

- Die klassische Definition der Entropie sagt:

Wenn man bei einer bestimmten Temperatur T einem System die Wärmemenge ΔQ **reversibel** zu- oder abführt, ändert sich die Entropie des Systems wie folgt: !

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} \tag{3}$$

- Jedem Zustand eines Systems, der durch $\{p, V, T\}$ charakterisiert ist, kann eindeutig ein ganz bestimmter Wert der Entropie zugeordnet werden: !

$$S = S(p, V, T) \tag{4}$$

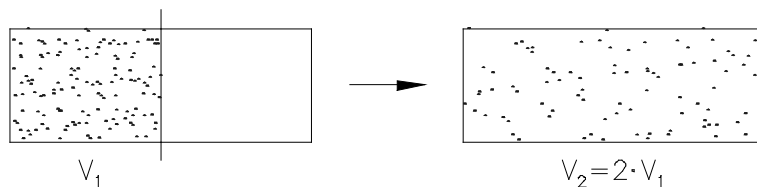
¹ Dieses Ergebnis brauchen wir später noch!

- Die Entropie beschreibt die Irreversibilität eines Prozesses. In jedem irreversiblen Prozess wird Entropie erzeugt, nur bei reversiblen Prozessen nicht: !

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_{\text{erzeugt}}^{\text{irrev}} &> 0 \\ \Delta S_{\text{erzeugt}}^{\text{rev}} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

(Gl. (3) widerspricht dem nicht. Dort handelt es sich um die **transportierte** Entropie.)

- Verständnismäßig erscheint die Entropie vielen Leuten schwer, vielleicht, weil sie etwas über die Irreversibilität aussagt, aber sich die Definitionsgleichung (3) auf reversible Prozesse bezieht. Ist die statistische Deutung einsichtiger!?
- Wir zeigen an einem Beispiel die Äquivalenz von statistischer Deutung (vgl. <22.1.>) und klassischer („Wärme“-) Definition der Entropie:



Der Übergang muss reversibel erfolgen, damit Gl. (3) entsprochen wird \Rightarrow sehr langsam zurückweichender Kolben

Das sich ausdehnende Gas leistet Arbeit:

$$dW = p \cdot dV \quad (6)$$

Dies würde eigentlich zu Abkühlung führen, aber durch die reversible Prozessführung wird derselbe Energiebetrag gleich wieder als Wärme zugeführt:

$$\begin{aligned} dW = dQ = p \cdot dV & \quad \text{mit } p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T \quad \text{lt. Gl. (20 - 7)} \\ \Rightarrow dQ = \frac{\nu \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV & \quad | : T \end{aligned}$$

$$\frac{dQ}{T} = dS = \nu \cdot R \cdot \frac{dV}{V}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{V_1}^{V_2} dS = \nu \cdot R \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= \nu \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{mit } V_2 = 2V_1 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \begin{aligned} \Delta S &= v \cdot R \cdot \ln 2 \\ \Delta S &= k_B N \cdot \ln 2 \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{\\\\\\\\} \\ \text{\\\\\\\\} \\ \text{\\\\\\\\} \end{array} R = N_L \cdot k_B; v = \frac{N}{N_L} \quad (7)$$

Also sind Gl. (7) und Gl. (2) identisch, q.e.d.!

22.3. Der Zweite Hauptsatz der Wärmelehre

- ... ist ebenso wie der Erste Hauptsatz letztlich eine Erfahrungstatsache. Er sagt etwas aus über die **Richtung von Prozessen**.
- Es existieren verschiedene Formulierungen:

Wärme fließt von selbst immer vom wärmeren zum kälteren Körper. !

oder etwas genauer:

Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die (während eines Durchlaufs) Energie als mechanische Arbeit abgibt und dafür Wärme aus nur **einem** Wärmespeicher aufnimmt. !

(Diese Formulierung beschreibt die Unmöglichkeit eines sog. Perpetuum Mobile 2. Art, d.h. die Unmöglichkeit der vollständigen Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Energie.)

oder:

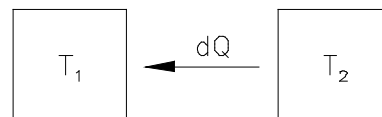
Die Entropie ist eine Zustandsgröße. (Diese Aussage ist identisch mit Gl. (4).) !

oder:

Bei irreversiblen Zustandsänderungen im abgeschlossenen System gilt stets: !

$$\Delta S_{\text{erzeugt}}^{\text{irrev}} > 0 \quad (5)$$

- **Beispiel:**
Wärmeaustausch zwischen zwei Körpern
Bedingung: $T_2 > T_1$



$$dS_2 = -\frac{dQ}{T_2}$$

$$dS_1 = +\frac{dQ}{T_1}$$

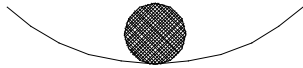
$$\Rightarrow dS_{\text{ges}} = dS_1 + dS_2 = dQ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Innerhalb des Gesamtsystems, das beide Körper enthält, nimmt S zu! ■

22.4. Das thermodynamische Gleichgewicht

- Ein **Gleichgewicht** liegt vor, wenn ein System sich zeitlich nicht ändert,¹ obwohl es durch kein äußeres Hemmnis daran gehindert wird. !

- mechanisches System:
Gleichgewicht wird beschrieben über potentielle Energie (E_{pot}) !



stabiles Gleichgewicht: $E_{\text{pot}} = \text{Minimum}$

Eine gewaltsame Verschiebung ruft eine rücktreibende Kraft hervor.

- In der Thermodynamik existieren verschiedene Größen, die (analog der potentiellen Energie E_{pot}) das Gleichgewicht charakterisieren. Welche Größe jeweils zweckmäßig ist, hängt von den physikalischen Bedingungen ab: !

- adiabatisch - isochores System, also weder Wärme- noch Arbeitsaustausch zugelassen

$$\Delta Q = 0, \Delta W = 0$$

$$\Rightarrow S \rightarrow \text{Maximum bzw. } U \rightarrow \text{Minimum}$$

- isotherm - isochor, also Wärmeaustausch zugelassen:

$$\Delta Q \neq 0, \Delta W = 0$$

$$\Rightarrow F \equiv U - TS \rightarrow \text{Minimum}$$

F ... **freie Energie** (HELMHOLTZ-Potential)

Illustration: Gas im Schwerfeld (vgl. <13.>, <20.5.>) ■

Es gibt zwei Grenzfälle:

- a) Gasdichte unabhängig von der Höhe $\rightarrow S = \text{Maximum}$
- b) alle Gasteilchen befinden sich „am Boden“ $\rightarrow U = \text{Minimum}$

Für alle Zwischenzustände liegt ein „Wettstreit zwischen U und S “ vor, der dem Minimum von F entspricht.

- isotherm - isobar, also Wärmeaustausch und Volumenänderung zugelassen:

$$\Delta Q \neq 0, \Delta W \neq 0$$

$$\Rightarrow G \equiv U - TS + pV \rightarrow \text{Minimum}$$

G ... **freie Enthalpie** (GIBBSSches-Potential)

¹ System ändert sich zeitlich nicht, „obwohl es das könnte“!

- adiabatisch - isobar, also kein Wärmeaustausch, jedoch Volumenänderung:

$$\Delta Q = 0, \Delta W \neq 0$$

$$\Rightarrow H \equiv U + pV \quad \rightarrow \text{Minimum}$$

H ... *Enthalpie*