

„Höhere Thermodynamik“

Prof. Dr.-Ing. habil. Egon Hassel

Universität Rostock

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik

WS 2011/12



**Universität Rostock
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik
Prof. Dr.-Ing. Egon Hassel**

Inhalt

1. Einleitung/Abgrenzung
2. Grundbegriffe
3. Erster Hauptsatz
4. **Zweiter Hauptsatz**
5. Exergie
6. Zustandsgleichungen realer Gase
7. Gemische
8. Verbrennung
9. Wärmeübertrager
10. Energieumwandlung Wärme-Arbeit



Kapitel 4: Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik



Der Thermodynamische Prozeß

Vorbemerkungen zum 2. HS:

Prozess und Zustandsänderung



Der Thermodynamische Prozeß

Prozess und Zustandsänderung:

Es wurde schon über Prozess, Zustandsänderung (ZÄ),
Nichtgleichgewichtszustände, nicht statische ZÄ, quasistatische ZÄ
und natürliche Prozesse gesprochen.

Ebenso über reversible und irreversible Prozesse.



Der Thermodynamische Prozeß

Prozess und Zustandsänderung:

Erfahrungstatsache: Man beobachtet in Natur und Technik, daß Prozesse nur in „eine Richtung“ ablaufen, aber nie umgekehrt. Beispiel: Heiße Flüssigkeit kühlt sich in der kälteren Umgebung „von selbst“ ab. Nie wurde der umgekehrte Vorgang beobachtet.

Kann man den Ausgangszustand wieder herstellen? Ja, aber nur wenn man Änderungen in der Umgebung hinterläßt.



Der Thermodynamische Prozeß

Prozess und Zustandsänderung:

Man definiert: Kann ein System, in dem ein Prozeß abgelaufen ist, wieder in seinen Anfangszustand gebracht werden, ohne daß irgendwelche Änderungen in der Umgebung zurückbleiben, so heißt der Prozeß **reversibel** oder **umkehrbar**. Ist der Anfangszustand des Systems ohne Änderung in der Umgebung nicht wiederherstellbar, so nennt man den Prozeß **irreversibel** oder **nicht umkehrbar**. *)

*) nach Baehr



Der Thermodynamische Prozeß

Prozess und Zustandsänderung:

So oder so ähnlich wird die Definition in vielen Lehrbüchern genannt. Mit der Umgebung betrachtet man eigentlich zwei Systeme, das eigentliche als System bezeichnete und das System mit Umgebung. Es genügt, ein System zu betrachten.



Der Thermodynamische Prozeß

Prozess und Zustandsänderung:

Alternative Formulierung.

Wird in einem abgeschlossenen System eine Zustandsänderung und auch die Rückkehr des Systems in den Ausgangszustand beobachtet, dann ist die Zustandsänderung **reversibel**.

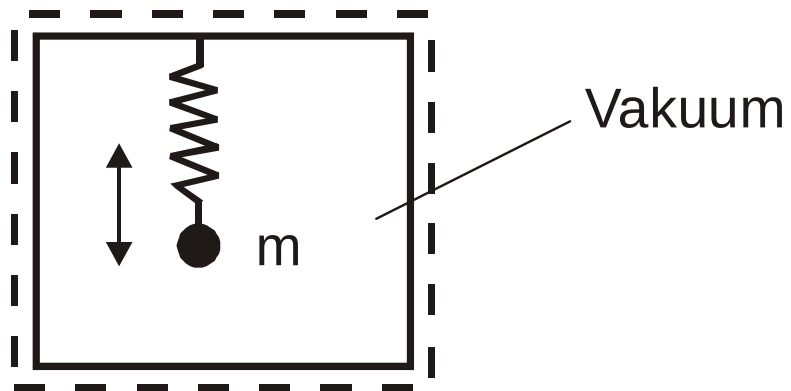
Andernfalls heißt sie **irreversibel**.



Der Thermodynamische Prozeß

Prozess und Zustandsänderung:

Beispiel (von Reibung abgesehen):

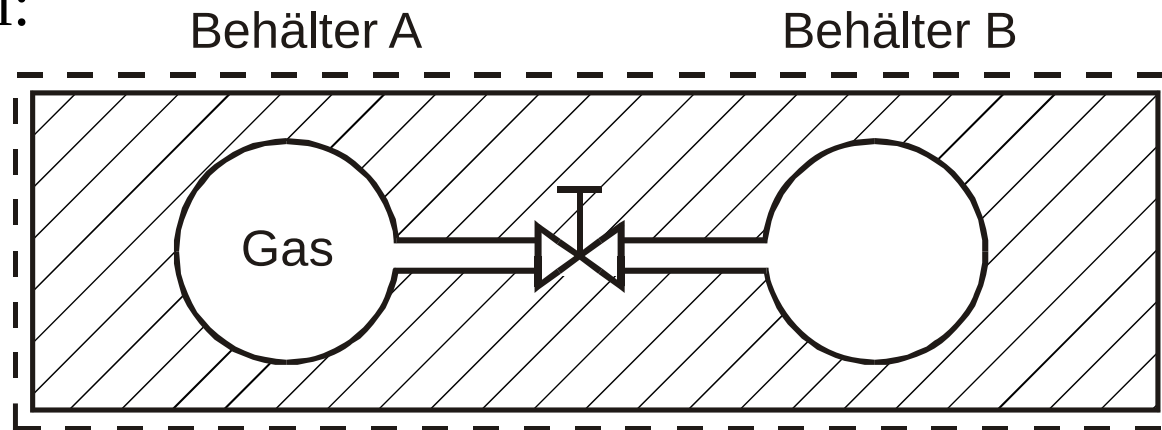


Masse an Feder würde ewig schwingen, wenn keine Reibungsverluste aufträten.

Der Thermodynamische Prozeß

Prozess und Zustandsänderung:

Beispiel:

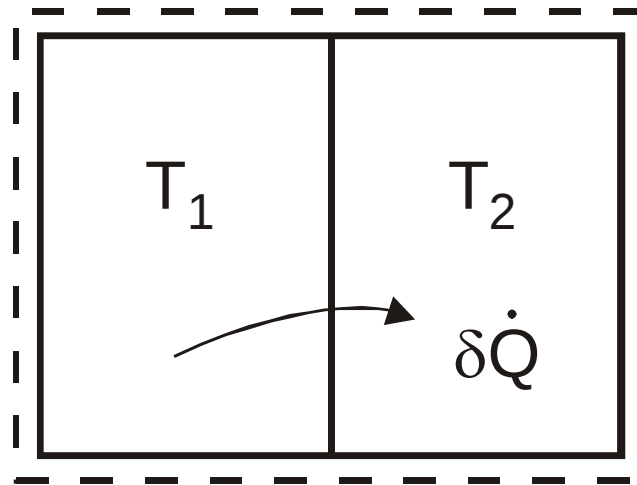


Überströmen des Gases
in Behälter B

Der Thermodynamische Prozeß

Prozess und Zustandsänderung:

Beispiel:



$T_2 > T_1$ irreversibel

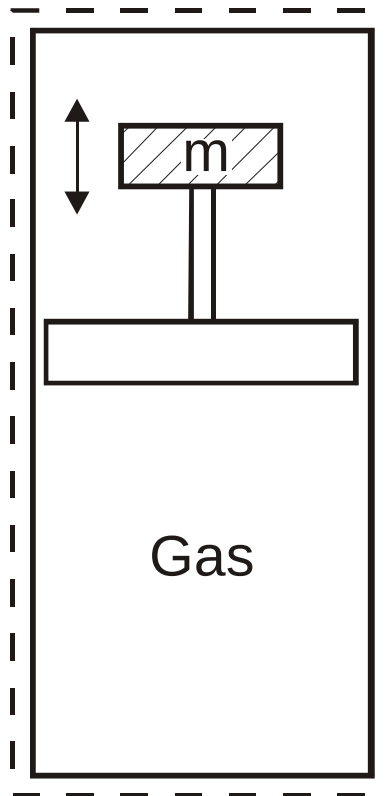
Temperatur-
ausgleich



Der Thermodynamische Prozeß

Prozess und Zustandsänderung:

Beispiel:

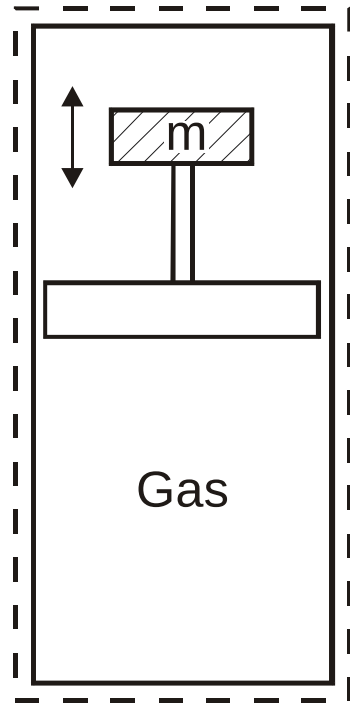


Gasfeder

Wenn sowohl äußere Reibung als auch innere Reibung im Gas vernachlässigt wird, dann schwingt die Masse "ewig".

Der Thermodynamische Prozeß

Prozess und Zustandsänderung: Beispiel:



Gasfeder

Wenn sowohl äußere Reibung als auch innere Reibung im Gas vernachlässigt wird, dann schwingt die Masse "ewig".

Die innere Gas-Reibung ist dann vernachlässigbar, wenn die Schwingung genügend langsam abläuft, damit im Gas zu jedem Zeitpunkt ein Gleichgewichtszustand herrscht.

⇒ Ein reversibler Prozeß besteht aus einer Folge von Gleichgewichtszuständen.



Der Thermodynamische Prozeß

Prozess und Zustandsänderung:

Reversible Prozesse verlangen also **reibungsfree und quasistatische Zustandsänderungen**.

Reversible Prozesse kommen in Natur und Technik nicht vor. Sie sind aber Grenzfälle oder gedachte Grenzfälle, worunter wir verstehen wollen, daß diese **Grenzfälle** mit entsprechend hohem Aufwand beliebig nahe realisiert werden könnten.



Der Thermodynamische Prozeß

Prozess und Zustandsänderung:

Grenzfall bedeutet auch, daß die Naturgesetze, hier der erste und zweite Hauptsatz, das Überschreiten der Grenze, die durch diese Grenzfälle gesetzt ist, verbietet. Es sind Ideal-Fälle. Daher ist es sinnvoll, technische Prozesse und Apparate mit diesen Ideal-Fällen zu vergleichen, um eine Aussage über die Prozeßgröße der realen Prozesse zu erhalten.

Es ist sinnlos, technisch reale Prozesse mit prinzipiell unmöglichen 100 %-Prozessen zu vergleichen. Es macht nur Sinn, sie mit den von den Naturgesetzen theoretisch maximal erlaubten zu vergleichen.



Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik in verbaler Formulierung



Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik in verbaler Formulierung

- Alle natürlichen Prozesse sind irreversibel
- Reversible Prozesse sind nur idealisierte Grenzfälle irreversibler Prozesse.



2. HS in verbaler Formulierung

Der 2. HS beruht auf Erfahrungen:

Der 2. HS stellt einen bedeutenden Unterschied zwischen Thermodynamik einerseits und Mechanik und Elektrotechnik andererseits dar, weil der 2. HS Prozessen eine Zeitrichtung gibt.

Prozesse verlaufen nur in eine Richtung, nicht umgekehrt, während mechanische Prozesse i. p. „Zeit-Umkehr invariant“ sind.

Wir werden später sehen, daß dies mit mathematischer Wahrscheinlichkeit bei großen Zahlen zusammenhängt.



2. HS in verbaler Formulierung

Folgerungen:

- Bei einem reversiblen Prozess ist die ZÄ quasistatisch, führt also nur über Gleichgewichtszustände
- Irreversible Prozesse können in zwei Klassen eingeteilt werden
 - 1) Ausgleichsvorgänge
 - 2) Dissipative Prozesse.



2. HS in verbaler Formulierung

- Bei den Ausgleichsvorgängen treten immer Druck, Temperatur, Dichte und/oder (Stoff-) Konzentrationsunterschiede endlicher Größe auf.
- Die ZÄ sind nicht statisch und führen über Nichtgleichgewichtszustände



2. HS in verbaler Formulierung

Bei den dissipativen Prozessen, also bei reibungsbehaftete Prozessen, kann man jedoch oft quasistatische ZÄ annehmen.

Hier kann die Abweichung vom Gleichgewicht so klein sein, dass Gleichgewicht angenommen werden kann

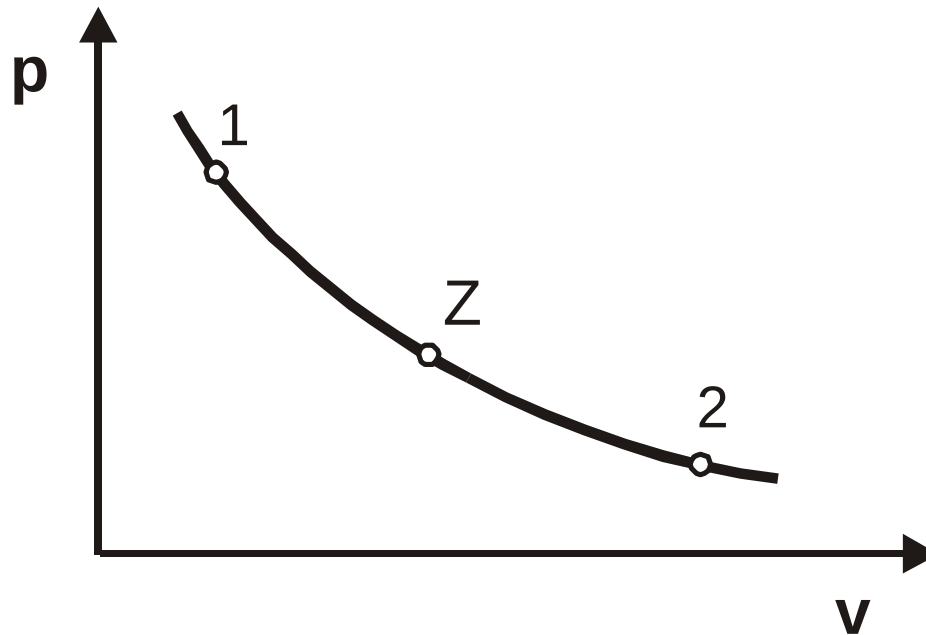
Dies bringt Vorteile bei der Prozessuntersuchung.

Man kann dann mittels der Thermodynamik nicht nur Aussagen zu Anfangs- und Endzustand machen, sondern auch Aussagen zum Prozessablauf, der ja durch thermodynamisch beschreibbare Gleichgewichtszustände führt.



2. HS in verbaler Formulierung

Man kann in diesem Fall eine kontinuierliche Kurve für die ZÄ verwenden weil jeder Zwischenzustand im Gleichgewicht existiert.



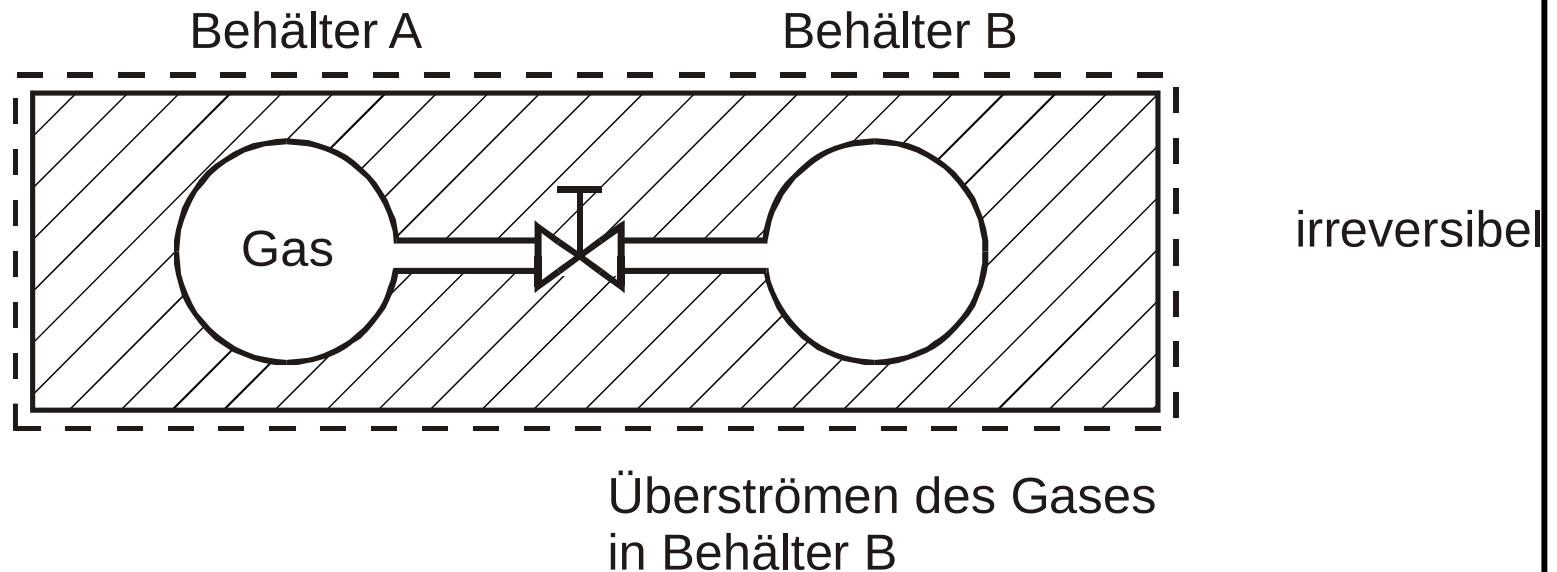
2. HS in verbaler Formulierung

- Max Planck (1897)
„Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmestroms.“
- zweite Hauptsatz konstatiert eine Unsymmetrie in der Richtung von Energieumwandlungen
- Planck: „Die Wärmeerzeugung durch Reibung ist irreversibel.“



Entropie

Statistische Deutung des adiabaten Druckausgleichs:



Warum strömt das Gas von Behälter A in Behälter B, und warum ist im Gleichgewicht der Druck in beiden Behältern gleich und bleibt auch gleich, im Gleichgewicht?

Entropie

Um die Entropie zu verstehen,

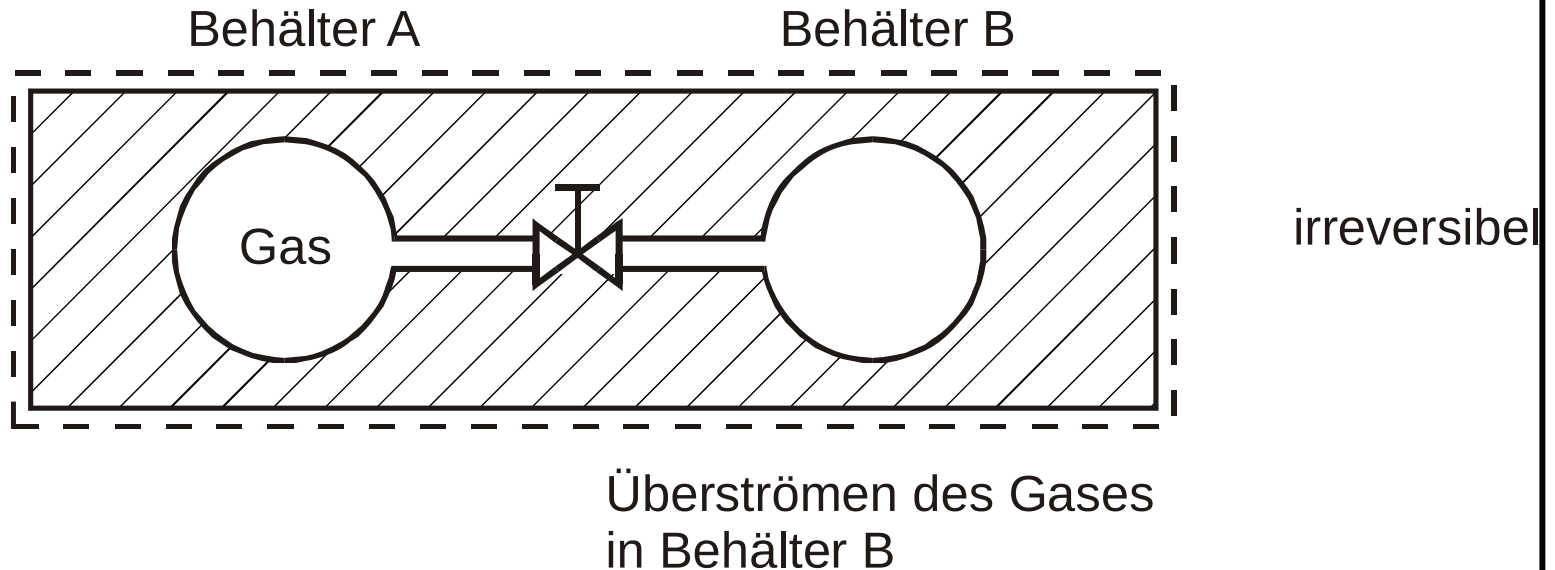
Machen wir einen Exkurs in die Statistische Thermodynamik.

In der Klassischen Technischen Thermodynamik, wird die Entropie über die Gibbs-Relation, die später kommt, einfach definiert.



Entropie

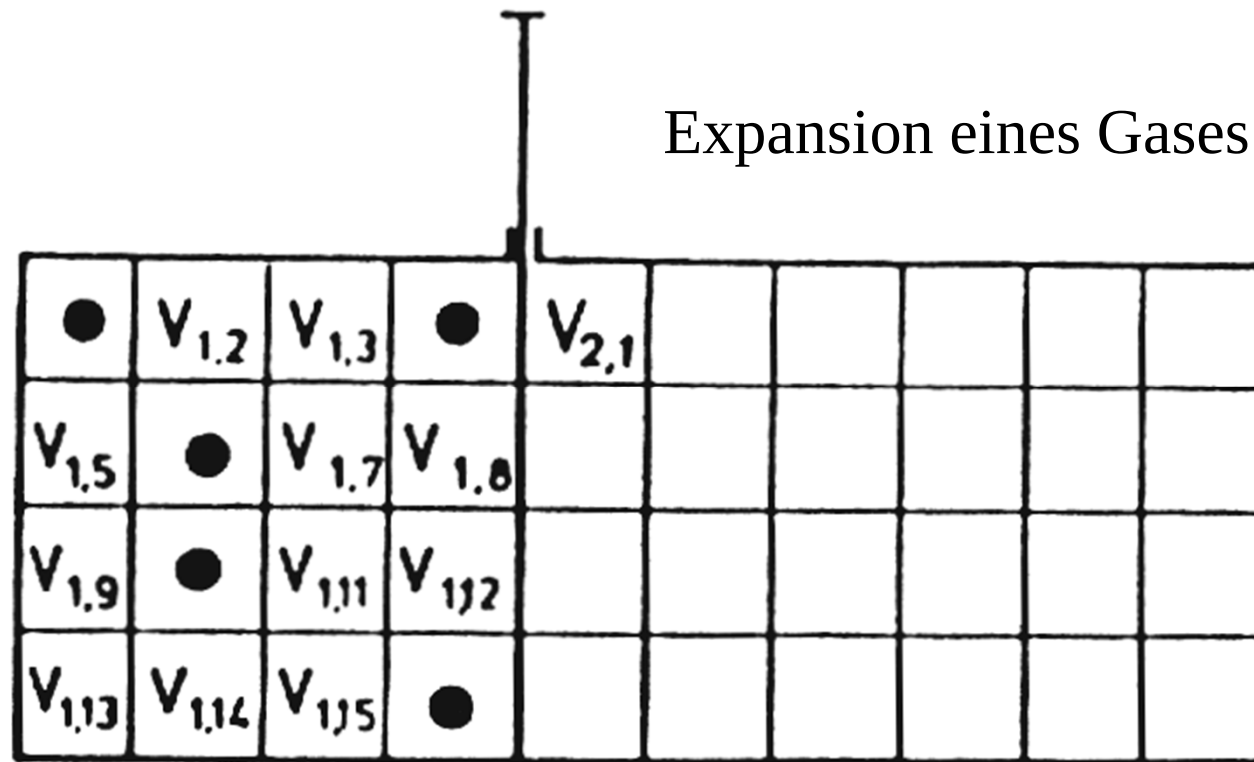
Statistische Deutung des adiabaten Druckausgleichs:



Warum strömt das Gas von Behälter A in Behälter B, und warum ist im Gleichgewicht der Druck in beiden Behältern gleich und bleibt auch gleich, im Gleichgewicht?

Entropie

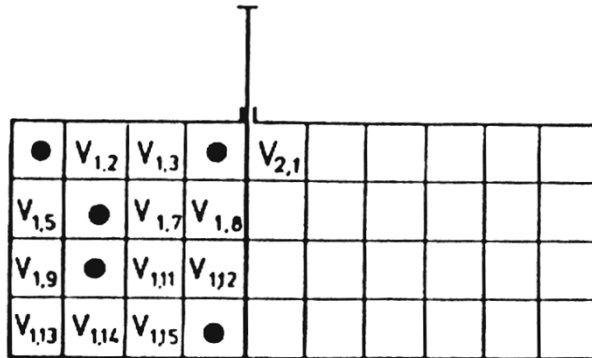
Statistische Deutung des adiabaten Druckausgleichs:



Knoche/Bosnjakovic

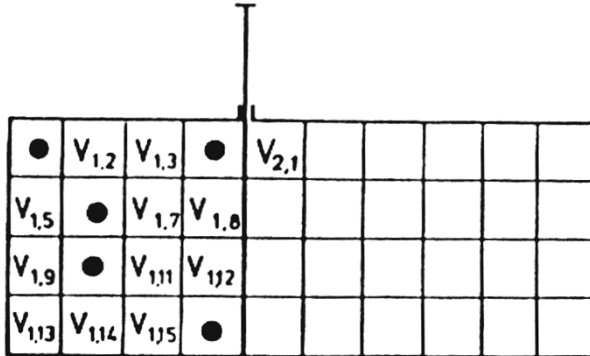


Entropie



Betrachte obiges Bild. Modell eines idealen Gases in einem Volumen. Adiabat. Unterteile großes Volumen in zwei Teile, linkes mit 4 x 4 Kästchen, rechts mit 6 x 4 Kästchen. Wir verteilen 5 Kügelchen zufällig (= willkürlich) auf die Kästchen im linken Teil. Kügelchen = Gasmoleküle. Modell: Ideales Gas frei im linken Raum verteilt. Danach zieht man die Trennwand weg und verteilt die 5 Kugeln zufällig im Gesamtvolumen

Entropie



●	$V_{1,2}$	$V_{1,3}$	●	$V_{2,1}$					
$V_{1,5}$	●	$V_{1,7}$	$V_{1,8}$						
$V_{1,9}$	●	$V_{1,11}$	$V_{1,12}$						
$V_{1,13}$	$V_{1,14}$	$V_{1,15}$	●						

Statistik: $V_{\text{ges}} = V_1 + V_2$

$g_1 = \text{Teilvolumen in } V_1 = 4 \cdot 4 = 16$

$g_2 = \text{Teilvolumen in } V_2 = 6 \cdot 4 = 24$

$N = \text{Gesamtteilchen}$, $N_1 = \text{Teilchen in } V_1$, $N_2 = \text{Teilchen in } V_2$

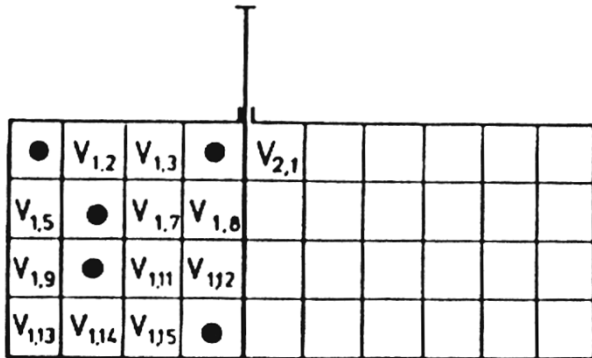
Zahl der verschiedenen möglichen Zustände in V_1 , wenn dort N_1 Teilchen sind, ist (aus Statistik):

$$G_1 = \binom{g_1}{N_1} = \frac{g_1!}{N_1!(g_1 - N_1)!}$$

! = Fakultät



Entropie



●	$V_{1,2}$	$V_{1,3}$	●	$V_{2,1}$					
$V_{1,5}$	●	$V_{1,7}$	$V_{1,8}$						
$V_{1,9}$	●	$V_{1,11}$	$V_{1,12}$						
$V_{1,13}$	$V_{1,14}$	$V_{1,15}$	●						

$$G_1 = \binom{g_1}{N_1} = \frac{g_1!}{N_1!(g_1 - N_1)!}$$

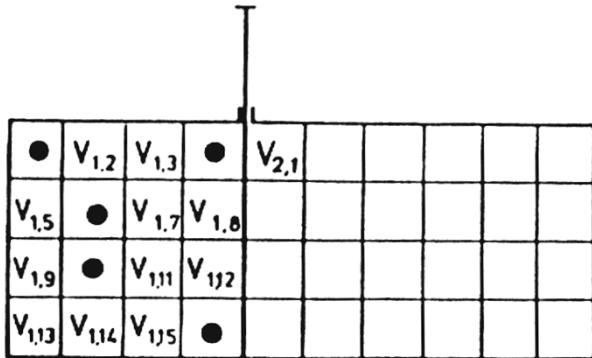
Eine Kugel in 16 Feldern zu verteilen: 16 Möglichkeiten, die zweite Kugel zu verteilen: 16-1, die dritte: 16-2, ... = $16 \cdot 15 \cdot 14 \cdot 13 \cdot 12$

Dann kann man die 5 Kugeln untereinander vertauschen:
5! Möglichkeiten:

$$G_1 = \frac{16 \cdot 15 \cdot 14 \cdot 13 \cdot 12}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5} = \frac{16 \cdot 15 \cdot 14 \cdot \dots \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{5! \cdot (16 - 5)!} = \binom{16}{5}$$



Entropie



$$G_1 = \binom{g_1}{N_1} = \frac{g_1!}{N_1!(g_1 - N_1)!}$$

Wenn der Schieber auf ist, gilt:

$$G_{ges} = \binom{g_1}{N_1} \binom{g_2}{N_2}$$



V_2								
V_1								
G	$\binom{16}{10}\binom{24}{0} = 8008$	$\binom{16}{8}\binom{24}{2} = 3,55 \cdot 10^6$	$\binom{16}{7}\binom{24}{3} = 2,32 \cdot 10^7$	$\binom{16}{6}\binom{24}{4} = 8,51 \cdot 10^7$	$\binom{16}{5}\binom{24}{5} = 1,86 \cdot 10^8$	$\binom{16}{4}\binom{24}{6} = 2,45 \cdot 10^8$	$\binom{16}{2}\binom{24}{8} = 8,83 \cdot 10^7$	$\binom{16}{0}\binom{24}{10} = 1,96 \cdot 10^6$

„Verschiedene Momentaufnahmen“ der Verteilung der Teilchen

Entropie

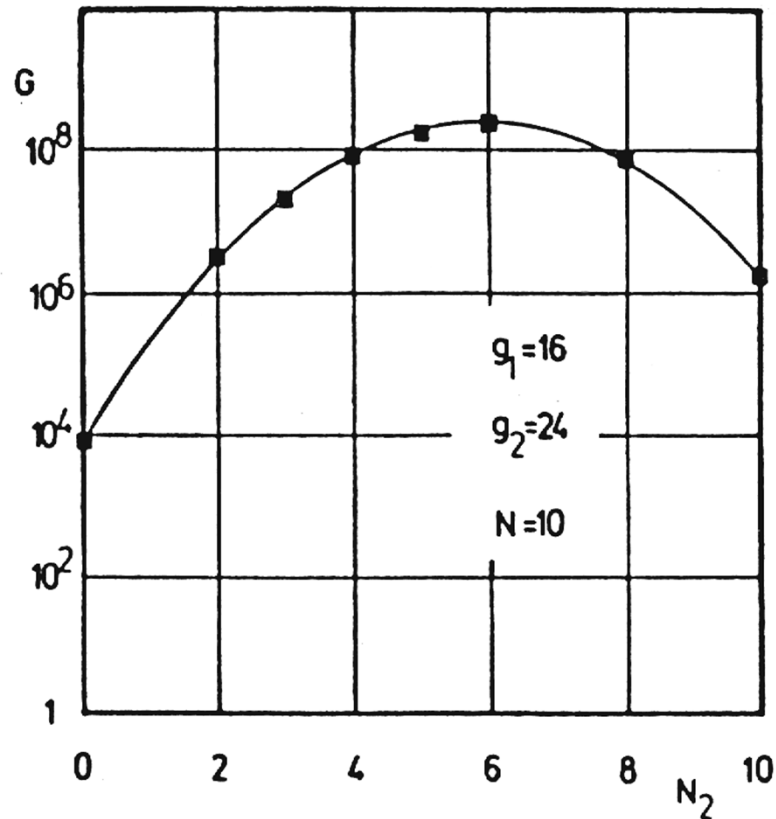


Bild: Darstellung der Ergebnisse aus obigen Bild: Zahl der möglichen Verteilungen G aufgetragen über der Zahl der Teilchen N_2 im Volumen V_2 . Das Maximum der Kurve entspricht dem Zustand größter Wahrscheinlichkeit.

Knoche/Bosnjakovic



Universität Rostock
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik
Prof. Dr.-Ing. Egon Hassel

Entropie

An diesen Ergebnissen sieht man:

Es gibt einen Zustand, der am weitaus häufigsten beobachtet wird, hier $N_1 = 4$, $N_2 = 6$, beachte logarithmische Skale in G-Achse.

Dies ist bei einer Teilchenzahl wie sie mit der Avogadro-Zahl ausgedrückt wird ($\sim 10^{23}$) noch viel viel viel dramatischer!!!

D.h. der Zustand mit gleichmäßiger Partikelverteilung $N_1/g_1 = N_2/g_2$ ist weitaus am wahrscheinlichsten, andere Zuständen treten praktisch nicht auf!



Entropie

Fortsetzung:

D.h. der Druckausgleich oder die gleichmäßige Druckverteilung ist (bei weitem) am wahrscheinlichsten.

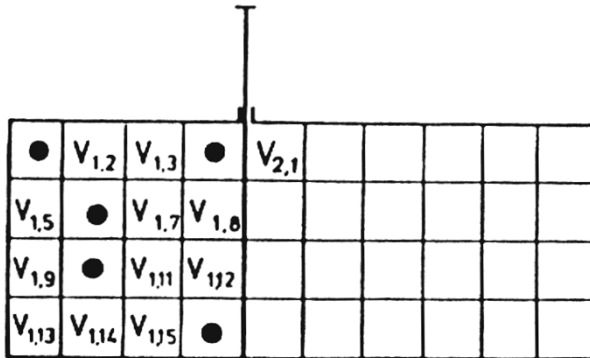
Andere Verteilungen sind nicht unmöglich, aber sehr unwahrscheinlich.

In einer unendlich langen Beobachtungsdauer würden auch diese auftreten, aber z.B. in 10 Mrd. Jahren, dem Alter des Universums treten sie praktisch nie auf.

Das ist das Wesen der Entropie!



Entropie



$$G_1 = \binom{g_1}{N_1} = \frac{g_1!}{N_1!(g_1 - N_1)!}$$

Wenn der Schieber auf ist, gilt:

$$G_{ges} = \binom{g_1}{N_1} \binom{g_2}{N_2}$$

$$\text{Entropie} = S = k \ln G_{ges}$$

$$k = \text{Boltzmannkonstante} = k = 1.3807 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$



V_2								
V_1								
G	$\binom{16}{10}\binom{24}{0} = 8008$	$\binom{16}{8}\binom{24}{2} = 3,55 \cdot 10^6$	$\binom{16}{7}\binom{24}{3} = 2,32 \cdot 10^7$	$\binom{16}{6}\binom{24}{4} = 8,51 \cdot 10^7$	$\binom{16}{5}\binom{24}{5} = 1,86 \cdot 10^8$	$\binom{16}{4}\binom{24}{6} = 2,45 \cdot 10^8$	$\binom{16}{2}\binom{24}{8} = 8,83 \cdot 10^7$	$\binom{16}{0}\binom{24}{10} = 1,96 \cdot 10^6$

$$S = k \ln G$$



Entropie

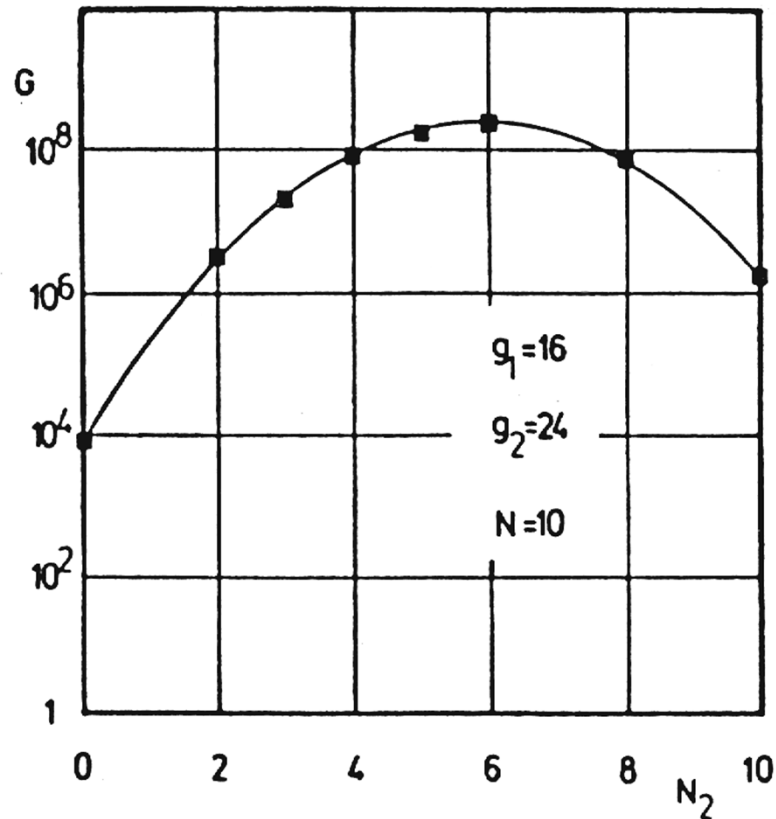


Bild: Darstellung der Ergebnisse aus obigen Bild: Zahl der möglichen Verteilungen G aufgetragen über der Zahl der Teilchen N_2 im Volumen V_2 . Das Maximum der Kurve entspricht dem Zustand größter Wahrscheinlichkeit.

$$\text{Entropie} = S = k \ln G$$

Knoche/Bosnjakovic



Universität Rostock
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik
Prof. Dr.-Ing. Egon Hassel

Statistische Energieverteilung

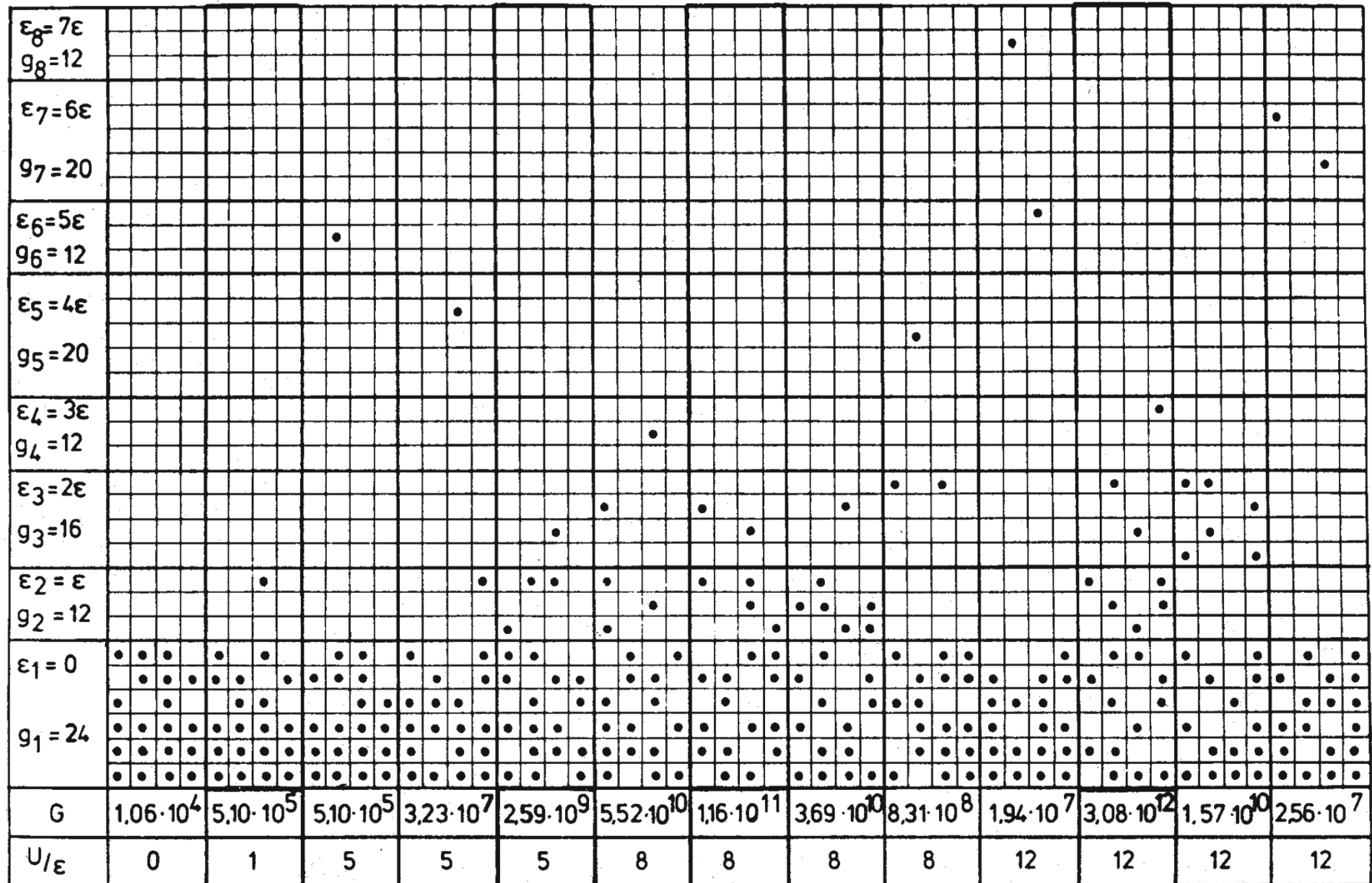
Eben wurde nur der Druckausgleich untersucht und mit der Entropie in Zusammenhang gebracht.

Jetzt soll die statistische Energieverteilung, die mit der Temperatur in Zusammenhang steht, untersucht werden.



Verteilung von Teilchen auf Energiezustände

Knoche, Bosnjaković



Statistische Energieverteilung

Unterteilung in kleine Energiestufen ε_i : $0 - \varepsilon, \varepsilon - 2\varepsilon, 2\varepsilon - 3\varepsilon, \dots$,

,wie es die Quantenmechanik vorschreibt. Jede einzelne Energiestufe wird in Quantenzustände (= kleine Kästchen) eingeteilt. Es folgt wie oben für Anzahl der Zustände:

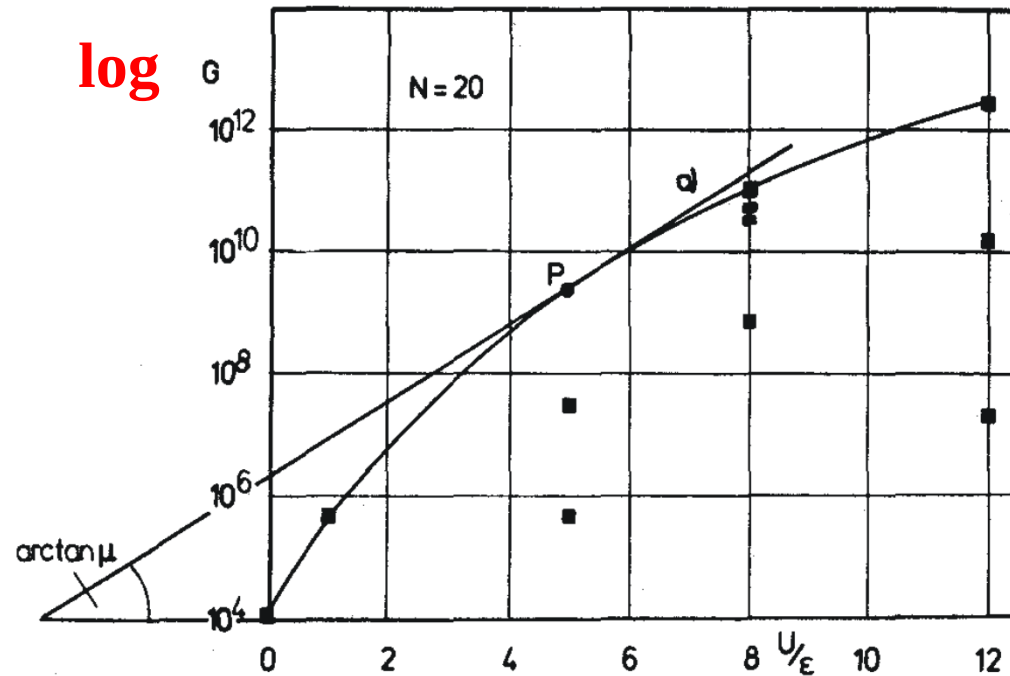
$$G_{ges} = \binom{g_1}{N_1} \binom{g_2}{N_2} \binom{g_3}{N_3} \dots\dots\dots$$

Nebenbedingung:

$$U_{ges} = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + N_3 \varepsilon_3 + \dots = const$$



Statistische Energieverteilung



Ergebnis:

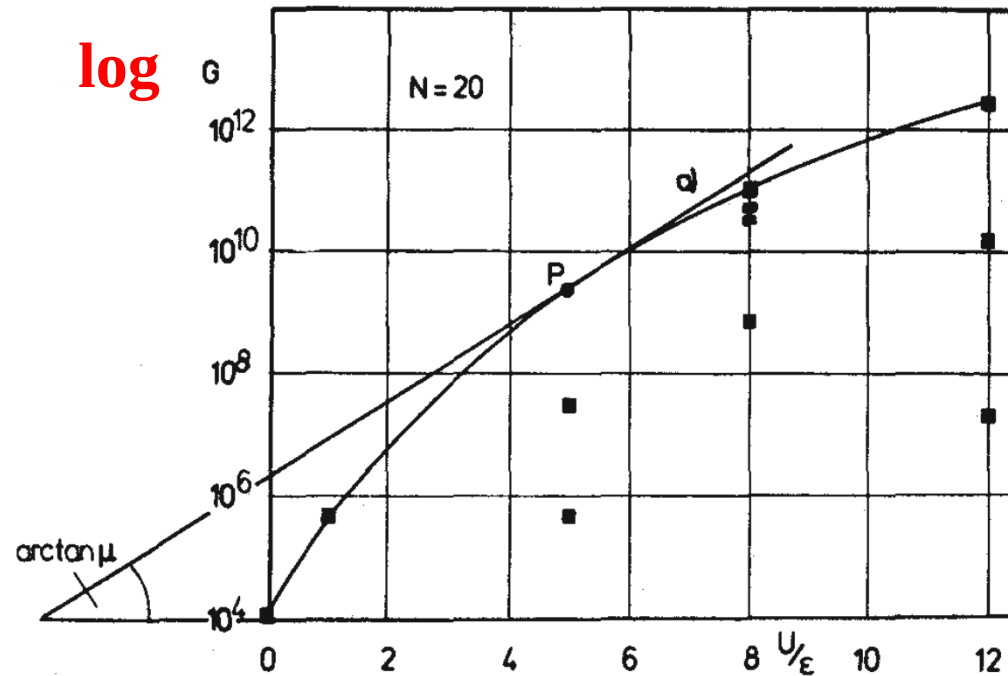
Zahl der Realisierungsmöglichkeiten G aufgetragen über der Gesamtenergie U für $N = 20$ Teilchen. Die ausgezogene Kurve verbindet Zustände größter Wahrscheinlichkeit.

a) = Tangente an die Kurve im Punkt P.



Statistische Energieverteilung

Ergebnis:

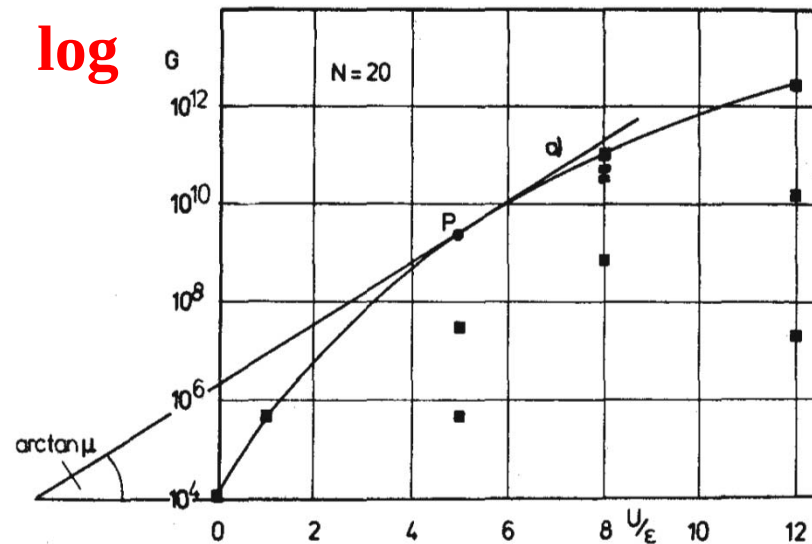


Ergebnis: Jeder Wert der Gesamtenergie U_{ges} lässt sich auf sehr viele Arten realisieren. Zu jedem Wert von U_{ges} gibt es einen Zustand maximaler Wahrscheinlichkeit, beachte log-G-Skala



Statistische Energieverteilung

Ergebnis:



Die Steigung $\mu = \frac{d \lg G_{\max}}{dU}$ nimmt monoton ab mit steigendem U .

Es kann gezeigt werden: $\mu = \frac{1}{kT}$ $k = \text{Boltzmannkonstante}$



Statistische Energieverteilung

Ergebnis:

Die Steigung $\mu = \frac{d \lg G_{\max}}{dU}$ nimmt monoton ab mit steigendem U.

Es kann gezeigt werden: $\mu = \frac{1}{kT}$ $k = \text{Boltzmannkonstante}$

$$\Rightarrow \mu = \frac{d \lg G_{\max}}{dU} = \frac{d S}{k d U} = \frac{1}{k T}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{T} = \frac{d S}{d U}}$$

Definition der Temperatur

Aus der Statistischen Thermodynamik



Definition der Temperatur

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$$

Definition der Temperatur

Aus der Statistischen Thermodynamik

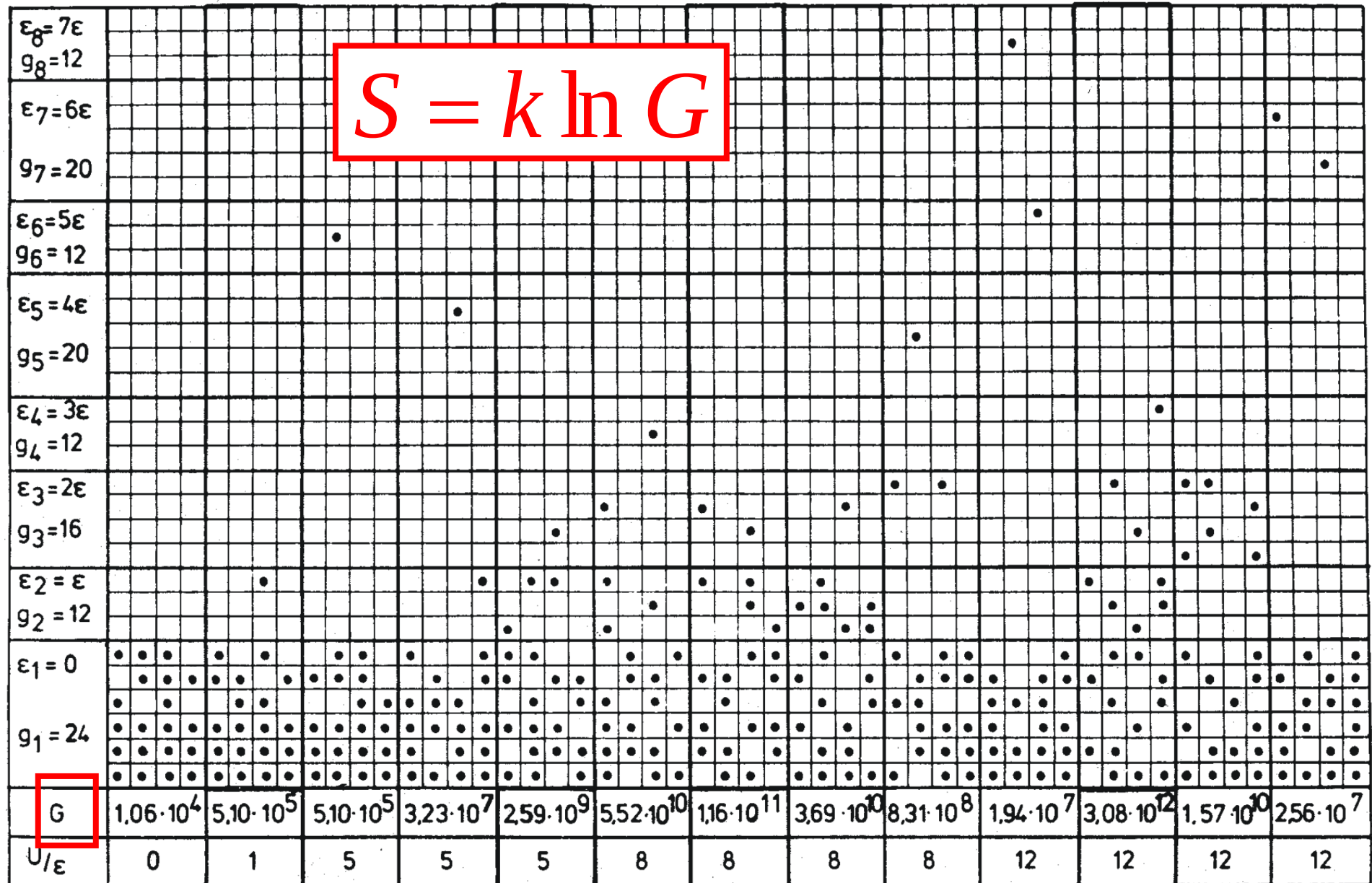
V = Volumen, N = Teilchenzahl im Volumen



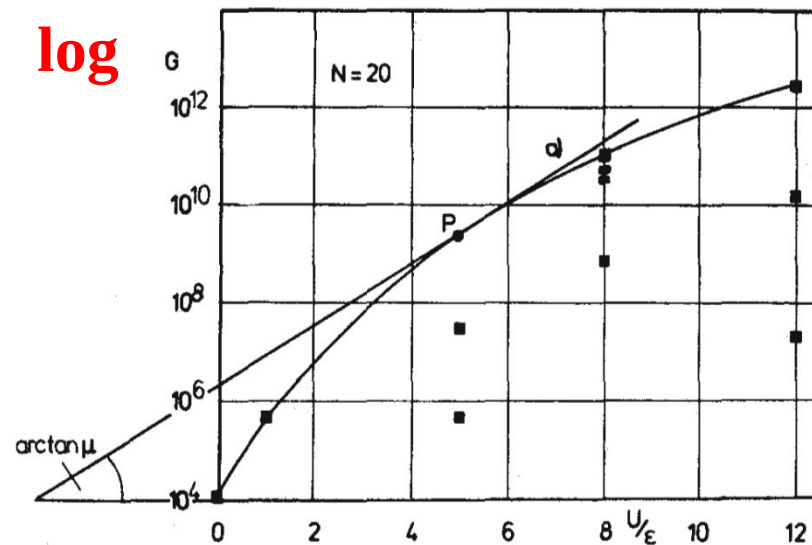
Verteilung von Teilchen auf Energiezustände

Knoche, Bosnjaković

$$S = k \ln G$$



Statistische Energieverteilung



Ergebnis:

Bei z.B. 10^{20} Teilchen tritt
Abweichung von 0,01 %, um
 $\exp(-10^{10})$ (!) seltener als
 $G_{\max}$ auf !!

Durch Angabe des wahrscheinlichsten Zustandes ist der thermodynamische Zustand hinreichend beschrieben.

G und μ können als Zustandsgrößen, wie U und V , dienen.



Statistische Energieverteilung

Durch Angabe des wahrscheinlichsten Zustandes ist der thermodynamische Zustand hinreichend beschrieben.

G und μ können als Zustandsgrößen dienen, wie U und V .

Und damit also S und T .



Statistische Energieverteilung

Anmerkung dazu:

Alter Universum in Sekunden:

$$10 \cdot 10^9 \text{ Jahre} = 3.15 \cdot 10^{17} \text{ sec}$$

Wenn jede Nanosekunde ein anderer Zustand eintritt, gab es bis jetzt

$$3 \cdot 10^{26} \text{ Zustände.}$$



Statistische Energieverteilung

Anmerkung dazu:

Man kann auch ausrechnen, dass bei 10^{20} Teilchen eine Abweichung
Von 0.001 % um den Faktor $\exp(-10^{10})$ seltener als das Maximum

$G_{\max}$ auftritt =

$$2.71^{10^{10}} \approx 10^{43}$$

D.h. erst wenn das Universum noch 10^{17} mal so alt werden würde,
wie es jetzt ist, würde so ein Zustand beobachtet.

⇒ Diese Zustände sind nicht verboten oder unmöglich, sondern
nur beliebig unwahrscheinlich.

Das drückt die Entropie aus.



Wahrscheinlichkeit und Einführung der Entropie

Die Wahrscheinlichkeiten in den Beispielen oben multiplizieren sich zur Gesamtwahrscheinlichkeit

$$G_{\text{ges max}} = G_{1 \text{ max}} \cdot G_{2 \text{ max}}$$

Führt man eine neue Zustandsgröße ein, die proportional dem Logarithmus von G ist, so addiert sich diese für Teilsysteme.

$$S_{\text{ges}} = S_1 + S_2$$

Entropie ist extensive Zustandsgröße

$$S = k \ln G \quad \text{Entropie}$$



Wahrscheinlichkeit und Einführung der Entropie

$$S = k \ln G \quad \text{Entropie}$$

Die **Entropie eines Systems ist direkt proportional zum** Logarithmus der Anzahl der möglichen Zustände, in dem sich das System befindet, das entspricht dem **Logarithmus der Wahrscheinlichkeit** des Auftretens des bestimmten Zustand, indem sich das System zur Beobachtungszeit befindet.

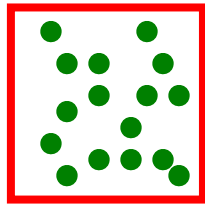
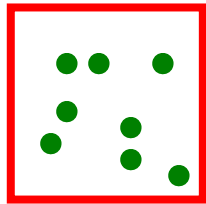
S ist damit eine extensive Zustandsgröße $S_{\text{ges}} = S_1 + S_2$

S ist wie G Zustandsgröße $\Rightarrow S = S(U, V)$



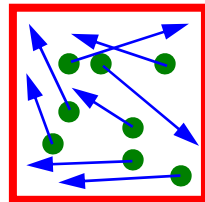
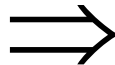
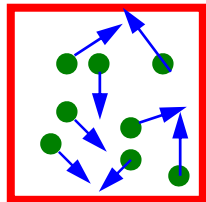
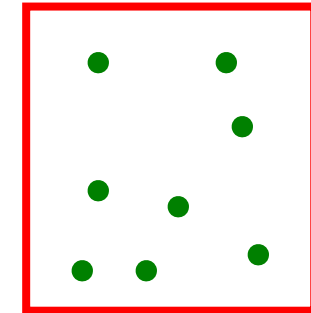
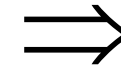
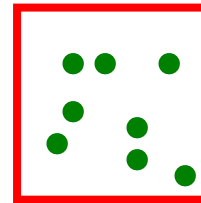
Möglichkeiten der Erhöhung der Entropie eines Systems

Man gibt dem System mehr Freiheitsgrade



1) Teilchenzahlerhöhung

2) Volumenerhöhung



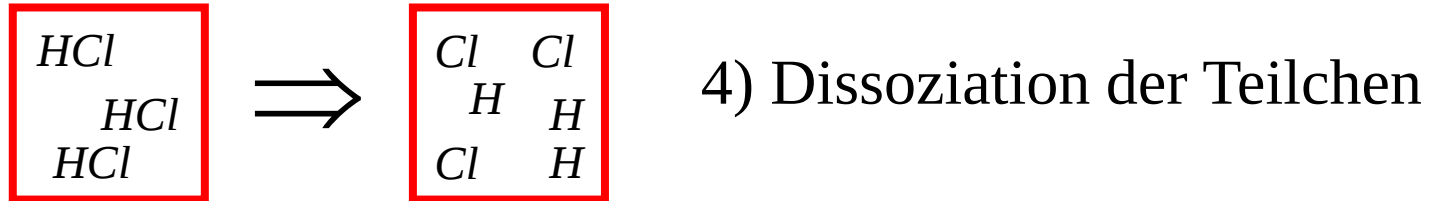
3) Erhöhung der Teilchenenergie
(hier Geschwindigkeit)

Frei nach Kittel/Krömer

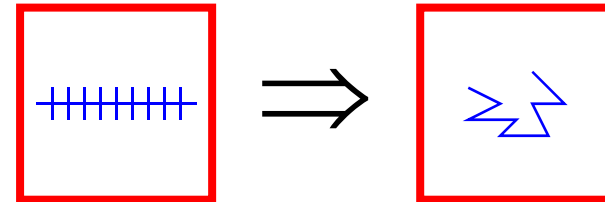


Möglichkeiten der Erhöhung der Entropie eines Systems

Man gibt dem System mehr Freiheitsgrade



5) Faltung von Molekülen



6) u.s.w.

Frei nach Kittel/Krömer



Gibbs-Relation

Aus

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$$

Definition der Temperatur

und

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}$$

Definition des Druckes,
ebenfalls aus Stat. Thermodynamik

$\Rightarrow$

$$TdS = dU + pdV$$

Gibbs-Relation



Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Entropiebilanz = Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik:

$$\begin{array}{l} \text{Änderung} \\ \text{System-} \\ \text{inhalt} \end{array} = \text{Einfuhr} - \text{Ausfuhr} + \text{Produktion} - \text{Vernichtung}$$

ΔS_{System}

über Massentransport
und Wärmetransport

$$\begin{aligned} &= S_{irr} = \\ &= S_{prod} \geq 0 \end{aligned}$$

Arbeit W stellt keinen Entropietransport dar

↑
Immer!



Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Entropiebilanz = Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik:

Änderung
System-
inhalt = Einfuhr - Ausfuhr + Produktion - Vernichtung

$$S_{irr} = S_{prod} \geq 0 \quad \text{Der 2. HS im engeren Sinne}$$



Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Bemerkungen:

Entropie ist nicht direkt messbar, wie z.B. Spannung

Einführung des Begriffs Entropie von R. Clausius 1865

$$TdS = dU + pdV = dH - Vdp$$


$$H = U + pV \Rightarrow dH = dU + pdV + Vdp$$



Zweiter Hauptsatz für geschlossene Systeme

Entropiebilanz für **geschlossene Systeme**:

Änderung
System-
inhalt = Einfuhr - Ausfuhr + Produktion

$$\underbrace{\Delta S_{\text{System}}}_{\text{über Massentransport und Wärmetransport}} = \underbrace{S_{\text{irr}}}_{\geq 0}$$

Wie aber wird die Entropieeinfuhr und –ausfuhr durch Wärme berechnet?



Zweiter Hauptsatz für geschlossene Systeme

Gibbs: $TdS = dU + pdV = dH - Vdp$

1. HS geschl. Syst ohne äußere Energien. Äußere Energien tragen nichts zum Entropiehaushalt bei!

$$\delta Q + \delta W = dU \qquad \delta W = -pdV + \delta W_R$$

$$\Rightarrow \delta Q + \delta W_R = dU + pdV$$

Eingesetzt:

$$TdS = dU + pdV = dH - Vdp = \delta Q + \delta W_R$$



Zweiter Hauptsatz für geschlossene Systeme

$$TdS = dU + pdV = dH - Vdp = \delta Q + \delta W_R$$

Erweiterte Gibbs-Relation:

Sehr wichtiger Zusammenhang zwischen 1. HS und 2. HS

Oft verwendet.

Allgemeingültig, es wurden keine Annahmen gemacht.



Zweiter Hauptsatz für geschlossene Systeme

$$TdS = dU + pdV = dH - Vdp = \delta Q + \delta W_R$$

$$\Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta W_R}{T}$$

Vergleich mit vorne: $S_2 - S_1 = \text{Einfuhr} - \text{Ausfuhr} + S_{irr12}$



Zweiter Hauptsatz für geschlossene Systeme

$$\Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta W_R}{T} \quad \Bigg| \quad S_2 - S_1 = \textit{Ein} - \textit{Aus} + S_{irr12}$$

$$\Rightarrow \delta S_{irr} = \frac{\delta W_R}{T}$$

Entropieproduktion durch
Dissipation oder innere Reibung

$$\delta S_{irr} \geq 0$$

Immer!



Zweiter Hauptsatz für geschlossene Systeme

$$\Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta W_R}{T} \quad \Bigg| \quad S_2 - S_1 = Ein - Aus + S_{irr12}$$

Entropieeinfuhr und Ausfuhr beim geschlossenen System kann nur über Wärmezufuhr- oder abfuhr erfolgen:

$$\Rightarrow \delta S_{aust} = \frac{\delta Q}{T}$$

Austauschentropie

$$\delta S_Q = \frac{\delta Q}{T}$$



Zweiter Hauptsatz für geschlossene Systeme

Damit lautet der **Zweite Hauptsatz für geschlossene Systeme**:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta W_R}{T} = \delta S_Q + \delta S_{irr}$$

$$\delta S_{irr} \geq 0$$

