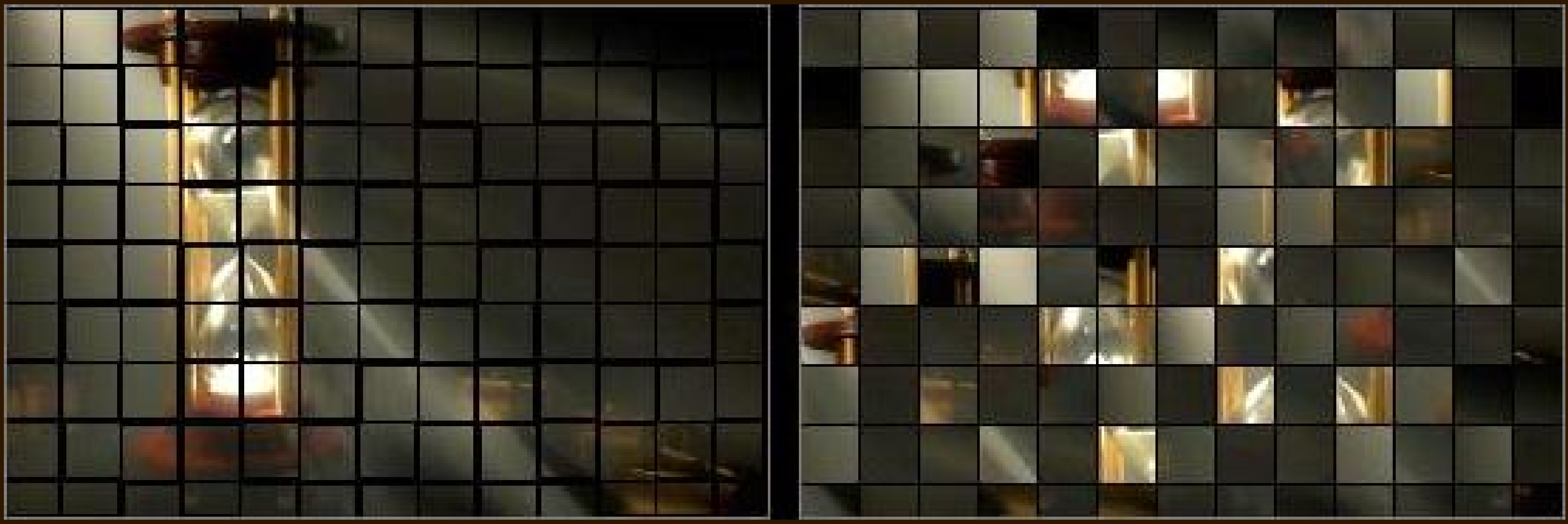
5. Entropie*), 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Was also ist Zeit?

Wenn niemand mich danach fragt, weiß ich es;

wenn ich es jemandem auf seine Frage hin erklären soll,, weiß ich es nicht zu sagen.

Augustinus, Erkenntnisse, Buch XI, Kapitel XIV.17



*) altgr.: entrepein „umkehren“

5.1 Irreversible und reversible Prozesse

Die Erfahrung lehrt:

Zeit hat eine eindeutige Richtung.

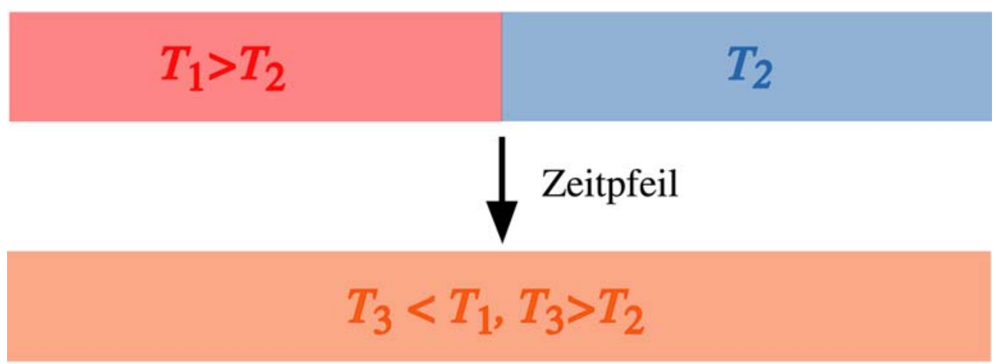
Alle natürlichen Prozesse sind irreversibel, d. h. sie sind nicht ohne zusätzlich aufgewendete Arbeit oder Energie oder ohne eine andere bleibende Veränderung in der Umgebung umkehrbar.

Einige Beispiele:

1. Mechanische Prozesse wie eine vom Tisch fallende, zerspringende Tasse

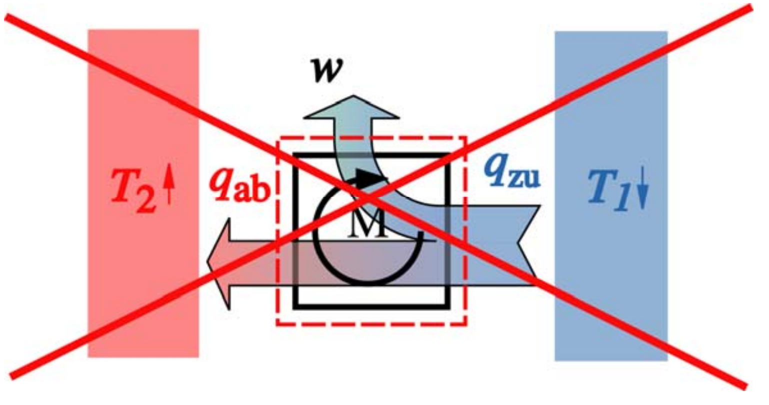
„Rückwärts-Filme“ bringen uns zum Lachen!

2. Wärme geht stets von einem Körper hoher auf einen Körper niedrigerer Temperatur über. Der Prozess läuft nie umgekehrt ab.

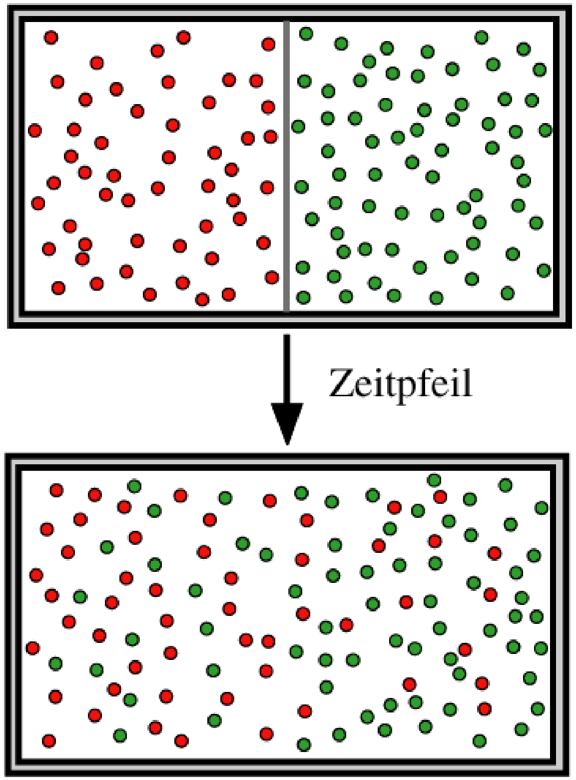


3. Chemische Prozesse wie rostendes Eisen oder verbrennendes Holz

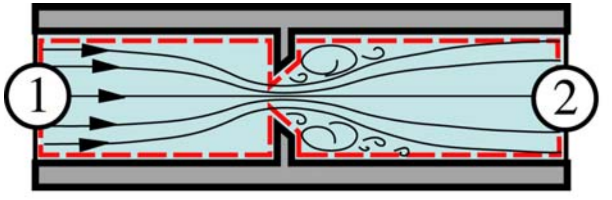
4. Mechanische Arbeit kann nicht dadurch gewonnen werden, dass ein Wärmereservoir abgekühlt wird (Perpetuum Mobile 2. Art).



5. Bei der Mischung zweier Stoffe entsteht ein thermodynamisch stabiles Gemisch, das sich ohne Energiezufuhr aus der Umgebung nicht wieder entmischt.Prozesse wie Destillation, Auslösen von Salzen in Wasser und Trocknung können nur bei Energiezufuhr von außen betrieben werden.



6. Druckverlust durch Verwirbelung nach einer Blende im Rohr



p_1 $p_2 < p_1$

Einteilung thermodynamischer Prozesse

a) irreversible Prozesse (alle realen Prozesse)

Nur umkehrbar, wenn in der Umgebung Änderungen hinterlassen werden.

b) reversible Prozesse (als Idealisierung)

- durchlaufen eine Serie von Gleichgewichtszuständen,
- laufen damit unendlich langsam ab (quasistatisch),
- sind reibungsfrei

Umkehrbar, **ohne** in der Umgebung Änderungen zu hinterlassen

Beispiel: Arbeit an einem geschlossenen Systems

Arbeit = reversible Volumenänderungsarbeit + Reibungsarbeit

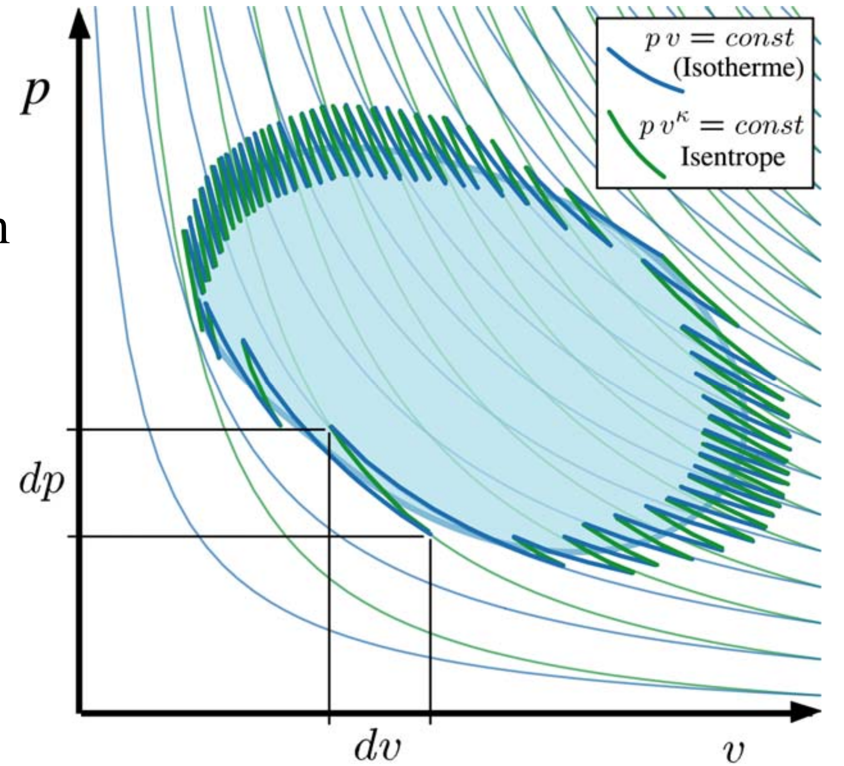
$$w_{12} = w_{12}^V + w_{12}^R = -\int_1^2 p\,dv + w_{12}^R$$

$$w_{12}^{rev} = w_{12}^V\,, \quad w_{12}^{irr} = w_{12}^R,\; w_{12}^{irr} > 0$$

5.2 Eine neue Zustandsgröße: die Entropie

Für jede Zustandsgröße ζ in einem Kreisprozess muss gelten: $\oint d\zeta = 0$

Wir approximieren einen beliebigen Kreisprozess durch eine Serie von reversiblen Zustandsänderungen wie im Carnotschen Prozess.



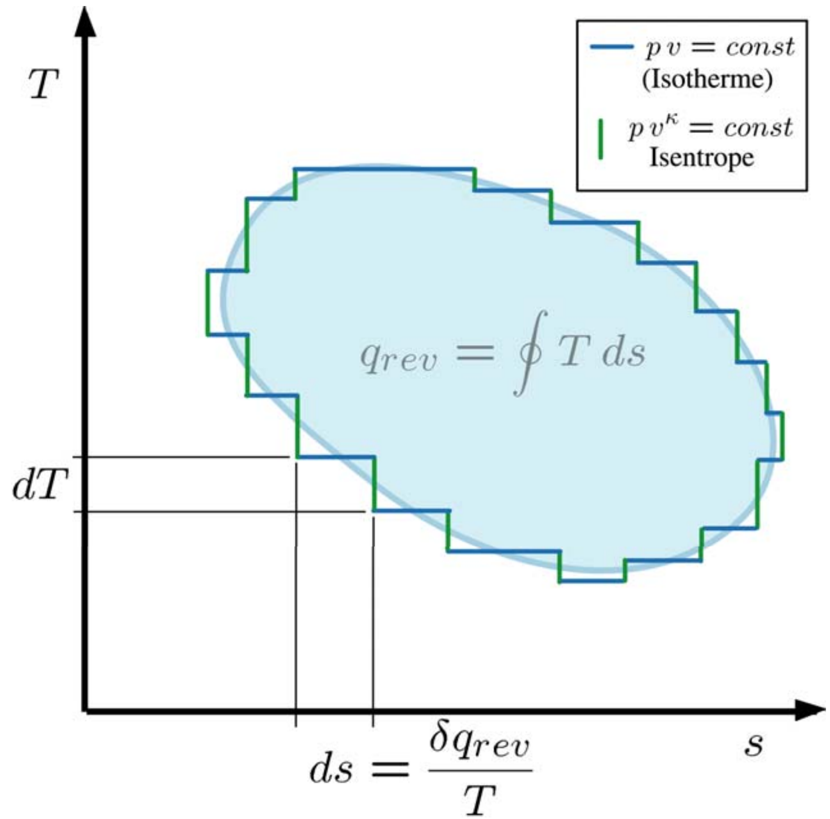
Wie wir bereits gesehen haben, gilt für ideales Gas:

$$\sum_i \frac{\Delta Q_{ij}}{T_i} = 0 \;\rightarrow\; \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

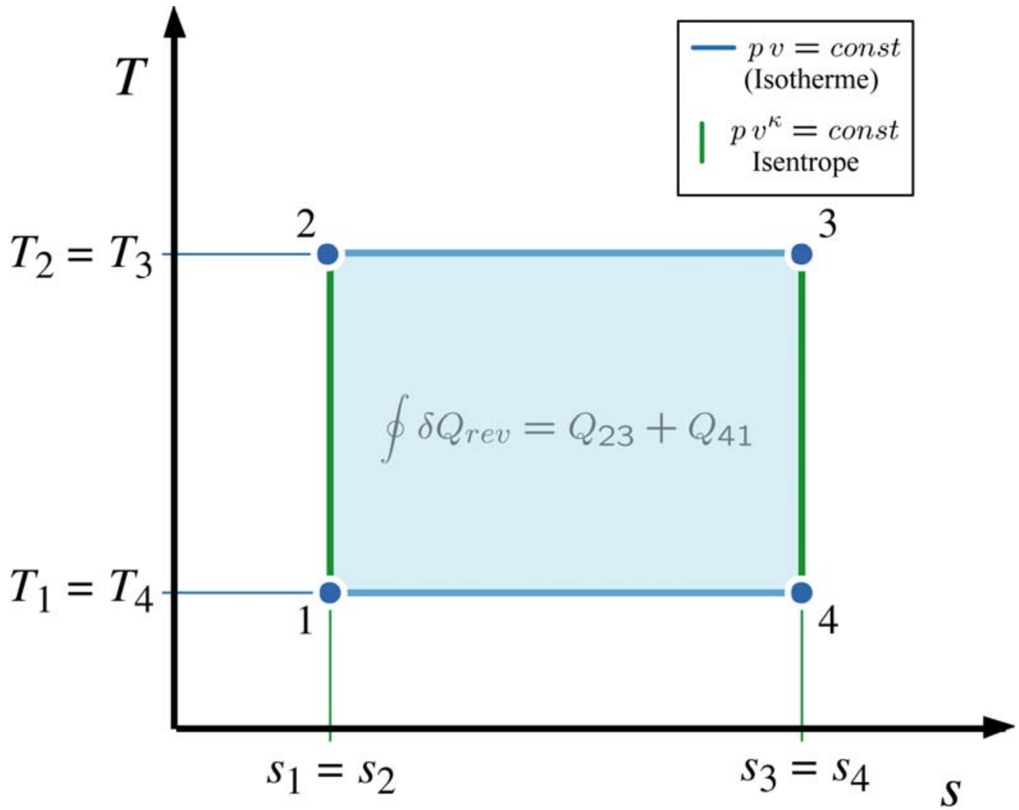
$$\Rightarrow \boxed{dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}}$$

Die so definierte Zustandsgröße S heißt Entropie.

Darstellung des durch reversible Teilprozesse approximierten Kreisprozesses im *T,s*-Diagramm



Im *T,s*-Diagramm lässt sich der Carnotsche Kreisprozess (vgl. 4.8-9) besonders einprägsam darstellen. Das Wechselspiel aus Isothermen und Isentropen liefert hier einfach ein Rechteck.



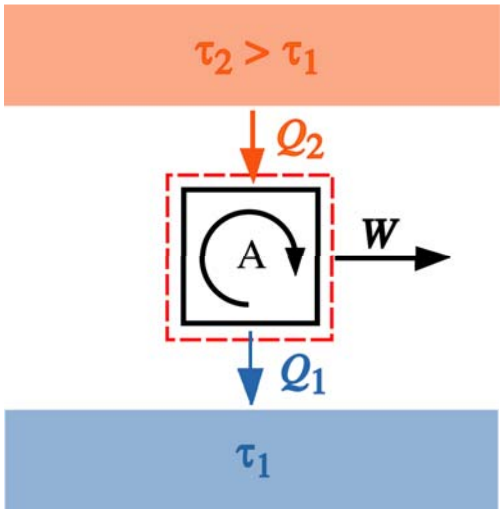
Für ideales Gas haben wir damit gezeigt, dass die Beziehung $\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$ eine neue Zustandsgröße, die Entropie S definiert.

Unser Theoriegebäude kann natürlich nicht auf ein spezielles Stoffgesetz gegründet werden (und dann auch noch ein ideales, welches in der Wirklichkeit nicht existiert).

Auch unbefriedigend ist es, die absolute Temperatur durch das ideale Gasthermometer zu definieren.

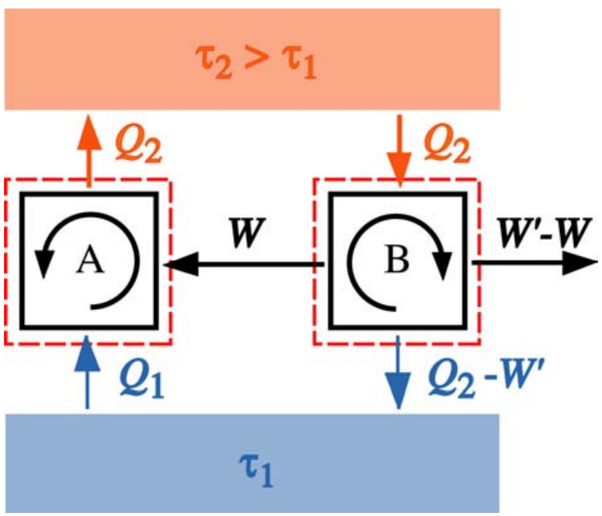
Wir wollen jetzt mit Hilfe des 2. Hauptsatzes Argumente entwickeln, die zeigen, dass unsere Vorstellungen gänzlich unabhängig vom Stoffgesetz entwickelt werden können.

Wir stellen uns vor, wir hätten eine Temperaturskala τ festgelegt, von der wir zunächst nur fordern, dass sie *wärmer* und *kälter* durch *größeres* und *kleineres* τ repräsentiert (Monotonie-Annahme).



Dazu: Die reversible Maschine A entnimmt dem Wärmereservoir τ_2 die Wärme Q_2 und führt Arbeit W und Wärme Q_1 an das Reservoir τ_1 ab.

1. Hauptsatz: $W = Q_2 - Q_1$



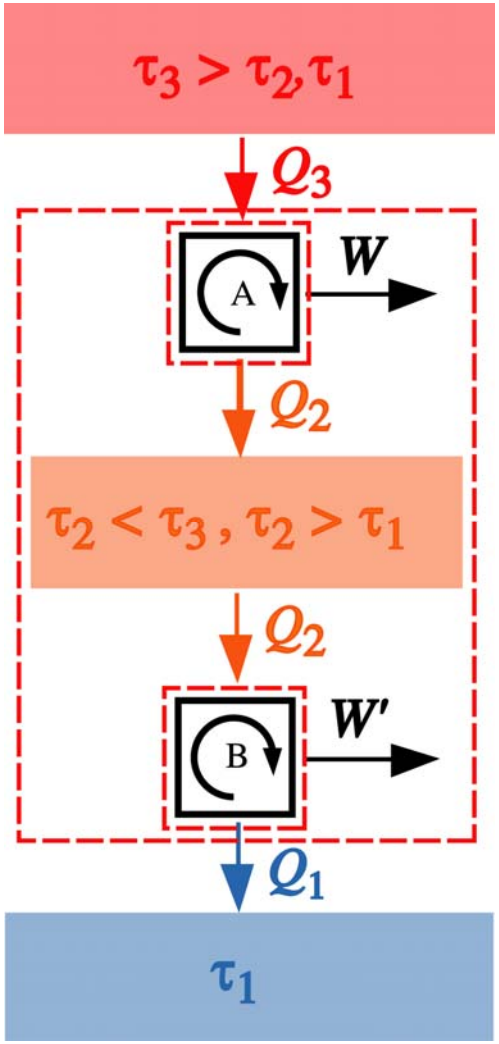
Die beiden gegenläufigen Maschinen A und B (reversible Maschine A läuft rückwärts) haben uns gezeigt, dass ohne Verletzung des 2. Hauptsatzes die Arbeit W' nicht größer als die Arbeit W sein kann. Für eine ebenfalls reversible Maschine muss gelten:

$$W = W'$$

Das bedeutet, dass der Quotient Q_1/Q_2 von der speziellen Art der Maschine unabhängig sein muss.

Er ist nur eine Funktion der Temperaturen τ_1 und τ_2 :

$$Q_1 = (1 - \eta)\, Q_2 = Q_2\, f(\tau_1, \tau_2)$$



Um die Funktion f näher zu bestimmen werden die beiden reversiblen Maschinen A und B betrachtet, die mit drei Reservoirs τ_1 , τ_2 und τ_3 in Kontakt stehen.

$$\begin{aligned} W &= Q_3 - Q_2 = Q_3\left(1 - f(\tau_2, \tau_3)\right) \\ W' &= Q_2 - Q_1 = Q_2\left(1 - f(\tau_1, \tau_2)\right) \\ &= Q_3\, f(\tau_2, \tau_3)\left(1 - f(\tau_1, \tau_2)\right) \end{aligned}$$

In der Summe:

$$W + W' = Q_3\left(1 - f(\tau_1, \tau_2) f(\tau_2, \tau_3)\right)$$

Die beiden Maschinen beanspruchen in der Summe das Reservoir τ_2 überhaupt nicht. Sie wirken wie eine Maschine zwischen den Reservoirs τ_3 und τ_1 .

$$W + W' = Q_3 - Q_1 = Q_3\left(1 - f(\tau_1, \tau_3)\right)$$

Die Funktion f muss daher die Eigenschaft haben:

$$f(\tau_1, \tau_2)\, f(\tau_2, \tau_3) = f(\tau_1, \tau_3)$$

Wir bilden einen Quotienten:

$$f(\tau_1,\tau_2)\,f(\tau_2,\tau_3) = f(\tau_1,\tau_3) \quad \Rightarrow \quad f(\tau_2,\tau_3) = \frac{f(\tau_1,\tau_3)}{f(\tau_1,\tau_2)}$$

Dies ist nur möglich, falls die Funktion f so beschaffen ist, dass sich die Abhängigkeit von τ_1 in dem Bruch kürzen lässt.

Ansatz:

$$f(\tau_2,\tau_3) = a(\tau_2)\,b(\tau_3)$$

Wenn aber gleichzeitig $f(\tau_1,\tau_2)\,f(\tau_2,\tau_3) = f(\tau_1,\tau_3)$ ist, folgt:

$$a(\tau_1)b(\tau_2)\,a(\tau_2)b(\tau_3) \;=\; a(\tau_1)b(\tau_3) \quad \Rightarrow \quad b(\tau_2) = \frac{1}{a(\tau_2)}$$

Damit ist

$$f(\tau_j,\tau_k) = \frac{a(\tau_j)}{a(\tau_k)}$$

Die Funktion *a(τ)* ist auch wie $f(\tau_j, \tau_k)$ eine reine Temperaturfunktion, unabhängig von Stoffeigenschaften. Es ist also daher zulässig, sie für den bequemsten Fall festzulegen, nämlich für den eines idealen Gases:

Für reversible Maschinen hatten wir $\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_1}{T_1}, \quad \eta = 1 - \frac{T_1}{T_3} = 1 - f(\tau_1, \tau_3)$

Also ist:

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(\tau_1, \tau_3) = \frac{a(\tau_1)}{a(\tau_3)} = \frac{c\,T_1}{c\,T_3} \quad \Rightarrow \quad \boxed{a(\tau) \sim T}$$

Der Proportionalitätsfaktor c kann beliebig festgelegt werden, nicht aber der Nullpunkt. $c = 1$*): Kelvin-Skala oder die thermodynamische Skala der Temperatur.

Die gesuchte Temperaturfunktion ist also gerade die absolute Temperatur, die wir ideale Gasthermometer definierten Temperatur.

*) Tripelpunkt von Wasser bei 273,16 Grad Kelvin

Wir wollen die Entropiebilanz eines Systems aus den vorstehenden Überlegungen vorbereiten.

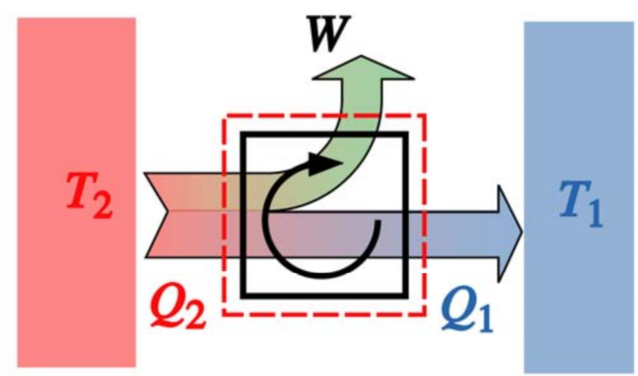
Für eine **reversible** Arbeitsmaschine können wir folgende Flussdiagramme für Energie und Entropie angeben.

Die Entropie $S_2 = Q_2/T_2$, die die Maschine vom heißen Reservoir aufnimmt, ist genauso groß wie die Entropie $S_1 = Q_1/T_1$ die sie an das kalte Reservoir abgibt. Durch die reversible Maschine fließt ein Strom konstanter Entropie S.

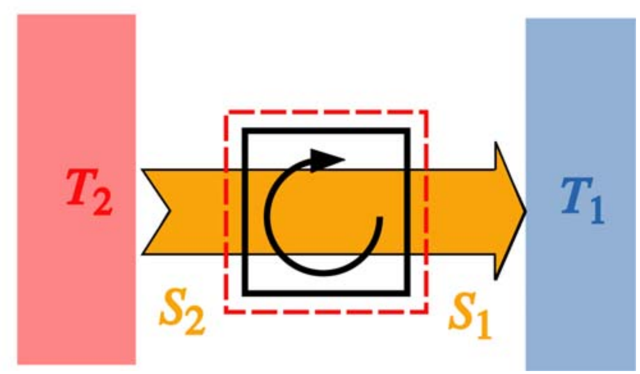
Mit der abgeführten Arbeit W ist kein Entropiefluss verbunden.

In einem reversiblen Kreisprozess wird weder Entropie gebildet noch vernichtet.

Energieflüsse und Bilanz



Entropieflüsse und Bilanz



Der Zweite Hauptsatz verlangt für das Funktionieren einer Arbeitsmaschine die Abfuhr der entsprechenden Wärmemenge an das kalte Reservoir, um den Entropiefluss aufrechtzuerhalten. Diese Wärme steht nicht zur Arbeitserzeugung zur Verfügung.

Diese Aussage ist der wesentliche Beitrag der Thermodynamik zum Verständnis energetischer Umsetzungen.

Die Entropie ist die Größe die mögliche Energieumsetzungen qualitativ und quantitativ bewertet. Sie bewertet welche Teil der eingesetzten Wärme in Arbeit umgewandelt werden kann.

Messung der Entropie und der Temperatur durch Messung von Wärmemengen

Wir haben den Proportionalitätsfaktor c in $a(\tau)=c\tau$ zu $c = 1$ gesetzt $\rightarrow \tau = T$.

Unter dieser Voraussetzung ist die an ein Reservoir der Temperatur 1K abgeführte Wärme Q_S unmittelbar als ein Maß für die abgeführte Entropie S.

$$\frac{Q_S}{T_S} = \frac{Q_S}{1\,\mathrm{K}} = S = \frac{Q}{T}$$

Außerdem: Die von einem heißeren Reservoir aufgenommene Wärmemenge Q ist um den Faktor T größer als die an das kalte Reservoir abgegebene.

Die aufgenommene Wärmemenge ist daher ein Maß für die Temperatur.

Wir können also auf ein Thermometer verzichten und die Temperaturmessung auf die Messung einer Wärmemenge zurückführen.

Entropie ist keine Erhaltungsgröße

Die Konstanz der Entropie im System einschließlich seiner Umgebung zeigt an, dass der betrachtete Kreisprozess reversibel ist *).

Auf den ersten Blick scheint diese Aussage, der Konstanz der Entropie, wie eine andere Formulierung der Konstanz der Energie zu sein. Dies ist nicht so, denn:

Die Konstanz der Entropie gilt nur für reversible Prozesse.

Es gibt kein Gesetz über die Erhaltung der Entropie.

Jeder irreversible Prozess führt zu einem Anwachsen der Entropie.
Wir werden dies für irreversible Prozesse untersuchen und daran anknüpfend eine Entropiebilanz formulieren.

*) Auch bei einem irreversiblen Kreisprozess ist die Entropie des Systems am Ende des Prozesses genauso groß wie an seinem Anfang (Zustandsgröße!).
Es bleibt aber in der Umgebung eine Änderung zurück, die die Nichtumkehrbarkeit des Prozesses anzeigt.

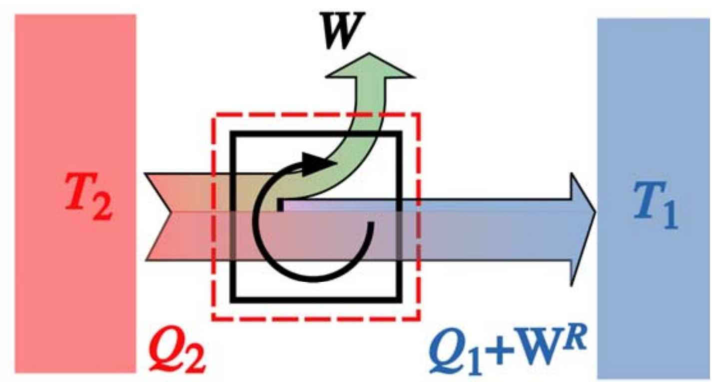
Bei der **irreversiblen** Maschine ist die abgeführte Arbeit wegen der vorhandenen Verluste stets kleiner als die Arbeit der reversiblen Maschine.

Nach dem Ersten Hauptsatz muss die abgeführte Wärme gegenüber der reversiblen Maschine um die Verluste durch Reibung W^R vergrößert sein.

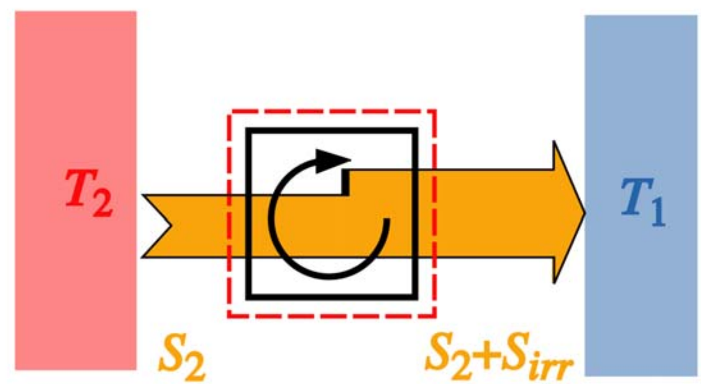
Damit ist auch die abgeführte Entropie größer als der Eintrag an Entropie durch das heiße Reservoir. Es ist daher zu folgern, dass sich in der irreversiblen Maschine eine Entropiequelle der Größe $S_{irr} = W^R/T_1$ befindet.

In einem irreversiblen Kreisprozess wird Entropie stets erzeugt.

Energieflüsse und Bilanz



Entropieflüsse und Bilanz



Dies legt folgende Hypothese nahe:

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Durch jeden irreversibel verlaufenden Prozess nimmt die Entropie der Welt als Gesamtes stets zu.

Nebenbemerkung: Es werden immer wieder Maschinen ersonnen oder Apparate angedacht, die offensichtlich gegen den 2. Hauptsatz der Thermodynamik verstoßen oder ihn widerlegen sollen.

Solche (Gedanken-)Konstruktionen werden Perpetuum Mobile 2. Art genannt.

Für solches Systeme werden immer wieder Patentanträge angemeldet.

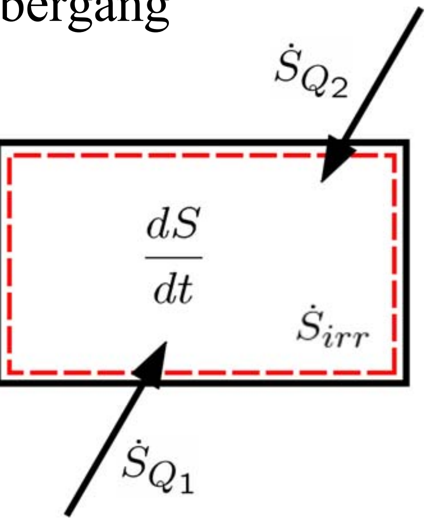
Erbauliches und Erhellendes dazu findet sich zum Beispiel auf der Internet-Seite:

http://www.mathematik.tu-darmstadt.de/~bruhn/

Entropiebilanz für geschlossene Systeme

Nach diesen Überlegungen können wir folgende Entropiebilanzierung für *geschlossene* Systeme durchführen.

Die Entropie S eines geschlossenen Systems ist keine Erhaltungsgröße. Sie ändert sich durch Zu- und Abfuhr von Entropieströmen $\dot{S}_{Q_k}$ durch Wärmeströme über die Systemgrenzen und wegen Irreversibilitäten beim Wärmeübergang und durch Bildung innerhalb des Systems.

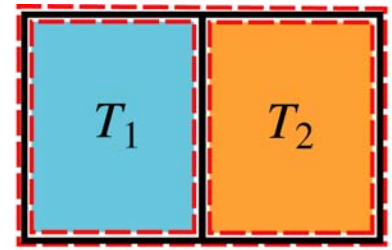


$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \dot{S}_{Q_k} + \sum_l \dot{S}_{irr,l}$$

Die im System entropiebildenden irreversiblen Prozesse $\dot{S}_{irr,l}$ erhöhen stets die Entropie (2. Hauptsatz).

Beispiel für die Entropieproduktion bei einem irreversiblen Prozess an einem geschlossenen System:

Temperaturausgleich zwischen zwei Körpern 1 und 2: $T_2 > T_1$



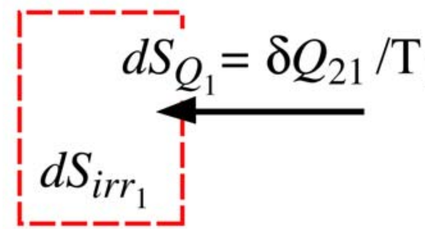
Vom wärmeren Körper 2 fließt eine Wärmemenge $\delta Q_{21} > 0$ zum kälteren. Dadurch ändert sich die Entropie S_1 des Systems 1 um

$$dS_1 = \delta Q_{21} / T_1 + dS_{irr_1}.$$

Für homogene Temperatur T_1 ist der Wärmeübergang reversibel:

$$dS_{irr_1} = 0$$

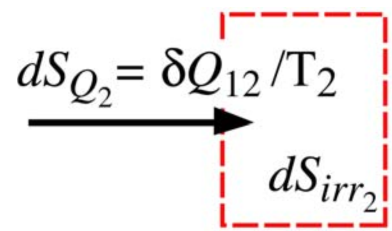
Bilanz am System 1



Die Entropie S_2 des wärmeren Körpers 2 ändert sich entsprechend um

$$dS_2 = \delta Q_{12} / T_2 .$$

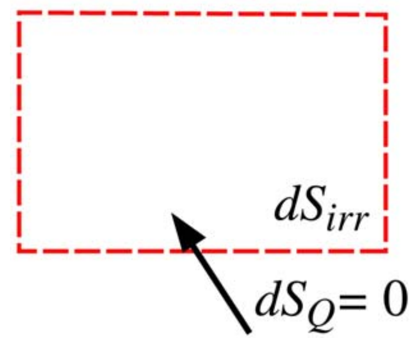
Bilanz am System 2



Für das insgesamt als adiabat angenommene **Gesamtsystem**

ergibt sich mit der Energiebilanz

Bilanz am Gesamtsystem



$$\delta Q_{21} = - \delta Q_{12} = \delta Q > 0$$

eine Entropieerhöhung:

$$dS_{ges} = dS_{irr} = dS_1 + dS_2 = \delta Q\ (1/T_1 - 1/T_2) > 0$$

Die Forderung des 2. Hauptsatzes, dass $dS_{irr} > 0$ ist, ist für d$Q > 0$ erfüllt, falls $T_1 < T_2$.

Wärme strömt also stets vom wärmeren zum kälteren Körper und nicht umgekehrt.

Die irreversible Entropieproduktion entsteht in der Grenzfläche zwischen den beiden Körpern, dort wo die Temperatur einen endlichen Sprung aufweist und kein Gleichgewicht besteht!

Fundamentalgleichung für die Entropie

Entropie S $[S]$ = J/K

spezifische Entropie: $s = S/m$

molare Entropie: $s_m = S/n$

Mit dem 1. Hauptsatz folgt die Fundamentalgleichung:

$$\boxed{ds = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{du + p\,dv}{T} = \frac{dh - v\,dp}{T}}$$

Daraus folgt z.B. für $s = s(T,v)$ $\quad ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$

$$ds = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + p\,dv}{T} = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right) dv}{T}$$

$$\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + \frac{p}{T}$$

Mit der der Fundamentalgleichung können wir die an Materie gebundene Entropie aus anderen Zustandsgrößen ausrechnen.

Integration der Fundamentalgleichung

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T} = \frac{dh - v\,dp}{T}$$

liefert

$$s - s_1 = \int_{u_1}^{u} \frac{du}{T} + \int_{v_1}^{v} \frac{p}{T}\,dv = \int_{h_1}^{h} \frac{dh}{T} - \int_{p_1}^{p} \frac{v}{T}\,dp$$

Die Integrale lassen sich mit den Stoffgesetzen auswerten (vergl. 5.2-19 ff).

Ein Massenstrom führt demnach den Entropiestrom

$$\dot{S} = \dot{m}s$$

mit.

Damit können wir die Entropiebilanz auch für offene Systeme formulieren (vergl. 5.3).

5.2.1 Entropie beim idealen Gas:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}\,, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{\overbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}^{0} + p}{T} = \frac{R}{v}$$

$$\Rightarrow \qquad ds = c_v\,\frac{dT}{T} + R\,\frac{dv}{v}$$

Integriert:

$$\boxed{s(T,v) - s(T_1,v_1) = \int_{T_1}^{T} \frac{c_v\,(T)}{T}\,dT + R\,\ln\left(\frac{v}{v_1}\right)}$$

Analog für $s = s(T,p)$:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\Rightarrow \qquad ds = c_p\,\frac{dT}{T} - R\,\frac{dp}{p}$$

Integriert:

$$\boxed{s(T,p) - s(T_1,p_1) = \int_{T_1}^{T} \frac{c_p(T)}{T}\,dT - R\,\ln\left(\frac{p}{p_1}\right)}$$

Spezialfall: Isentrope Zustandsänderung beim idealen Gas (vergl. 4.7-5): $ds = 0$

Mit der thermischen Zustandsgleichung $\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}$ folgt:

$$\boxed{\Rightarrow \quad p\,v^{\frac{c_v+R}{c_v}} = p\,v^{\frac{c_p}{c_v}} = p\,v^{\kappa} = const}$$

Vergleich mit der Isentropenbeziehung $pv^{k} = const$ zeigt:

Beim idealen Gas stimmt der Isentropenexponent k mit dem Verhältnis der spezifischen Wärmen κ überein:

$$k = \frac{c_v + R}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} = \kappa$$

5.2.2 Entropie bei der idealen Flüssigkeit:

Da die ideale Flüssigkeit inkompressibel ist, $dv = 0$, bietet es sich an von der Fundamentalgleichung in der Form

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T} = \frac{du}{T}$$

auszugehen.

Es war ferner für die ideale Flüssigkeit: $c_v = c_p = c^{if}\,, \quad du = c^{if}\,dT$

Für die Entropie folgt: $ds = c^{if}\,\frac{dT}{T}$

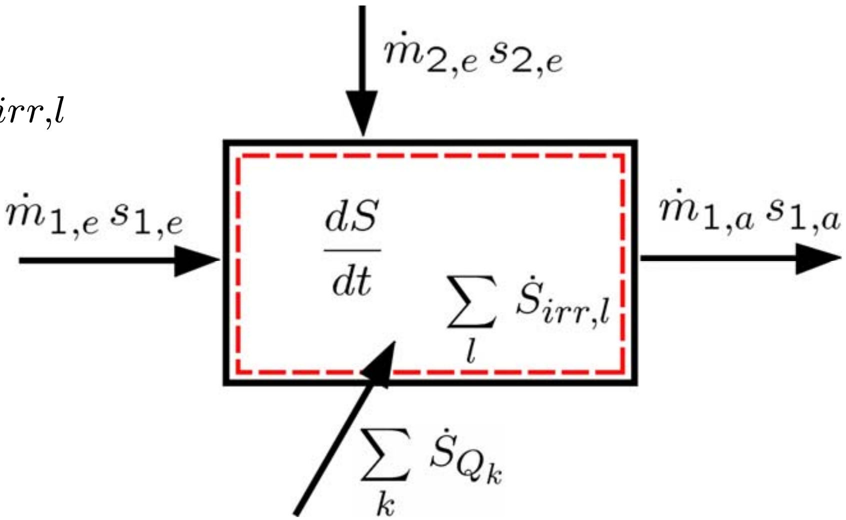
Integriert:

$$\boxed{s(T) - s(T_1) = \int_{T_1}^{T} \frac{c^{if}\,(T)}{T}\,dT}$$

5.3 Entropie und Entropieproduktion, Entropiebilanz

Die Entropie S eines Systems ändert sich durch Zu- und Abfuhr durch die mit Stoff- und Wärmeströmen über die Systemgrenzen mitgeführte Entropie und durch Bildung innerhalb des Systems.

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \dot{m}_{i,e}\, s_{i,e} - \sum_j \dot{m}_{j,a} s_{j,a} + \sum_k \dot{S}_{Q_k} + \sum_l \dot{S}_{irr,l}$$



$s_{i,e}$ und $s_{j,a}$ sind die spezifischen Entropien der ein- und austretenden Massenströme $\dot{m}_{i,e}$ und $\dot{m}_{j,a}$,

$\dot{S}_{Q_k}$ die Entropieströme durch Wärmezufuhr über die Systemgrenzen.

Die im System entropiebildenden irreversiblen Prozesse $\sum_l \dot{S}_{irr,l}$ erhöhen stets die Entropie (2. Hauptsatz):

$$\dot{S}_{irr,l} > 0$$

Beschreibt die so definierte Zustandsgröße Entropie die Irreversibilität von Prozessen?

Wir wollen zeigen, dass sich die Entropie in unterschiedlicher Weise ändert, je nachdem ob der Prozess als reversibel oder irreversibel betrachtet werden soll.

Vergleich mit 1. Hauptsatz für <u>geschlossene Systeme</u> in differentieller Form

$$\delta q - p\,dv + \delta w^R = du$$

$$ds = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{du + p\,dv}{T} = \frac{\delta q}{T} + \frac{\delta w^R}{T} = ds_q + ds_{irr}$$

$ds_q = \frac{\delta q}{T}$ ist die differentielle Entropieänderung durch Wärmeübertragung, die positiv oder negativ sein kann, je nachdem ob Wärme zu- oder abgeführt wird.

ds_{irr} ist die im System produzierte Entropieänderung, die nur größer Null (irreversibler Prozess) oder gleich Null (reversibler Prozess) sein kann.

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

$$\boxed{ds_{irr} \geq 0}$$

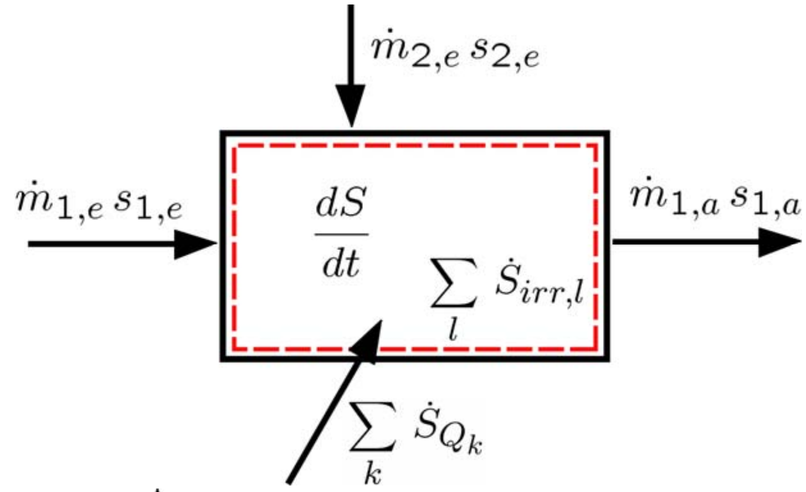
Wir wollen die Entropiebilanz und diese Aussage nun gleich nutzen , um die dazu äquivalente Aussage der Clausiusschen Ungleichung

$$\boxed{\oint \frac{\delta q}{T} < 0}$$

zu beweisen.

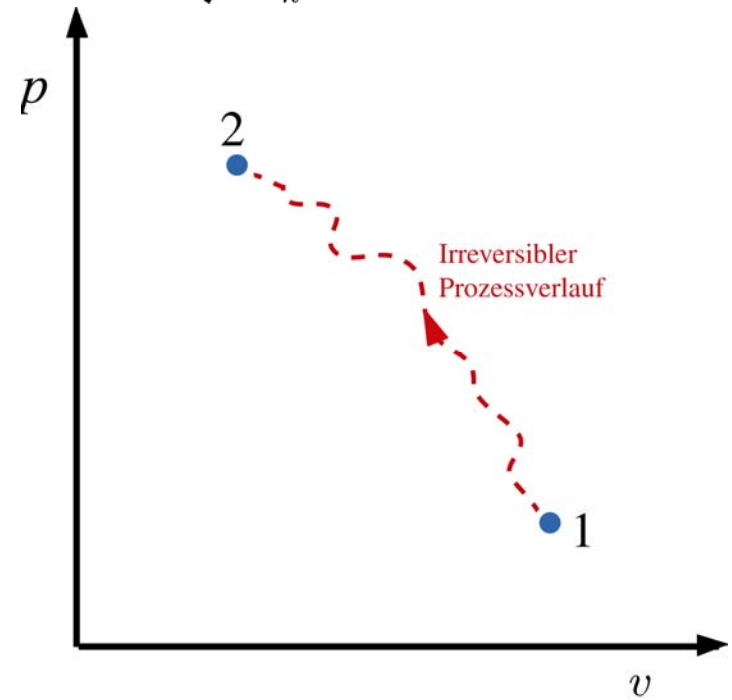
Zum Nachweis Clausiusschen Ungleichung

Betrachten wir die Entropiebilanz eines eingeschlossenen Gases bei einer Zustandsänderung 1 nach 2 und formulieren die Entropiebilanz.



$$\frac{dS}{dt} = \dot{m}_e s_e - \dot{m}_a s_a + \dot{S}_Q + \dot{S}_{irr}$$

Für ein geschlossenes System entfallen die Entropieströme. Bezogen auf die eingeschossene Masse gilt



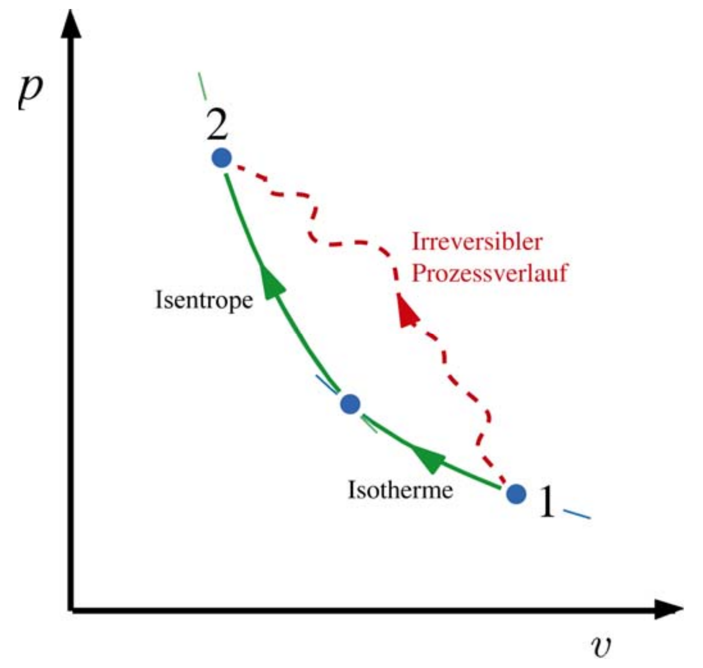
$$\frac{ds}{dt} = \dot{s}_Q + \dot{s}_{irr} = \frac{\dot{q}}{T} + \dot{s}_{irr}$$

Integration nach der Zeit liefert dann:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{ds}{dt}\, dt = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} + \int_1^2 \dot{s}_{irr}\, dt$$

Wir vergleichen die Bilanz des irreversiblen Prozesses

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} + \int_1^2 \dot{s}_{irr}\, dt$$



mit der analogen Bilanz für einen reversiblen Prozess mit $\dot{s}_{irr} = 0$, der zu denselben Zustandspunkten führt:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Gleichsetzen der Entropiedifferenz liefert:

$$\int_1^2 \frac{\delta q}{T} + \int_1^2 \dot{s}_{irr}\, dt = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Wegen des 2. Hauptsatzes $\dot{s}_{irr} > 0 \;\Rightarrow\; \int_1^2 \dot{s}_{irr}\, dt > 0$

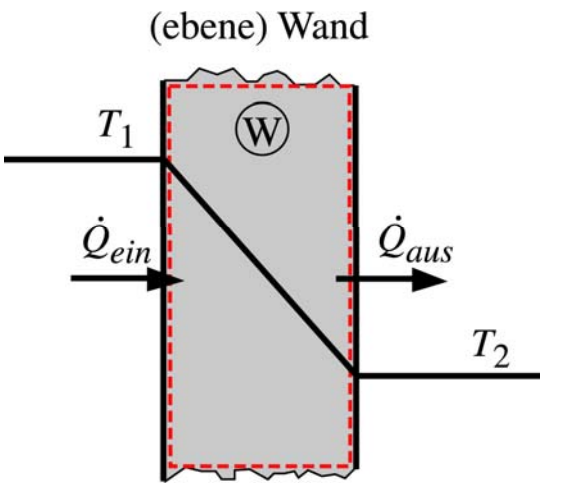
gilt die Ungleichung:

$$\int_1^2 \frac{\delta q}{T} < \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T} = s_2 - s_1$$

Für einen irreversiblen Kreisprozess, Zustandspunkt 2 identisch Zustandspunkt 1, folgt dann die Behauptung von Clausius:

$$\boxed{\oint \frac{\delta q}{T} < 0}$$

Weiteres Beispiel:



1. Hauptsatz: $\dot{Q}_{ein} = \dot{Q}_{aus} = \dot{Q}$

2. Hauptsatz:

Entropiebilanz für die Wand

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S} = \left(\frac{\dot{Q}}{T_1}\right)_{ein} - \left(\frac{\dot{Q}}{T_2}\right)_{aus} + \dot{S}_{irr}$$

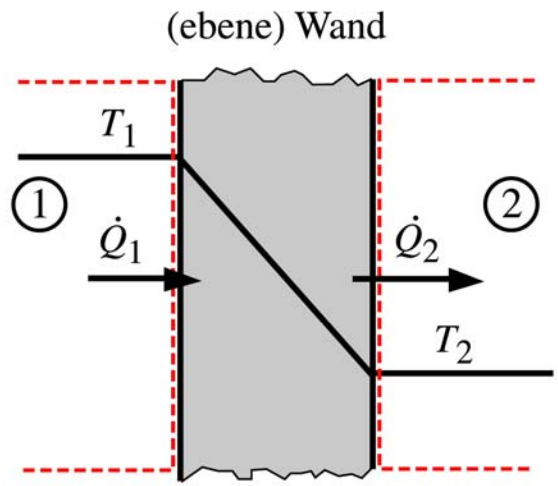
$\dot{S} = 0$, da der Zustand des Materials sich während des Wärmetransports nicht ändert.

Entropieproduktion in der Wand durch irreversiblen Wärmefluss:

$$\dot{S}_{irr} = \dot{S}_{irr_W} = \dot{Q}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \geq 0 \quad \text{da} \quad T_1 \geq T_2$$

Beispiel: Wärmeleitung durch feste Wand

Die Zustandsänderungen in den Systemen 1 und 2 werden als reversibel betrachtet (kein Temperaturgradient).



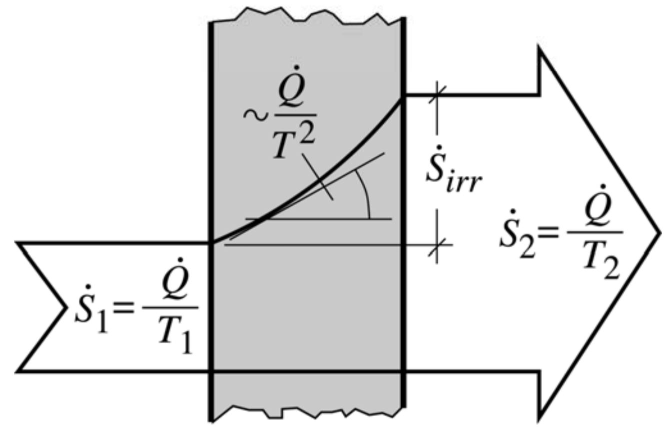
Die Entropieänderungen sind

$$\dot{Q}_1 = \dot{Q}_2 = \dot{Q}_{rev}$$

$$\dot{S}_1 = -\frac{\dot{Q}_{rev}}{T_1} < 0\,,\ \dot{S}_2 = \frac{\dot{Q}_{rev}}{T_2} > 0$$

Somit ist wegen (Bilanzsystem Wand)

$$\dot{S}_{irr} = \dot{S}_W = \dot{S}_2 - \dot{S}_1$$



Der Entropiefluss in System 2 gleich dem Entropiefluss aus System 1 plus der Entropieproduktion im wärmeleitenden Gebiet (Wand).

5.4 Entropie und Ordnung

Anzahl atomistischer Zustände der Moleküle: w

Ludwig Boltzmann

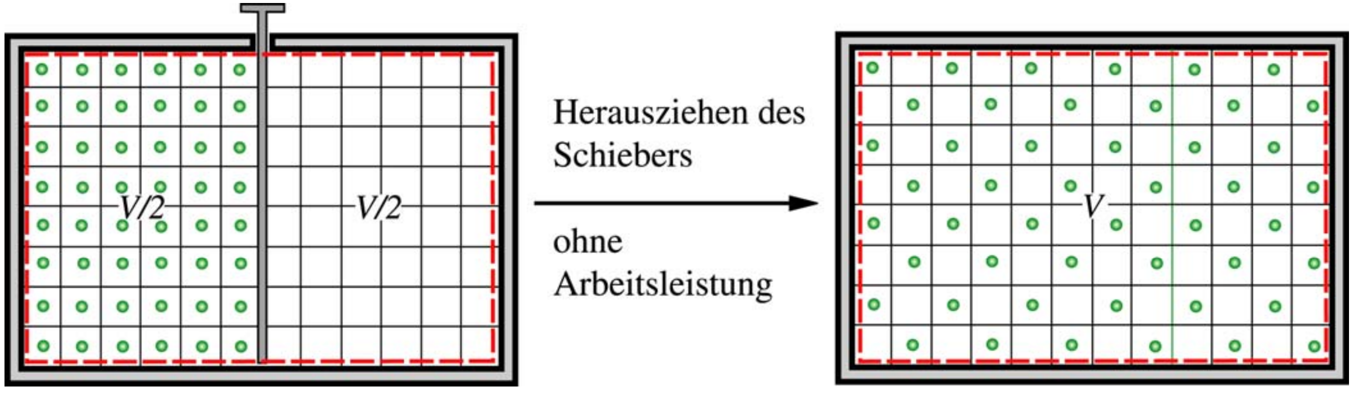
$$\boxed{S = k \ \ln\ w}$$

Boltzmann-Konstante: $k = \dfrac{\mathcal{R}}{N_A} = 1{,}380 \cdot 10^{-23}$ J/K

Ludwig Boltzmann
20 Feb. 1844 - 5 Okt. 1906


S = k. log W
LVDWIG
BOLTZMANN
1844 - 1906
GEB. CHIARI
1891 - 1977
ARTHUR

Beispiel: Verteilung eines Gases in einem adiabaten Behälter



Wir betrachten die Anzahl *w* der Möglichkeiten, die die Teilchen haben, sich zu verteilen.

Anfangsvolumen: $V_1 = V/2$ $w_1 = 1$

Volumenverdopplung: $V_2 = V$

Zwei Teilchen: Teilchen 1 hat zwei Zustände, Teilchen 2 hat zwei Zustände $\Big\}$ $w_2 = 2^2$

Drei Teilchen: Teilchen 1 hat zwei Zustände, Teilchen 2 hat zwei Zustände, Teilchen 3 hat zwei Zustände $\Big\}$ $w_2 = 2^3$

N Teilchen: $w_2 = 2^N$

Entropieänderung:

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{w_2}{w_1} = k \ln(2^N) = \frac{\mathcal{R}}{N_A} N \ln 2 = n \mathcal{R} \ln 2$$

Makroskopische (thermodynamische) Betrachtungsweise

Fundamentalgleichung: $T\,dS = dU + p\,dV$

Herausziehen des Schiebers ohne Arbeitsleistung:
(Adiabater, irreversibler Ausgleichsvorgang)

Aus 1. Hauptsatz für Gesamtsystem: $\underbrace{\delta Q}_{0} - \underbrace{p\,dV}_{0} = dU \quad \Rightarrow \quad dU = 0$

Mit Fundamentalgleichung: $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{p}{T}\,dV = \int_1^2 n\,\mathcal{R}\,\frac{dV}{V} = n\,\mathcal{R} \ln 2$

5.5 Nassdampfgebiet

Reine Stoffe im Nassdampfgebiet

$$s = s' + x\,(s'' - s')$$

Wegen $ds = \dfrac{dh - v\,dp}{T}$ folgt mit p, $T = const$: $s'' - s' = \dfrac{h'' - h'}{T} = \dfrac{r}{T}$

mit der Verdampfungsenthalpie $r = h'' - h'$.

Beispiel:

Wasserdampf wird bei p = 1 atm von ϑ_1 = 200 °C auf ϑ_2 = 20 °C abgekühlt.

3 Schritte: 1. Abkühlung des Dampfes von 200 °C auf 100 °C

2. Kondensation

3. Abkühlung des Wassers von 100 °C auf 20 °C

Entropieänderung: $s_2 - s_1 = (s'' - s_1) + (s' - s'') + (s_2 - s')$

Aus Wasserdampftafel (interpoliert) $p = 0{,}10135$ MPa

Dampf:
$$\left.\begin{aligned} s''\,(100\,^\circ\mathrm{C},\,1\,\mathrm{atm}) &= 7{,}3549\ \mathrm{kJ/(kg\,K)} \\ s_1\,(200\,^\circ\mathrm{C},\,1\,\mathrm{atm}) &= 7{,}8299\ \mathrm{kJ/(kg\,K)} \end{aligned}\right\} \quad s''-s_1 = -0{,}475\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg\,K}}$$

Kondensation: $(s' - s'')_{100\,^\circ\mathrm{C}} = -6{,}0480\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg\,K}}$

Flüssigkeit: $(s_2 - s') \approx c^{if}\,\ln\left(\frac{T_2}{T'}\right) = 4{,}18\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg\,K}}\,\ln\left(\frac{293}{373}\right) = -1{,}007\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg\,K}}$

Gesamt: $s_2 - s_1 \approx -7{,}53\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg\,K}}$

5.6 Gasgemische

Gesamtentropie des Gemisches : $$S = \sum_i n_i \, s_{i,m} = \sum_i m_i \, s_i$$

Molare und spezifische Entropie des Gemisches beim Druck p und Temperatur T

$$s_m(T, p, X_1,\ X_2, \ldots, X_n) = \sum_i X_i \, s_{i,m}(T, p, X_1,\ X_2, \ldots, X_n)$$

bzw.

$$s\,(T, p, Y_1,\ Y_2, \ldots, Y_n) = \sum_i Y_i \, s_i\,(T, p, Y_1,\ Y_2, \ldots, Y_n)$$

<u>Ideales Gasgemisch:</u> Jede Komponente verhält sich so, als würde sie das zur Verfügung stehende Volumen allein ausfüllen, d. h. sie steht unter dem Partialdruck p_i.

Ihre Entropie ist dann: $$s_{i,m}(T, p, X_i) = s_{i,m}(T, p) - \mathcal{R} \ln\left(\frac{p_i}{p}\right) , \qquad \frac{p_i}{p} = X_i$$

bzw.

$$s_i(T, p, Y_i) = s_i(T, p) - R_i \ln\left(\frac{p_i}{p}\right)$$

Molare Entropie und spezifische Entropie des Gemisches:

$$s_m(T, p, X_1, X_2, ..., X_n) = \sum_i X_i \, s_{i,m}(T, p) - \mathcal{R} \sum_i X_i \ln X_i$$

bzw.

$$s\,(T, p, Y_1, Y_2, ..., Y_n) = \sum_i Y_i \, s_i(T, p) - \bar{R} \sum_i Y_i \ln Y_i$$

Bei einer Vermischung von idealen Gasen wird daher folgende Entropie produziert:

Zustand 1 (unvermischt): $S_1 = \sum n_i \, s_{i,m} \, (T, p)$

Zustand 2 (vermischt): $S_2 = n \, s_m(T,p) = \sum_i n_i \, s_{i,m}(T,p) - n \, \mathcal{R} \sum_i X_i \ln X_i$

Mischungsentropie:

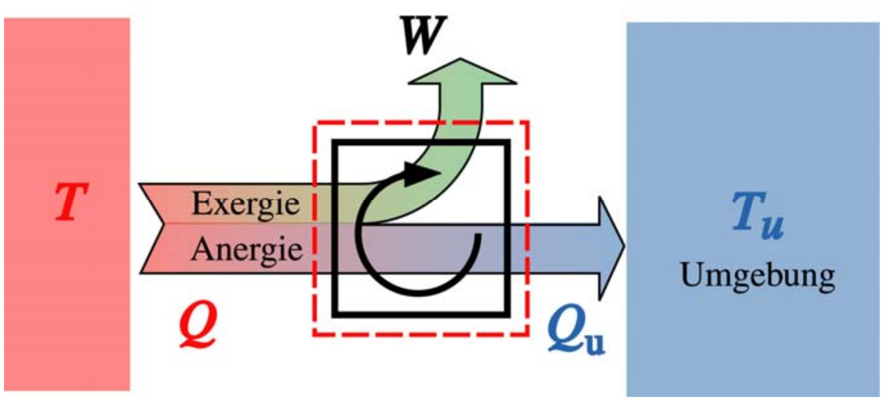
$$S_2 - S_1 = -n \, \mathcal{R} \sum X_i \ln X_i \; > 0$$

Die Entropiedifferenz ist stets positiv. Der Vorgang des Vermischens läuft spontan ab. Eine spontane Entmischung wird dagegen nicht beobachtet.

5.7 Exergie

Die Exergie bezeichnet die maximale Arbeit, die in einem reversiblen Prozess beim Austausch mit einer vorgegebenen Umgebung (z. B. p_u, T_u, h_u, s_u, $c = 0$, $z = 0$) gewonnen werden kann.

Flussbild für die reversible Maschine



Exergie der Wärme: E_Q

Anergie der Wärme : B_Q

5.7.1 Exergie und Anergie eines Wärmestroms

Bilanz an der reversiblen Maschine: $\dot{E}_Q = \dot{W}$

Exergiestrom

$$\dot{E}_Q = \left(1 - \frac{T_u}{T}\right)\dot{Q} = \eta_C(T_u, T)\,\dot{Q}$$

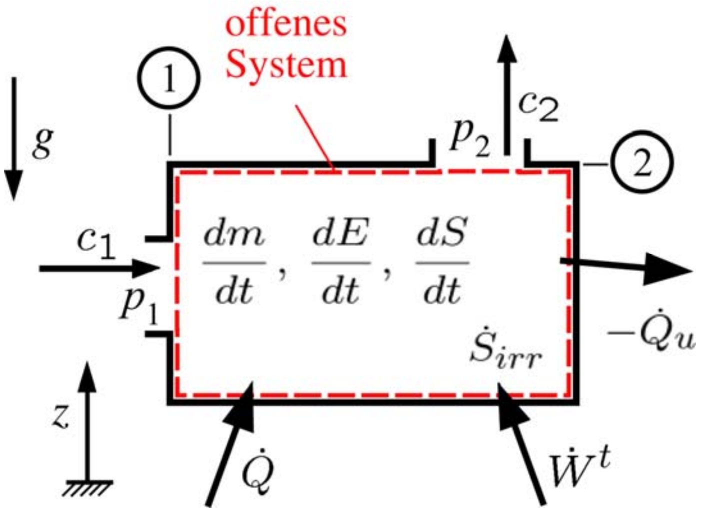
mit dem Carnot-Faktor $\eta_C(T_u, T) = 1 - \dfrac{T_u}{T}$

Anergiestrom

$$\dot{B}_Q = \dot{Q} - \dot{E}_Q = \frac{T_u}{T}\,\dot{Q}$$

5.7.2 Exergie und Anergie eines Stoffstroms

Ausgangspunkt: stationäres, offenes System



1. Hauptsatz für den stationären Fließprozess

$$\frac{dE}{dt} = 0 \Rightarrow$$

$$\dot{Q} + \dot{Q}_u + \dot{W}^t = \dot{m}\left(h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + g\,(z_2 - z_1)\right)$$

In der Bilanz sind für die Durchführung der Rechnung zuzuführende ($\dot{Q}$) und abzuführenden Wärme ($\dot{Q}_u$) getrennt aufgeführt.

2. Hauptsatz

$$\frac{dS}{dt} = 0 = \dot{m}\,(s_1 - s_2) + \underbrace{\frac{\dot{Q}}{T} + \frac{\dot{Q}_u}{T_u}}_{\text{Entropie der reversiblen Wärmeaustauschprozesse}} + \dot{S}_{irr} \quad \Rightarrow \quad \dot{Q}_u = \dot{m}\,T_u\,(s_2 - s_1) - \frac{T_u}{T}\,\dot{Q} - T_u\,\dot{S}_{irr}$$

Gesamtexergiestrom $\dot{E}_{QS}$ durch Wärme und Stoffströme:

Für maximale Arbeit ist der Zustand 2 der Umgebungszustand, 2 → u,

und $c_2 = 0$, $z_2 = 0$ sowie der Prozess reversibel: $\dot{S}_{irr} = 0$

$$\dot{E}_{QS} = -\dot{W}_{max}^{t,rev} = \underbrace{\left(1 - \frac{T_u}{T}\right)\dot{Q}}_{\text{Exergie des Wärmestroms}} + \underbrace{\dot{m}\left(h_1 - h_u - T_u\,(s_1 - s_u) + \frac{1}{2}\,c_1^2 + g\,z_1\right)}_{\text{Exergie des Stoffstroms}}$$

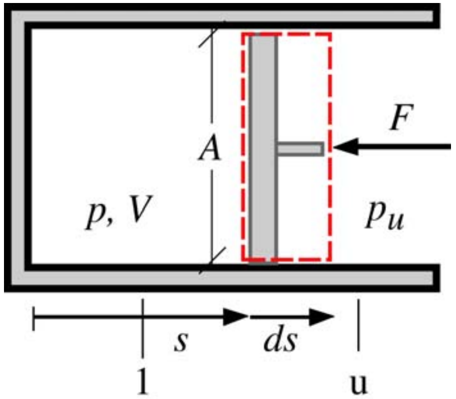
Exergie des Stoffstroms: $$\dot{E}_S = \dot{m}\left(\underbrace{h_1 - h_u - T_u\,(s_1 - s_u)}_{\text{Exergie der Enthalpie}} + \frac{1}{2}\,c_1^2 + g\,z_1\right)$$

Anergie des Stoffstroms: $$\dot{B}_S = \dot{m}\,T_u\,(s_1 - s_u)$$

Die mitgeführten kinetischen und potentiellen Energien sind demnach reine Exergie.

Beispiel: Exergie der inneren Energie

Geschlossenes System im Zustand p_1, T_1 wird auf den Umgebungszustand p_u, T_u gebracht. Damit ist eine Volumenänderung verbunden.



Betrachte geschlossenes Zylinder-Kolbensystem

Die an der Kolbenstange abführbare Nutzarbeit muss dann die in der inneren Energie U gespeicherte Exergie E_U darstellen. Die maximale Nutzarbeit erhalten wir für einen reversiblen Prozess. Es ist damit:

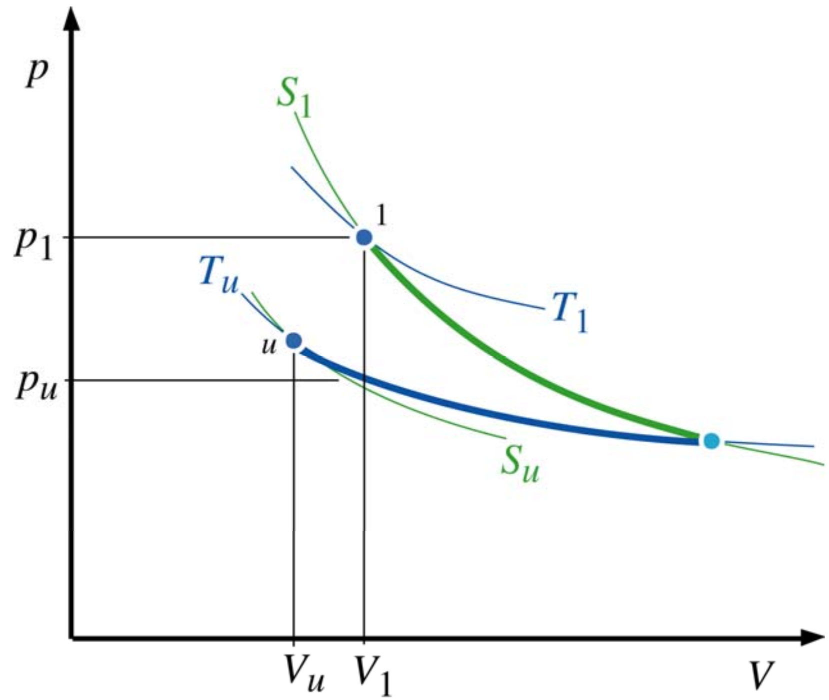
$$E_U = -W_{rev}^N = -\int_1^u \vec{F}\cdot d\vec{s} = \int_1^u (p-p_u)\,dV = -W_{1u}^V - p_u\,(V_u - V_1)$$

Die Volumenänderungsarbeit errechnet sich aus dem 1. Hauptsatz zu:

$$Q_{1u}^{rev} + W_{1u}^V = U_u - U_1$$

Daraus folgt für die Exergie der inneren Energie: $E_U = U_1 - U_u + Q_{1u}^{rev} + p_u\,(V_1 - V_u)$

Die in dieser Formel enthaltene Wärme ist eine prozessabhängige Größe, die wir durch Zustandsgrößen ausdrücken wollen.
Wir benutzen die Definition der Entropie $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ und konstruieren einen reversiblen Prozess der vom Zustand 1 zum Umgebungszustand u führt, um die Entropieänderung zu berechnen.



Eine Möglichkeit obige Definitionsgleichung für die Entropie integrieren zu können, ist es, eine isentrope und eine quasistatische isotherme Zustandsänderung hintereinanderzuschalten.

Für die ausgetauschte Wärme erhalten wir damit

$$Q_{1u}^{rev} = T_u \left(S_u - S_1 \right)$$

und für die Exergie E_U der inneren Energie:

$$\boxed{E_U = U_1 - U_u - T_u \left(S_1 - S_u \right) + p_u \left(V_1 - V_u \right)}$$

5.7.3 Exergiebilanzen und exergetische Wirkungsgrade

Der Wärmestrom $\dot{Q}$ wird bei der Temperatur T_m zugeführt

$$\dot{E}_Q = (1 - \frac{T_u}{T_m})\,\dot{Q} = \eta_C(T_u, T_m)\,\dot{Q}$$

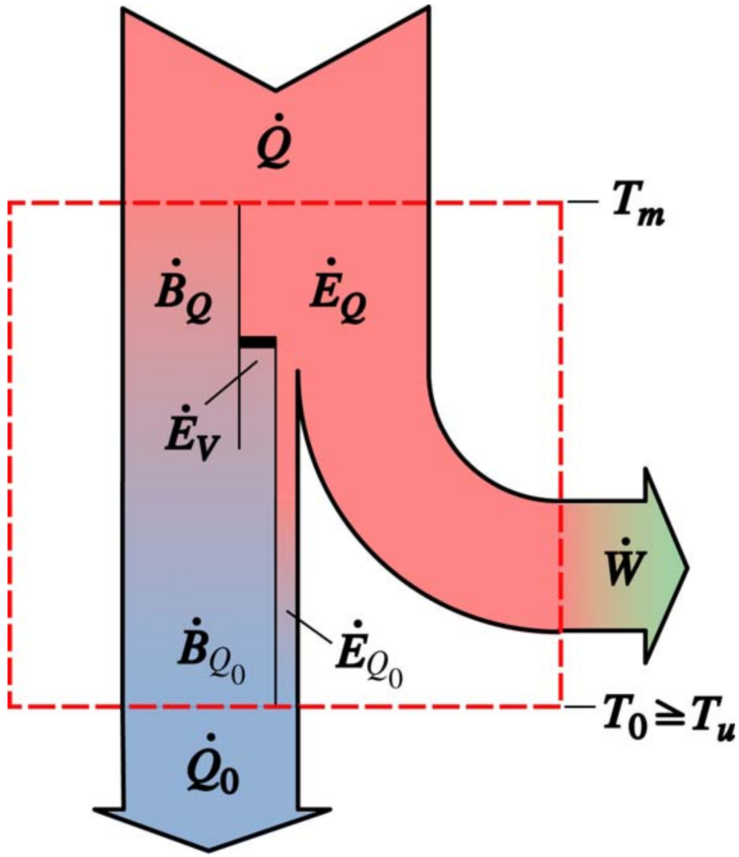
Der Wärmestrom $\dot{Q}_0$ wird bei $T_0 \geq T_u$ abgeführt

$$\dot{E}_{Q_0} = (1 - \frac{T_u}{T_0})\,\dot{Q}_0 = \eta_C(T_u, T_0)\,\dot{Q}_0$$

Bei nicht reversiblen Prozessen:

Exergieverluststrom

$$\dot{E}_V = T_u\,\dot{S}_{irr} > 0$$



Bilanz des Exergiestromes:

$$\dot{E}_Q = \dot{W} + \dot{E}_{Q_0} + \dot{E}_V$$

Gewonnene Leistung:

$$\dot{W} = \dot{E}_Q - \dot{E}_{Q_0} - \dot{E}_V = (1 - \frac{T_u}{T_m})\,\dot{Q} - (1 - \frac{T_u}{T_0})\,\dot{Q}_0 - \dot{E}_V$$

<u>Wirkungsgrade</u>

Thermischer Wirkungsgrad:

$$\eta_{th} = \frac{\dot{W}}{\dot{Q}} = \frac{\dot{W}}{\dot{E}_Q}\,\frac{\dot{E}_Q}{\dot{Q}} = \zeta\,(1 - \frac{T_u}{T_m}) = \zeta\,\eta_C(T_u, T_m)$$

Exergetischer Wirkungsgrad:

$$\zeta = \frac{\dot{W}}{\dot{E}_Q} = 1 - \frac{\dot{E}_{Q_0}}{\dot{E}_Q} - \frac{\dot{E}_V}{\dot{E}_Q}$$