

THERMODYNAMIK

Tipler-Mosca 19. Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik

19.1 Wärmekraftmaschinen und der Zweite Hauptsatz

19.2 Kältemaschinen und der Zweite Hauptsatz

19.3 Die Gleichwertigkeit der Formulierung des Zweiten Hauptsatzes

19.4 Der Carnot'sche Kreisprozess

19.5 Wärmepumpen

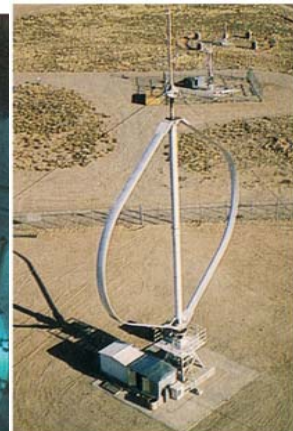
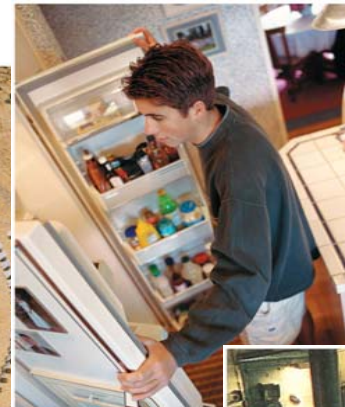
19.6 Irreversibilität und Unordnung

19.7 Entropie

19.8 Entropie und die Verfügbarkeit der Energie

19.9 Entropie und Wahrscheinlichkeit

19.10 Der Dritte Hauptsatz



Alonso-Finn 16. Thermodynamik

16.1 Einführung

16.2 Innere Energie und Arbeit

16.3 Vielteilchensysteme: Arbeit

16.4 Vielteilchensysteme: Wärme

16.5 Vielteilchensysteme: Energetisches Gleichgewicht

16.6 Spezielle Prozesse

16.7 Wärmekapazität

16.8 Reversible und irreversible Prozesse

16.9 Entropie und Wärme

16.10 Effizienz einer thermischen Maschine arbeitend in einem Carnot-Cyclus

16.11 Das Entropiegesetz

17. Statistische Mechanik

17.1 Einführung

17.2 Statistisches Gleichgewicht

17.3 Maxwell-Boltzman-Verteilungsgesetz

17.4 Statistische Definition der Temperatur

17.5 Energie- und Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle in einem idealen Gas

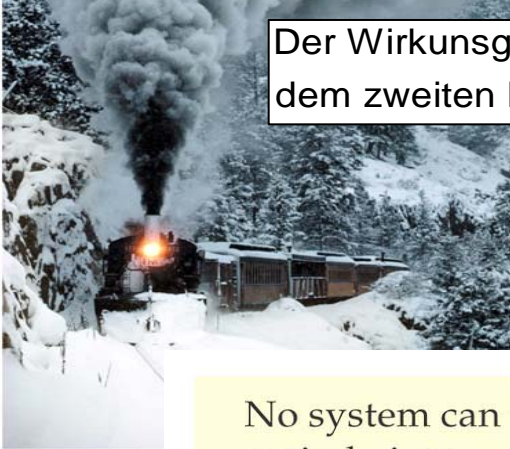
17.6 Experimentelle Überprüfung des Maxwell-Boltzmann-Verteilungsgesetzes

17.7 Thermisches Gleichgewicht

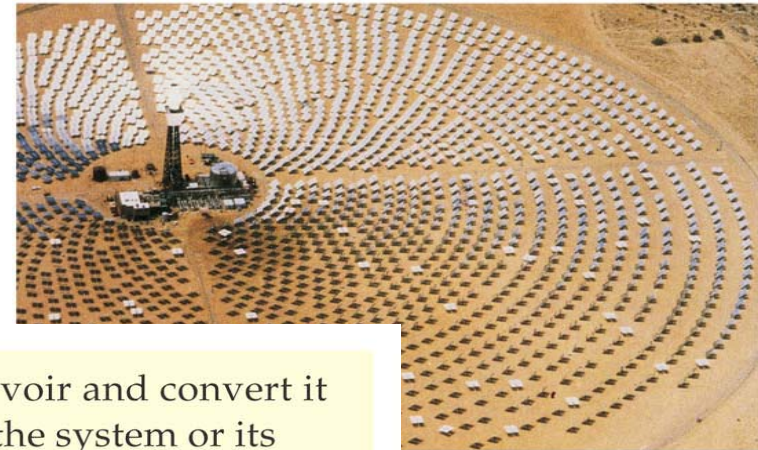
17.8 Entropie

17.9 Gesetz der Entropiezunahme

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt, daß die Gesamtenergie in einem abgeschlossenen System erhalten bleibt. Zwar bleibt die Gesamtenergie stets dieselbe, aber es gibt nutzbare und weniger nutzbare Energieformen. Die Möglichkeit oder die Unmöglichkeit, eine vorhandene Energiemenge zu nutzen, ist Gegenstand des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.



Der Wirkungsgrad einer Dampfmaschine gehorcht dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.



No system can take energy as heat from a single reservoir and convert it entirely into work without additional net changes in the system or its surroundings.

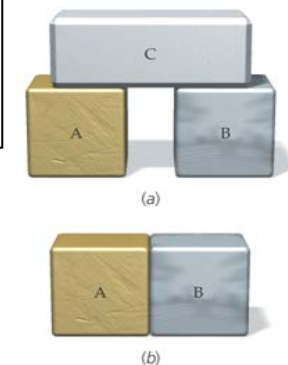
SECOND LAW OF THERMODYNAMICS: KELVIN STATEMENT

Zwischen den Rollen, die Wärme und Arbeit spielen, herrscht eine Art Unsymmetrie, die aber aus dem ersten Hauptsatz nicht hervorgeht. Diese Unsymmetrie hängt mit der Tatsache, daß manche Prozesse irreversibel sind.

Alle irreversible Prozesse gehorchen dem zweiten Hauptsatz.

A process whose only net result is to transfer energy as heat from a cooler object to a hotter one is impossible.

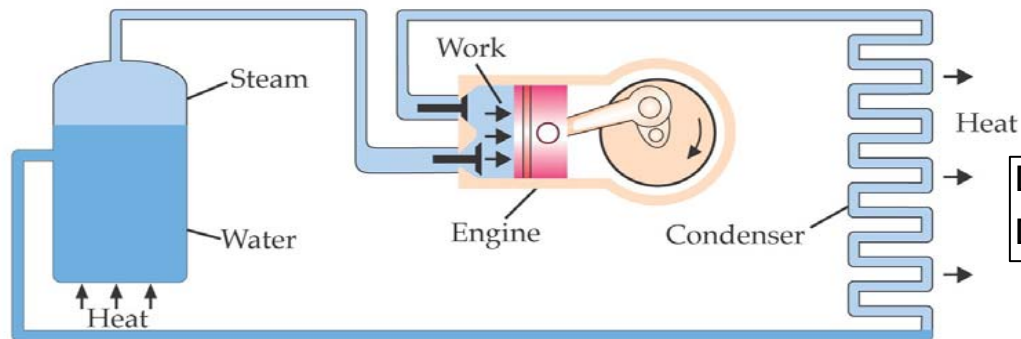
SECOND LAW OF THERMODYNAMICS: CLAUSIUS STATEMENT



19.1 Wärmekraftmaschinen und der Zweite Hauptsatz (Heat engines and the second law of thermodynamics)

Wärmekraftmaschine: zyklisch arbeitende Vorrichtung ausgestattet mit einer Arbeitssubstanz, mit der möglichst viel Wärme in mechanische Arbeit umgesetzt wird.

Die Arbeitssubstanz nimmt bei der Temperatur T_h die Wärmemenge Q_h auf, verrichtet die Arbeit $|W|$ und gibt bei der tieferen Temperatur T_c die Wärmemenge $|Q_c|$ ab. Dann kehrt sie in den Anfangszustand zurück, so daß sich insgesamt ein Kreisprozess vollzieht.



Das Prinzip der Dampfmaschine: Der unter hohem Druck erzeugte Dampf verrichtet Arbeit am Kolben.



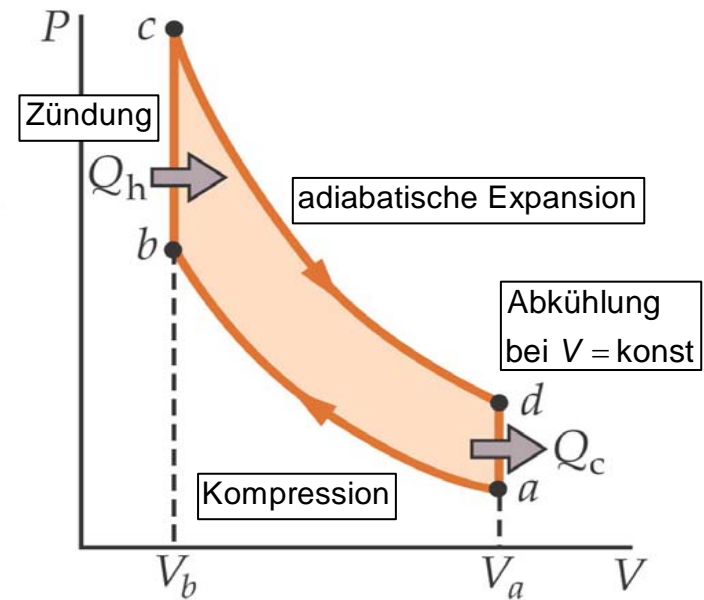
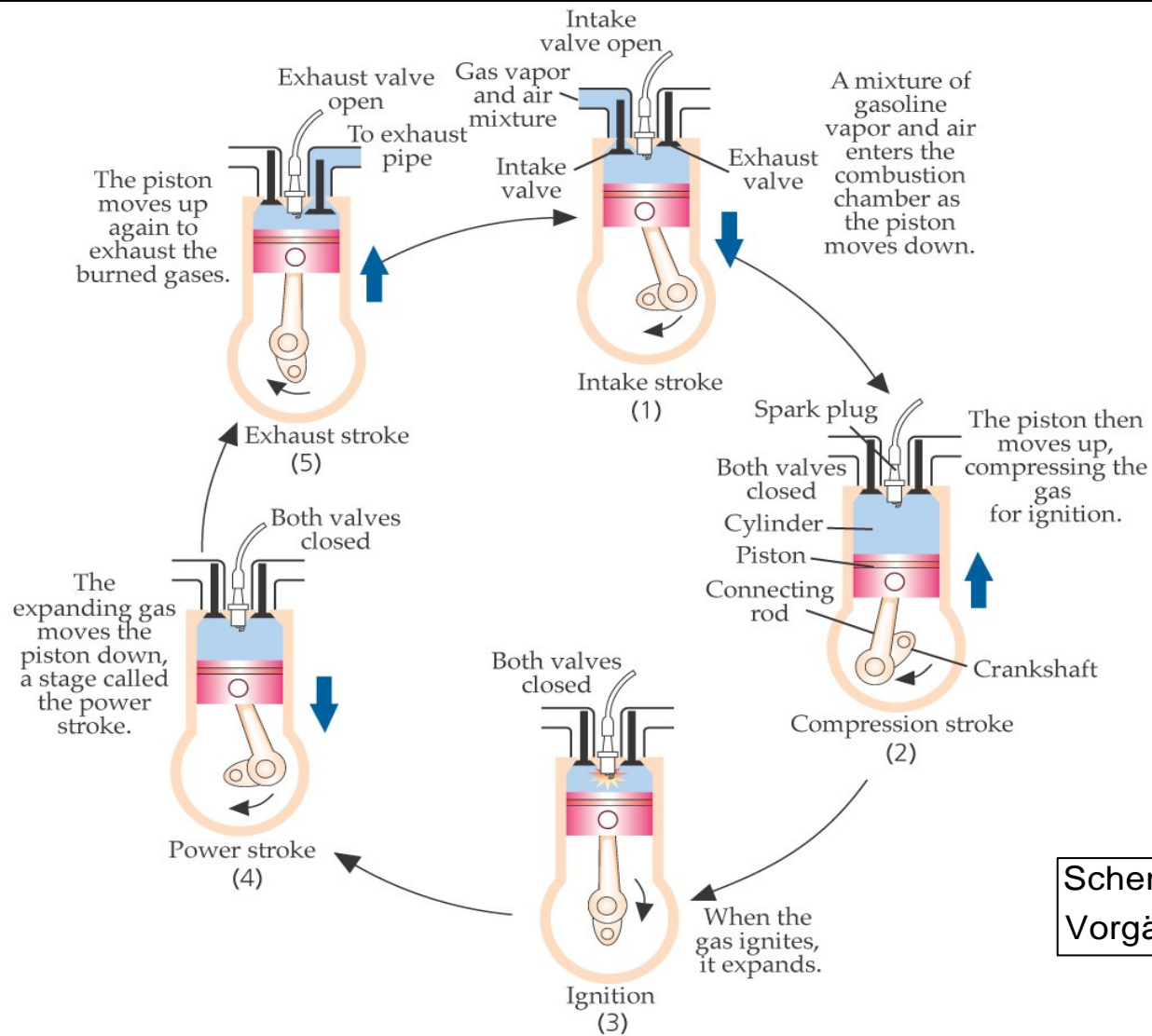
Dampfmaschinen, erfunden Mitte des 18. Jahrhunderts, waren die ersten Wärmekraftmaschinen.

Verwendung:

früher \Rightarrow Abpumpen von Wasser aus Schächten, Antrieb von Lokomotiven

heute \Rightarrow Antrieb von Generatoren zur Erzeugung von elektrischen Strom.

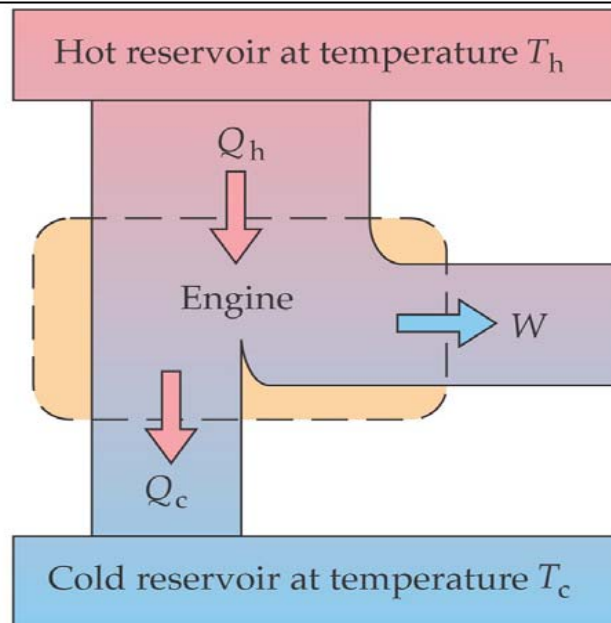
Ottomotor: Wärmekraftmaschine mit innerer Verbrennung (im Gegensatz zur Dampfmaschine, bei der die Wärmerezeugung außerhalb des Arbeitsvolumen stattfindet)



Schematisches p-V-Diagramm für die Vorgänge im Otto-Motor: "Otto-Kreisprozess".

Funktionsweise des Viertakt-Ottomotors.

Das Prinzip der Wärmekraftmaschine



Wärmereservoir: idealisierte Vorrichtung, deren Wärmekapazität so groß ist, daß sie Wärme aufnehmen oder abgeben kann, ohne daß sich ihre Temperatur merklich ändert.

In der Praxis:

wärmeres Reservoir = verbrennender Brennstoff oder Kraftstoff,
kälteres Reservoir = umgebende Atmosphäre oder auch ein Gewässer.

Q_h , W , and Q_c represent magnitudes and are positive.

Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik auf die Kraftmaschine: aus $\Delta U = Q + W = 0$ da Anfangszustand und Endzustand nach dem Durchlauf eines vollständigen Zyklus identisch sind \Rightarrow

$|W| = Q_h - Q_c$ wobei

$|W|$: Betrag der von der Wärmekraftmaschine in einem vollständigen Zyklus netto verrichtete Arbeit,
 $Q_h - Q_c$: die dem System in einem vollständigen Zyklus netto zugeführte Wärmeenergie.

Wirkungsgrad ε einer Wärmekraftmaschine: Verhältnis der abgegebenen Arbeit $|W|$ zu der aus dem Wärmereservoir zugeführte Wärmemenge Q_h :

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} \quad 19-2$$

DEFINITION—EFFICIENCY OF A HEAT ENGINE

Beispiel 19.1: Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine

Wärmekraftmaschine, während eines jeden Zyklus $Q_h = 200 \text{ J}$, $Q_c = 160 \text{ J}$, gesucht Wirkungsgrad ε :

aus Gl. (19.2) $\varepsilon = \frac{|W|}{Q_h} \Rightarrow$ mit $|W| = Q_h - Q_c = 200 \text{ J} - 160 \text{ J} = 40 \text{ J} \Rightarrow$

$$\varepsilon = \frac{|W|}{Q_h} = \frac{40 \text{ J}}{200 \text{ J}} = 0.20 \text{ oder } 20\%$$

Beispiel 19.2: Wirkungsgrad eines idealen Verbrennungsmotors

mögliches Prüfungsbeispiel



Aufgrund von Kosten-Nutzen-Rechnungen ist man bestrebt einen möglichst hohen Wirkungsgrad zu erreichen.

Dampfmaschinen: $\varepsilon \leq 40\%$, Verbrennungsmotoren $\varepsilon \leq 50\%$.

Bei $\varepsilon = 100\%$ würde die gesamte dem Wärmereservoir entnommene Wärmemenge Q_h in Arbeit umgesetzt, und es würde keine Wärme an das kältere Reservoir abgegeben; dies ist aber unmöglich bei zyklisch arbeitende Wärmekraftmaschinen:

It is impossible for a heat engine working in a cycle to produce *only the effect* of extracting heat from a single reservoir and performing an equivalent amount of work.

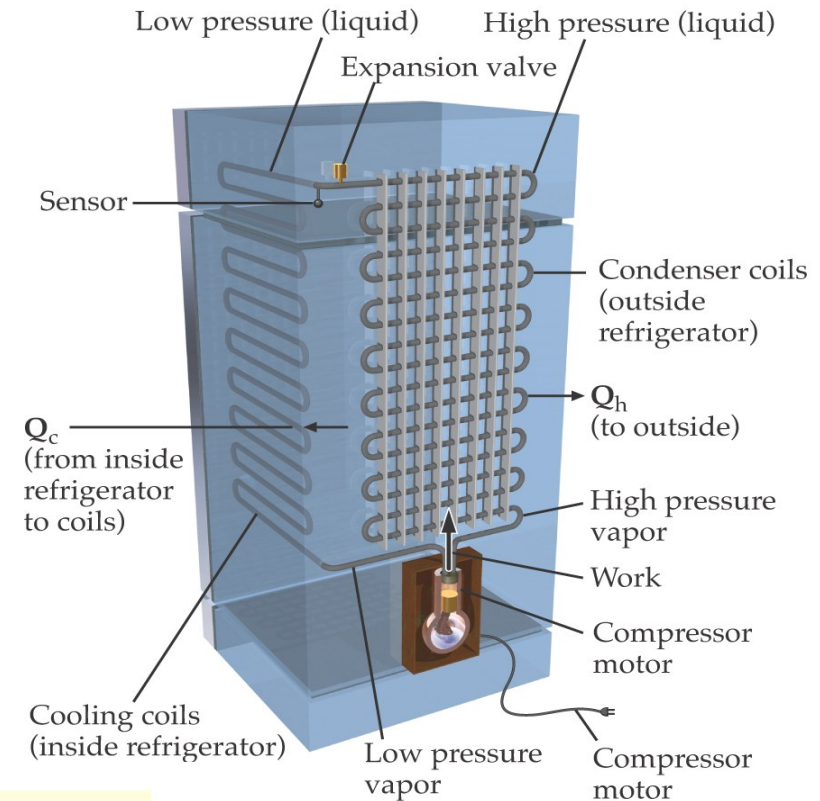
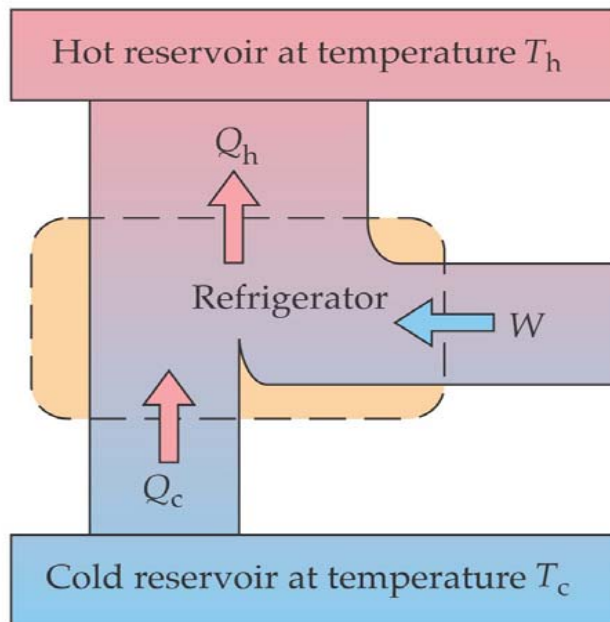
SECOND LAW OF THERMODYNAMICS: HEAT-ENGINE STATEMENT

Der zweite Hauptsatz besagt also: Wollen wir in einem zyklischen Prozess die einem Wärmereservoir entnommene Wärmeenergie in Arbeit umsetzen, so muß ein kälteres Wärmereservoir vorhanden sein, um einen Teil der dem wärmeren Reservoir entnommenen Energie aufzunehmen.

19.2 Kältemaschinen und der Zweite Hauptsatz (Refrigerators and the second law of thermodynamics)

Eine Kältemaschine ist im Prinzip eine Wärmekraftmaschine mit umgekehrter Arbeitsrichtung.

Das Prinzip der Kältemaschine



It is impossible for a refrigerator working in a cycle to produce *only the effect* of extracting heat from a cold object and reject the same amount of heat to a hot object.

SECOND LAW OF THERMODYNAMICS: REFRIGERATOR STATEMENT

Leistungszahl $\varepsilon_{\text{KM}} > 1$, üblicherweise zwischen 5 und 6; je höher die Leistungszahl, desto effizienter arbeitet die Kältemaschine. Wegen des zweiten Hauptsatzes kann die Leistungszahl nicht unendlich groß werden.

$$\text{COP} = \frac{Q_c}{W} \quad 19-3$$

DEFINITION—COEFFICIENT OF PERFORMANCE (REFRIGERATOR)

Wasser mit $t_i=10^\circ\text{C}$, Gefrierschrank mit Leistungszahl 5.5, aufgenommene Leistung $P=550\text{ W}$, davon 10% verwendet zum Kühlen des Wassers;

gesucht: Dauer des Kühlprozesses bis Eiskwürfel produziert werden \Rightarrow

aus der Definition der Leistung $P = \frac{W}{t} \Rightarrow t = \frac{W}{P},$

aus der Leistungszahl $\text{COP} = \varepsilon_{\text{KM}} = \frac{Q_c}{W} \Rightarrow W = \frac{Q_c}{\varepsilon_{\text{KM}}},$

aus $Q_c = Q_{10 \rightarrow 0} + Q_{\text{eis}}$ mit $Q_{10 \rightarrow 0} = mc_w \Delta T = (1\text{ kg})(4.18\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1})(10\text{ K}) = 41.8\text{ kJ}$ und

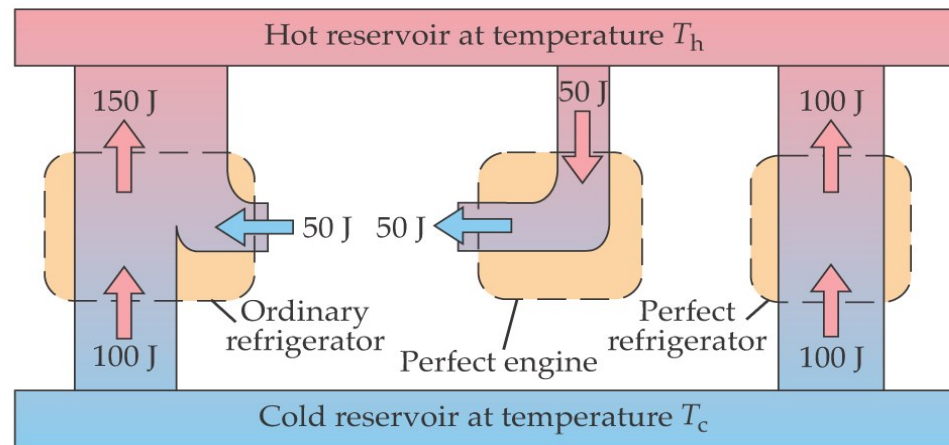
$Q_{\text{eis}} = mL_{f,W} = (1\text{ kg})(333.5\text{ kJ kg}^{-1}) = 333.5\text{ kJ} \Rightarrow Q_c = Q_{10 \rightarrow 0} + Q_{\text{eis}} = 41.8\text{ kJ} + 333.5\text{ kJ} = 375\text{ kJ} \Rightarrow$

daraus $W = \frac{Q_c}{\varepsilon_{\text{KM}}} = \frac{375\text{ kJ}}{5.5} = 68.2\text{ kJ} \Rightarrow$

mit $t = \frac{W}{P}$ und $P = 10\%$ von $550\text{ W} = 55\text{ W} \Rightarrow t = \frac{68.2\text{ kJ}}{55\text{ W}} = \frac{68.2\text{ kJ}}{55\text{ J s}^{-1}} = 1260\text{ s} = 0.34\text{ h}$

19.3 Die Gleichwertigkeit der Formulierung des Zweiten Hauptsatzes (Equivalence of the heat-engine and refrigerator statements)

Die beiden vorher angegebenen Formulierungen des zweiten Hauptsatzes - die für Wärmekraftmaschinen und die für Kältemaschinen - sind absolut gleichwertig.



(a)
An ordinary refrigerator removes 100 J from a cold reservoir, requiring the input of 50 J of work.

(b)
A perfect heat engine violates the heat engine statement of the second law by removing 50 J from the hot reservoir and converting it completely into work.

(c)
Putting the two together makes a perfect refrigerator that violates the refrigerator statement of the second law by transferring 100 J from the cold reservoir to the hot reservoir with no other effect.

Zum Beweis der Gleichwertigkeit der Wärmekraftmaschinen- und der Kältemaschinen-Formulierung des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik: Wenn die Wärmekraftmaschinen-Formulierung des zweiten Hauptsatzes falsch ist, muss es auch die Kältemaschinen-Formulierung \Rightarrow Somit sind beide Formulierungen gleichwertig.

19.4 Der Carnot'sche Kreisprozess (The Carnot engine)

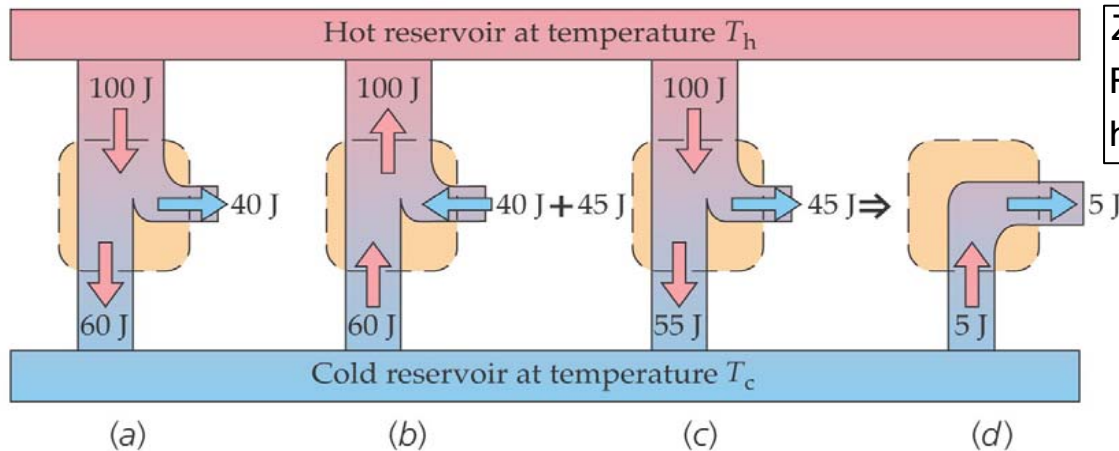
Wie hoch ist der maximale Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine?

No engine working between two given heat reservoirs can be more efficient than a reversible engine working between those two reservoirs.

Carnot-Prinzip

CARNOT THEOREM

Eine zwischen zwei gegebenen Wärmereservoirien zyklisch und vollständig reversibel arbeitende Maschine nennt man Carnot-Maschine, und ihr Arbeitszyklus Carnot-Kreisprozess.



Zum Carnot-Prinzip: die zwischen den beiden Reservoirien reversibel arbeitende Maschine hat den maximalen Wirkungsgrad.

1. No mechanical energy is transformed into thermal energy by friction, viscous forces, or other dissipative forces.
2. Energy transfer as heat can only occur between objects at the same temperature (or infinitesimally near the same temperature).
3. The process must be quasi-static so that the system is always in an equilibrium state (or infinitesimally near an equilibrium state).

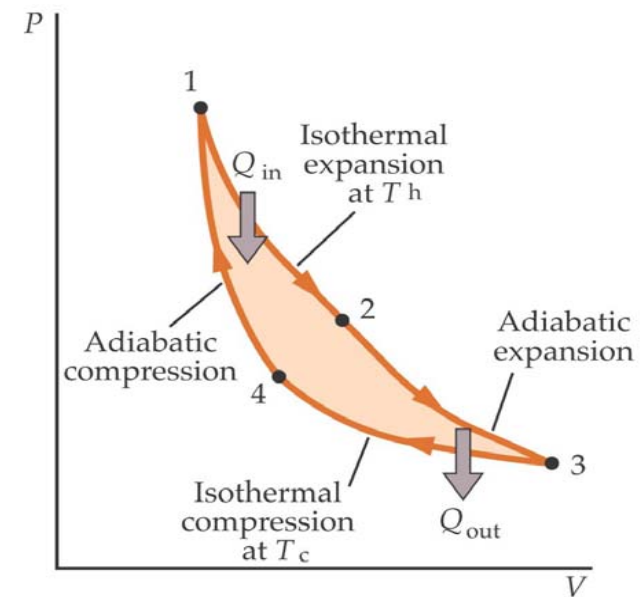
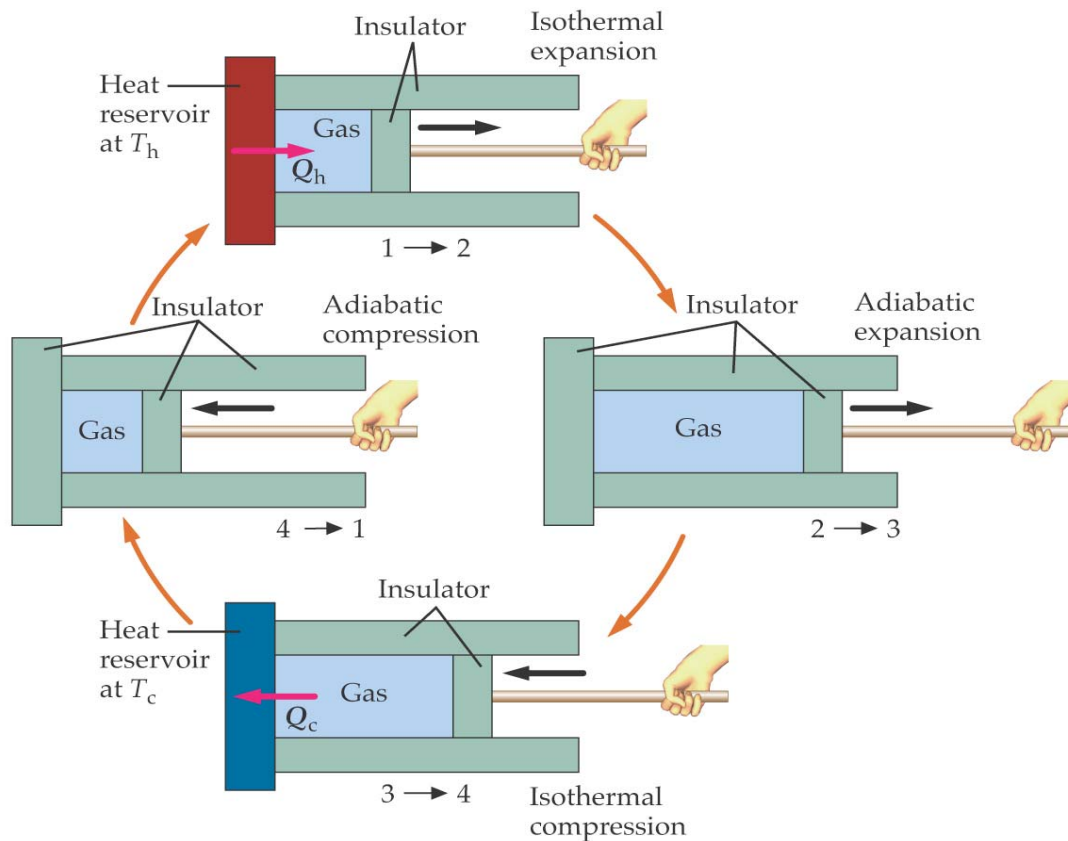
CONDITIONS FOR REVERSIBILITY

Jeder Prozess, der auch nur eine dieser Bedingungen nicht erfüllt, ist irreversibel.

Der Carnot-Kreisprozess besteht aus vier reversibel ablaufenden Schritten:

1. A quasi-static isothermal absorption of heat from a hot reservoir
2. A quasi-static adiabatic expansion to a lower temperature
3. A quasi-static isothermal exhaustion of heat to a cold reservoir
4. A quasi-static adiabatic compression back to the original state

STEPS IN A CARNOT CYCLE



Der Carnot-Kreisprozess, durchgeführt mit einem idealen Gas.

Wirkungsgrad ε_c des Carnot-Kreisprozesses mit der Arbeitssubstanz ideales Gas:

aus Gl. (19.2) $\varepsilon = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h} \Rightarrow$

Isotherme Expansion vom Zustand 1 zum Zustand 2 \Rightarrow Aufnahme von $Q_h \Rightarrow$ aus $\Delta U = Q + W$ und

isotherme Expansion bei $T_h \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q_h = -W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_h}{V} dV = nRT_h \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1};$

Isotherme Kompression vom Zustand 3 zum Zustand 4 \Rightarrow Abgabe von $Q_c \Rightarrow$ aus $\Delta U = Q + W$ und

isotherme Kompression bei $T_c \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow |Q_c| = |-W_{3 \rightarrow 4}| = \left| \int_{V_3}^{V_4} p dV \right| = \left| \int_{V_3}^{V_4} \frac{nRT_c}{V} dV \right| = \left| nRT_c \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} \right| =$

$$\left| nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \right| = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}; \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_c|}{Q_h} = \frac{T_c \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_h \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

adiabatische Expansion \Rightarrow mit Gl. (18.35) $\Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{konstant} \Rightarrow T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1}$

adiabatische Kompression $\Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{konstant} \Rightarrow T_c V_4^{\gamma-1} = T_h V_1^{\gamma-1} \Rightarrow$

daraus T_c und T_h durch Division eliminiert $\Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow$

$$\frac{|Q_c|}{Q_h} = \frac{T_c \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_h \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_c}{T_h} \Rightarrow \text{Carnot-Wirkungsgrad } \varepsilon_c = \varepsilon_{\max} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

$$\varepsilon_c = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad 19-6$$

Der Carnot-Wirkungsgrad gibt eine theoretische Obergrenze für die Effizienz von Wärmekraftmaschinen an.

CARNOT EFFICIENCY

Beispiel 19.4: Der Wirkungsgrad einer Dampfmaschine

Dampfmaschine, heißes Wärmereservoir bei $T_h = 373 \text{ K}$, kaltes Wärmereservoir bei $T_c = 273 \text{ K}$:

Teil a) gesucht maximaler Wirkungsgrad $\varepsilon_{\max} = \varepsilon_C \Rightarrow \varepsilon_C = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{273 \text{ K}}{373 \text{ K}} = 0.268 = 26.8\%$;

Teil b) Wärmekraftmaschine umgekehrt betrieben, gesucht Leistungszahl der Kältemaschine:

für Kältemaschine $\varepsilon_{\text{KM}} = \text{COP} = \frac{Q_c}{W}$, für Wärmekraftmaschine $\varepsilon = \frac{W}{|Q_h|} \Rightarrow$ die Maschine muß bei maximalem

Wirkungsgrad reversibel arbeiten $\Rightarrow \varepsilon_{\text{KM}} = \text{COP} = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{\varepsilon |Q_h|} \Rightarrow$ mit Gl. (19.5) $\frac{|Q_c|}{Q_h} = \frac{T_c}{T_h} \Rightarrow$

$$\varepsilon_{\text{KM}} = \text{COP} = \frac{T_c}{\varepsilon_C T_h} = \frac{273 \text{ K}}{0.268(373 \text{ K})} = 2.73$$

Beispiel 19.5: In einer Maschine "verlorene" Arbeit

Mögliches Prüfungsbeispiel

Die Temperaturskala der thermodynamischen oder der absoluten Temperatur

Weil der Wirkungsgrad der Carnot-Kreisprozesses nur von den Temperaturen der Wärmereservoirs abhängt, kann er dazu dienen, das Verhältnis der beiden Reservoirtemperaturen unabhängig von den Eigenschaften

irgendwelcher Arbeitssubstanzen zu definieren \Rightarrow Gl. (19.5) $\frac{T_c}{T_h} = \frac{|Q_c|}{Q_h} \Rightarrow$

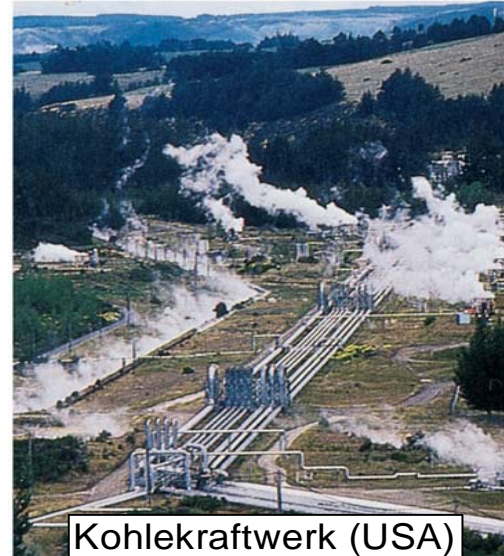
Wenn man T_c/T_h ermitteln will, dann setzt man eine reversibel arbeitende Wärmekraftmaschine ein und mißt die Energiemengen, die als Wärme in einem Zyklus von bzw. zu einem der Reservoirs übertragen werden.

$$\frac{T_c}{T_h} = \frac{Q_c}{Q_h} \quad 19-7$$

DEFINITION OF THERMODYNAMIC TEMPERATURE



Geothermisches Kraftwerk (Neuseeland)

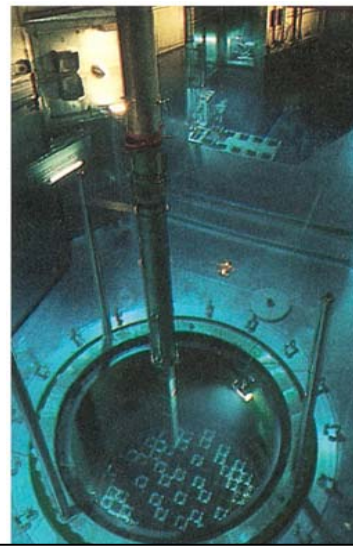


Kohlekraftwerk (USA)



Heliostaten (USA)

<http://energy.lan.sandia.gov/sunlab/>



Kernreaktor (Belgien)



Stromerzeugung mittels
Windenergie (USA)

<http://www.sandia.gov/wind/>

19.5 Wärmepumpen (Heat pumps)

Eine Wärmepumpe ist eine Kältemaschine mit dem Zweck Gegenstände oder Räume zu erwärmen \Rightarrow man ist an der dem wärmeren Reservoir zugeführte Wärmemenge interessiert $|Q_h|$ und nicht an der dem kälteren Reservoir entzogenen Wärmemenge $Q_c \Rightarrow$

Definition der Leistungszahl der Wärmepumpe (der die Arbeit W zugeführt wird): $\varepsilon_{WP} = \text{COP}_{HP} = \frac{|Q_h|}{W}$

$$\text{COP}_{HP} = \frac{Q_h}{W} \quad 19-8$$

DEFINITION—COEFFICIENT OF PERFORMANCE (HEAT PUMP)

Aus dem ersten Hauptsatz für eine zyklisch arbeitende Wärmekraftmaschine \Rightarrow Gl. (19.1) $|W| = |Q_h| - Q_c \Rightarrow$

$$\varepsilon_{WP} = \text{COP}_{HP} = \frac{|Q_h|}{W} = \frac{|Q_h|}{|Q_h| - Q_c} = \frac{1}{1 - \frac{Q_c}{|Q_h|}} \Rightarrow \text{ bei vollständig reversibler Prozessführung } \Rightarrow$$

$$\text{mit Gl. (19.5)} \quad \frac{T_c}{T_h} = \frac{Q_c}{|Q_h|} \Rightarrow \varepsilon_{WP, \max} = \text{COP}_{HP, \max} = \frac{1}{1 - \frac{T_c}{T_h}} = \frac{T_h}{T_h - T_c} = \frac{T_h}{\Delta T}.$$

Die Leistungszahl ε_{KM} der Kältemaschine und die Leistungszahl ε_{WP} der Wärmepumpe hängen miteinander

$$\text{zusammen: } \varepsilon_{WP} = \frac{|Q_h|}{W} = \frac{Q_c + |W|}{W} = 1 + \frac{Q_c}{W} = 1 + \varepsilon_{KM}$$

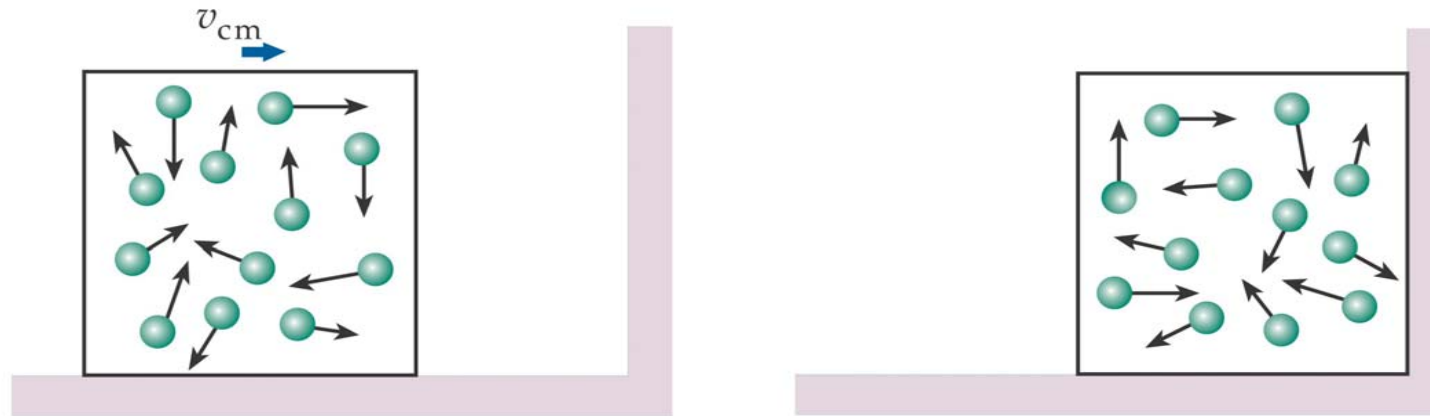
Ideal (=vollständig reversibel) arbeitende Wärmepumpe damit Wärme von der Außenluft ($t_c = -5^\circ\text{C}$) auf den Heizkessel ($t_h = 40^\circ\text{C}$) eines Hauses übertragen wird. Gesucht Arbeit W , um der Heizung eine Wärmemenge $Q = 1 \text{ kJ}$ zuzuführen:

$$\text{aus Gl. (19.11) bzw. (19.8) } \varepsilon_{\text{WP}} = \frac{|Q_h|}{W} \Rightarrow W = \frac{|Q_h|}{\varepsilon_{\text{WP}}} \Rightarrow \text{ mit Gl. (19.10) } \varepsilon_{\text{WP,max}} = \text{COP}_{\text{HP,max}} = \frac{T_h}{\Delta T} \Rightarrow$$

$$W = \frac{|Q_h|}{T_h} \Delta T = \frac{|Q_h|}{T_h} \Delta T = (1 \text{ kJ}) \frac{45 \text{ K}}{313 \text{ K}} = 0.144 \text{ kJ}$$

19.6 Irreversibilität und Unordnung (Irreversibility and disorder)

Alle irreversible Prozesse haben etwas gemeinsam: Durch sie geht die Gesamtheit aus System und Umgebung in einen Zustand geringerer Ordnung über.



Die Bewegung eines Behälters und der Gasmoleküle in ihm.

Beispiel: Ein Behälter mit vernachlässigbarer Masse enthält eine Gasmenge mit Masse m_{Gas} , und bewegt sich bei der Temperatur T mit der Geschwindigkeit $v_{\text{CM, gas}}$ reibungsfrei auf einer Unterlage \Rightarrow

Gesamte kinetische Energie des Gases = $\frac{1}{2} m_{\text{Gas}} v_{\text{cm, gas}}^2$ aus der Bewegung des Massenmittelpunktes des Gases
+ Beitrag aus der ungeordneten Bewegung der Moleküle im Gas.

\Rightarrow erstgenannte Komponente = geordnete mechanische Energie \Rightarrow kann direkt in Arbeit umgesetzt werden,
zweitgenannte Komponente = Wärmeenergie des Gases, kann nicht vollständig in Arbeit umgesetzt werden.

Annahme: Der Behälter stößt unelastisch auf eine ruhende Wand \Rightarrow irreversibler Prozess \Rightarrow

die geordnete kinetische Energie $\frac{1}{2} m_{\text{Gas}} v_{\text{cm, gas}}^2$ wird in ungeordnete innere Energie umgesetzt \Rightarrow

Gesamtenergie = konstant, aber T steigt \Rightarrow Die Gasmenge hat jetzt einen Zustand höherer Unordnung und hat einen Teil ihrer Fähigkeit verloren, Arbeit zu verrichten (vergleiche auch Beispiel 18.5).

19.7 Entropie (Entropy)

Als Maß für die Unordnung eines Systems verwendet man die Zustandsfunktion Entropie S .
 Sie hängt nur vom Zustand des Systems ab, aber nicht vom Weg, auf dem dieser Zustand erreicht wurde.
 Wie bei der potentiellen Energie ist die Entropieänderung interessant:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad 19-12$$

dQ_{rev} ist die Energie, die dem System in einem reversiblen System netto als Wärme zugeführt wird, wenn es vom Anfangs- in den Endzustand übergeht.

DEFINITION—ENTROPY CHANGE

Die Entropie des idealen Gases

Berechnung von $dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ für ein ideales Gas: gegeben sein ein reversibler Prozess, bei dem das System die Wärmemenge dQ_{rev} aufnimmt \Rightarrow nach dem ersten Hauptsatz $dU = dQ_{\text{rev}} + dW = dQ_{\text{rev}} - pdV \Rightarrow$
 ideales Gas \Rightarrow mit $dU = nC_V dT$ und $pV = nRT \Rightarrow nC_V dT = dQ_{\text{rev}} - nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow$
 $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$ wobei $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = dS$ das Differential der Zustandsfunktion S ist \Rightarrow
 sei C_V konstant \Rightarrow Integration $\Rightarrow \Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \frac{V_2}{V_1}$
 Entropieänderung eines idealen Gases bei einer reversiblen Expansion oder Kompression vom Anfangszustand mit V_1 und T_1 zum Endzustand mit V_2 und T_2 .

Entropieänderungen bei verschiedenen Prozessen:**Entropieänderung bei der isothermen Expansion eines idealen Gases**

Aus Gl. (19.16) mit $T_1 = T_2 = T \Rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$ weil Expansion $V_2 > V_1$, dabei wird Q_{rev} vom

Wärmereservoir auf das Gas übertragen;

$$\text{aus } \Delta U = Q_{\text{rev}} + W = 0 \Rightarrow Q_{\text{rev}} = -W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow$$

Entropieänderung des Gases $\Delta S_{\text{Gas}} = +\frac{|Q|}{T} \Leftrightarrow$ weil dieselbe Wärmemenge das Reservoir bei T verläßt, ist

die Entropieänderung des Reservoirs $\Delta S_{\text{Reser}} = -\frac{|Q|}{T} \Rightarrow$

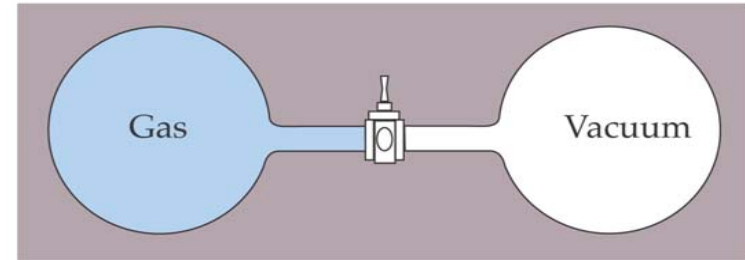
Gesamtentropieänderung $\Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_{\text{Gas}} + \Delta S_{\text{Reser}} = 0$

In a reversible process, the entropy change of the universe is zero.

Im Folgenden: Wärme \Rightarrow Symbol Q , wobei Annahme \Leftrightarrow erforderliche Prozesse reversibel

Entropieänderung bei der freien Expansion eines idealen Gases

Freie Expansion eines idealen Gases (siehe auch Teil 18):
 Gesamte Anordnung hat starre Wände und ist von der Umgebung thermisch isoliert $\Rightarrow \Delta U = Q + W = 0$ wobei $Q = 0$ und $W = 0 \Rightarrow$ ideales Gas $\Delta T = 0$ nach der Expansion.



Prozess nicht reversibel, jedoch Anfangs- und Endzustand des Gases sind hier die selben wie bei der isothermen Expansion eines idealen Gases. Weil die Entropieänderung eines Systems infolge irgendeines Prozesses nur vom Anfangs- und vom Endzustand des Systems abhängt, ist die Entropieänderung des Gases bei der freien Expansion ebenso groß wie bei der reversiblen Expansion \Rightarrow

Gl. (19.17) $\Delta S_{\text{gas}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow$

Gas von der Umgebung isoliert $\Rightarrow \Delta S_{\text{Reser}} = 0 \Rightarrow$ Gesamtentropieänderung $\Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_{\text{Gas}} \neq 0 \Rightarrow$ wegen $V_2 > V_1 \Rightarrow \Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_{\text{Gas}} > 0$ bei einem irreversiblen Prozess.

In an irreversible process, the entropy of the universe increases.

Beispiel 19.8: Freie Expansion eines idealen Gases

Expansion von $n = 0.75$ mol eines idealen Gases von $V_1 = 1.5$ L auf $V_2 = 3$ L, gesucht Entropieänderung:

da $T_1 = T_2 = T = \text{konstant} \Rightarrow \Delta S$ bei der freien Expansion $= \Delta S_{\text{isotherm}}$ bei der isothermen Expansion,

dabei $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = (0.75 \text{ mol})(8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln \frac{(3.0 \text{ L})}{(1.5 \text{ L})} = 4.32 \text{ J K}^{-1}$

Aus der Tatsache, daß ein Gas sich niemals von selbst auf ein geringeres Volumen komprimiert \Rightarrow

For any process, the entropy of the universe never decreases.

Entropieänderung bei Prozessen mit konstantem Druck

Eine Substanzprobe wird bei $p = \text{konstant}$ von T_1 auf T_2 erwärmt \Rightarrow Aufnahme der Wärme $dQ = nC_p dT \Rightarrow$

Eine reversible Wärmeübertragung kann angenähert realisiert werden, indem die Temperaturdifferenz zwischen T_1 auf T_2 in sehr viele sehr kleine Intervalle aufteilen und für jede Zwischentemperatur ein Wärmereservoir verwenden \Rightarrow

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{nC_p dT}{T} \Rightarrow \Delta S = nC_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

gilt auch für eine Abkühlung $\Rightarrow T_2 < T_1 \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} < 0 \Rightarrow \Delta S < 0$.

Beispiel 19.9: Entropieänderung bei einer Wärmeübertragung

$m_1 = 1 \text{ kg}$ Wasser bei $T_1 = 30^\circ\text{C}$ wird in ein Kalorimeter mit $m_2 = 2 \text{ kg}$ Wasser bei $T_1 = 90^\circ\text{C}$ gegeben.

Teil a) gesucht: Entropieänderung des Systems \Rightarrow

Abgegebene Wärmemenge = - Aufgenommene Wärmemenge $\Rightarrow Q_{\text{ab}} = m_1 c_{p,w} (T_f - T_1) = -Q_{\text{auf}} = -m_2 c_{p,w} (T_f - T_2) \Rightarrow$

$$\frac{m_1}{m_2} (T_f - T_1) = -(T_f - T_2) \Rightarrow \frac{m_1}{m_2} T_f - \frac{m_1}{m_2} T_1 = -T_f + T_2 \Rightarrow T_f \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right) = \frac{m_1}{m_2} T_1 + T_2 \Rightarrow T_f = \frac{\frac{m_1}{m_2} T_1 + T_2}{1 + \frac{m_1}{m_2}} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow$$

$$T_f = \frac{(1 \text{ kg})(303 \text{ K}) + (2 \text{ kg})(363 \text{ K})}{3 \text{ kg}} = 343 \text{ K},$$

$$\text{aus Gl. (19.20): } \Delta S_{\text{ab}} = n_1 C_{p,w} \ln \frac{T_f}{T_1} = n_1 \frac{m_1 c_{p,w}}{n_1} \ln \frac{T_f}{T_1} = m_1 c_{p,w} \ln \frac{T_f}{T_1} = (1 \text{ kg}) (4.18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln \left(\frac{343 \text{ K}}{303 \text{ K}} \right) = 0.519 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{auf}} = m_2 c_{p,w} \ln \frac{T_f}{T_2} = (2 \text{ kg}) (4.18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln \left(\frac{343 \text{ K}}{363 \text{ K}} \right) = -0.474 \text{ kJ K}^{-1} \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{ab}} + \Delta S_{\text{auf}} = 0.0453 \text{ kJ K}^{-1}$$

Teil b) gesucht: Entropieänderung des Universums \Rightarrow aus dem Kalorimeter entweicht keine Wärme \Rightarrow

$$\Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{Umgeb}} = 0.0453 \text{ kJ K}^{-1} + 0 \text{ kJ K}^{-1} = 0.0453 \text{ kJ K}^{-1} > 0$$

Entropieänderung bei einem unelastischen Stoß

Bei einem unelastischen Stoß \Rightarrow mechanische Energie in thermische Energie umgewandelt \Rightarrow irreversibler Prozess \Rightarrow Zunahme der Entropie des Universums.

Ein Block mit Masse m fällt aus der Höhe h und schlägt unelastisch auf den Boden.

Annahme: überall gleiche Temperatur T ; Block, Boden und Atmosphäre als isoliertes System, kein Wärmeaustausch mit der Umgebung $\Rightarrow Q = mgh \Rightarrow$

aus Gl. (9.12) $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{mgh}{T} = \Delta S_{\text{Univ}}.$

Entropieänderung bei der Wärmeleitung zwischen Wärmereservoir

Die Wärmeleitung ist ein irreversibler Prozess \Rightarrow die Entropie des Universums nimmt zu.

Eine Wärmemenge $|Q|$ wird von einem wärmeren Reservoir mit T_h zu einem kälteren Reservoir mit T_c übertragen, wobei der Zustand des Reservoir durch T und U beschrieben wird \Rightarrow

Bei Wärmeleitung \Rightarrow das wärmere Reservoir gibt $|Q|$ ab $\Rightarrow \Delta S_h = -\frac{|Q|}{T_h}$ und das kältere Reservoir nimmt

$|Q|$ auf $\Rightarrow \Delta S_c = \frac{|Q|}{T_c} \Rightarrow$ Entropieänderung des Universums $\Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_h + \Delta S_c = -\frac{|Q|}{T_h} + \frac{|Q|}{T_c} > 0$ da $T_c < T_h$

Entropieänderung bei einem Carnot-Prozess

Ein Carnot-Prozess besteht aus reversibel durchlaufenen Schritten \Rightarrow Entropieänderung des Universums = 0.

Wärmeres Reservoir: $\Delta S_h = -\frac{|Q_h|}{T_h}$, kälteres Reservoir $\Delta S_c = \frac{|Q_c|}{T_c} \Rightarrow$

mit Gl. (19.7) $\frac{T_c}{T_h} = \frac{|Q_c|}{|Q_h|}$ bzw. $\frac{|Q_h|}{T_h} = \frac{|Q_c|}{T_c} \Rightarrow \Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_h + \Delta S_c = -\frac{|Q_h|}{T_h} + \frac{|Q_c|}{T_c} = -\frac{|Q_h|}{T_h} + \frac{|Q_h|}{T_h} = 0$

Beispiel 19.10: Entropieänderung in einem Carnot-Kreisprozess

Wärmekraftmaschine mit Carnot-Wirkungsgrad, entnimmt aus dem wärmeren Reservoir $|Q_h| = 100 \text{ J}$ bei $T_h = 400 \text{ K}$, verrichtet Arbeit, und gibt $|Q_c|$ bei $T_c = 300 \text{ K}$ an das kältere Reservoir ab.

Gesucht: Entropieänderung \Rightarrow es gilt $\Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_h + \Delta S_c$

$$\Delta S_h = -\frac{|Q_h|}{T_h} = -\frac{100 \text{ J}}{400 \text{ K}} = -0.250 \text{ J K}^{-1}$$

$$|Q_c| = |Q_h| - W \Rightarrow \Delta S_c = \frac{|Q_c|}{T_c} = \frac{|Q_h| - W}{T_c} \Rightarrow \text{mit Wirkungsgrad } \varepsilon = \frac{|W|}{|Q_h|} \text{ der Wärmekraftmaschine Gl. (19.2)}$$

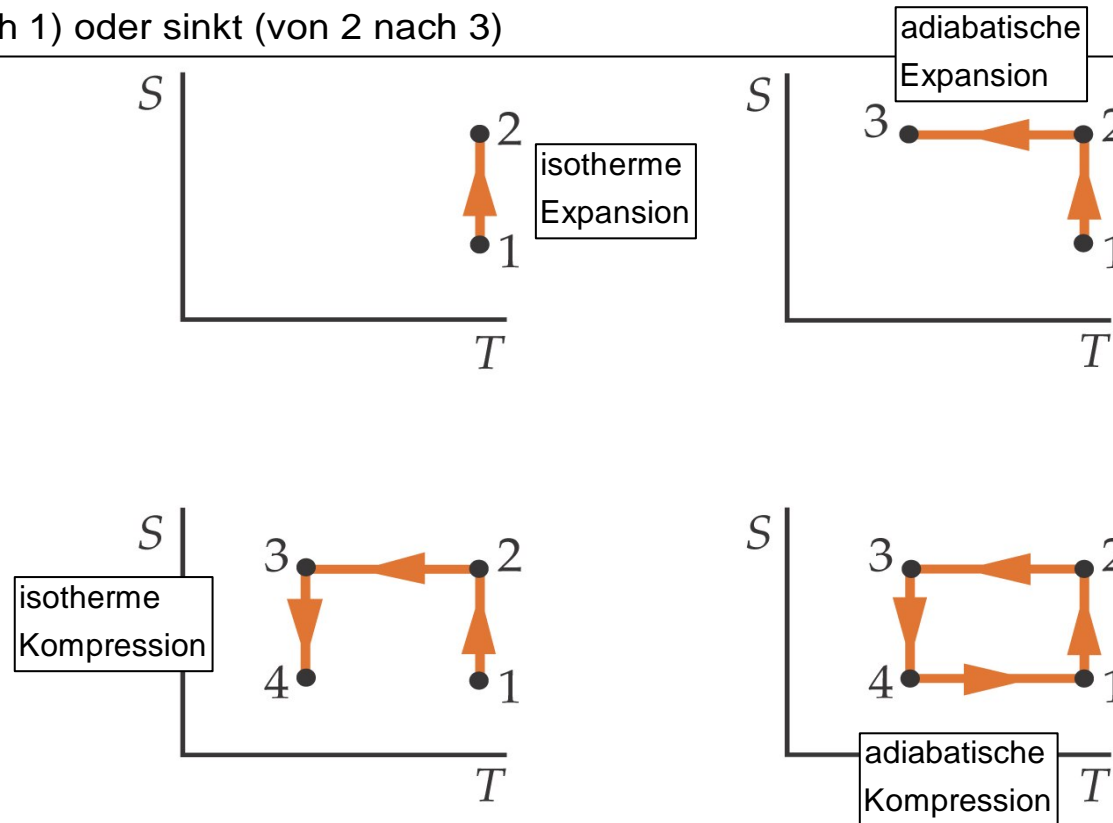
$$\text{mit Carnot-Zyklus Gl. (19.6) } \varepsilon_{\text{max}} = \varepsilon_c = 1 - \frac{T_c}{T_h} \Rightarrow |W| = \varepsilon_{\text{max}} |Q_h| = \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right) |Q_h| \Rightarrow$$

$$\Delta S_c = \frac{|Q_h| - \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right) |Q_h|}{T_c} = \frac{|Q_h|}{T_h} = \frac{100 \text{ J}}{400 \text{ K}} = 0.250 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_h + \Delta S_c = -0.250 \text{ J K}^{-1} + 0.250 \text{ J K}^{-1} = 0 \text{ J K}^{-1}$$

Beispiel 19.11: Das Temperatur-Entropie-Diagramm

Entropie ist eine Zustandsfunktion \Rightarrow Thermodynamische Prozesse können in einem S - T -, S - V -, oder S - p -Diagramm dargestellt werden \Rightarrow gesucht: S - T -Diagramm für den Carnot-Kreisprozess:
 Carnot-Kreisprozess: (a) reversible isotherme Expansion von 1 nach 2 \Rightarrow (b) reversible adiabatische Expansion von 2 nach 3 \Rightarrow (c) reversible isotherme Kompression von 3 nach 4 \Rightarrow (d) reversible adiabatische Kompression von 4 nach 1:
 Während der isothermischen Vorgänge $T = \text{konstant} \Rightarrow Q$ aufgenommen (von 1 nach 2) oder abgegeben (von 3 nach 4) $\Rightarrow S$ steigt (von 1 nach 2) oder sinkt (von 3 nach 4);
 während der adiabatischen Vorgänge $\Delta Q = 0 \Rightarrow S = \text{konstant}$, aber T steigt (von 4 nach 1) oder sinkt (von 2 nach 3)



19.8 Entropie und die Verfügbarkeit der Energie (Entropy and the availability of energy)

Bei einem irreversiblen Prozess bleibt gemäß dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik die Gesamtenergie erhalten, aber ein Teil von ihr geht in eine Form über, in der sie nicht mehr als Arbeit nutzbar ist \Rightarrow sie wird "entwertet".

Beispiel herabfallender und unelastisch aufschlagender Block \Rightarrow Block in der Höhe $h \Rightarrow$ potentielle Energie mgh , die zum Verrichten von Arbeit genutzt werden kann \Rightarrow nach dem Aufschlag \Rightarrow

Entropieänderung $\Delta S = \frac{mgh}{T}$ und Energie nicht mehr als Arbeit verfügbar, da umgewandelt in innere Energie des Blocks und seiner Umgebung \Rightarrow entwertete Energiemenge $= mgh = T\Delta S_{\text{Univ}} \Rightarrow$

In an irreversible process, energy equal to $T\Delta S_u$ becomes unavailable to do work, where T is the temperature of the coldest available reservoir.

Beispiel 19.12: Noch einmal: der anstoßende Behälter mit Gas

Behälter mit vernachlässigbarer Masse und Gasfüllung mit $m_{\text{Gas}} = 2.4 \text{ kg}$ und $T = 293 \text{ K}$, gleitet auf Tischplatte mit $v = 3 \text{ m s}^{-1}$, und prallt unelastisch gegen die Wand.



Gesucht: Entropieänderung des Universums \Rightarrow

Anfängliche Bewegungsenergie $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_{\text{Gas}} v^2 \Rightarrow$ Aufprall \Rightarrow Umsetzung in innere Energie des Systems aus Behälter, Wand und Umgebung \Rightarrow Wärmemenge $Q = \frac{1}{2} m_{\text{Gas}} v^2$ dem System reversibel zugeführt \Rightarrow

$$\text{Entropieänderung des Universums } \Delta S_{\text{Univ}} = \frac{Q}{T} = \frac{\frac{1}{2} m_{\text{Gas}} v^2}{T} = \frac{\frac{1}{2} (2.4 \text{ kg}) (3 \text{ m s}^{-1})^2}{293 \text{ K}} = 0.0369 \text{ J K}^{-1}$$

19.9 Entropie und Wahrscheinlichkeit (Entropy and the probability)

Entropie ist ein Maß dafür, wie hoch der Ordnungsgrad des betrachteten Systems ist.

Ein Zustand höherer Ordnung tritt mit geringerer Wahrscheinlichkeit auf, ein Zustand geringerer Ordnung dagegen mit einer höheren Wahrscheinlichkeit \Rightarrow bei irreversiblen Prozessen geht das Universum stets von einem Zustand geringerer Wahrscheinlichkeit in einen Zustand höherer Wahrscheinlichkeit über.

Berechnung der Wahrscheinlichkeit, daß eine Gasmenge mit m Teilchen spontan von V_1 auf $V_2 < V_1$ kontrahiert:

Wahrscheinlichkeit p , daß die n Teilchen in V_2 befinden $p = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^m \Rightarrow \ln p = m \ln \frac{V_2}{V_1} = n N_A \ln \frac{V_2}{V_1},$

Entropieänderung ΔS bei Kompression von V_1 auf $V_2 < V_1$ $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} < 0 \Rightarrow$ mit $k_B = \frac{R}{N_A} \Rightarrow$

$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{nR}{nN_A} \ln p = k_B \ln p \Rightarrow$ da $p \approx 0 \Rightarrow \Delta S < 0 \Rightarrow$

die spontane Kompression von V_1 auf $V_2 < V_1$ ist nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik praktisch unmöglich.

Thermodynamische Gesetzmäßigkeiten dürfen nur auf makroskopische Systeme angewendet werden (also Systeme mit sehr vielen Teilchen, zur Erinnerung $1 \text{ Mol} = 6 \times 10^{23}$ Teilchen)

19.10 Der Dritte Hauptsatz

Je niedriger die Temperatur T_c des kälteren Reservoir ist, desto geringer ist die nach dem Carnot-Prinzip maximal mögliche Leistungszahl ε_{KM} einer Kältemaschine:

aus Beispiel 19.4
$$\varepsilon_{KM} = \frac{Q_c}{W} = \frac{T_c}{\varepsilon_{\max} T_h} = \frac{T_c}{\left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right) T_h} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \sim T_c \quad \Rightarrow$$

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik: Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts

Es ist unmöglich, durch irgendeinen Prozess, und sei er noch so idealisiert, die Temperatur irgendeines Systems in einer endlichen Anzahl von Schritten auf den absoluten Temperaturnullpunkt zu senken \Rightarrow

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik: Nernst'sches Theorem

Am absoluten Nullpunkt der Temperatur ist die Entropie völlig geordneter Kristalle der chemischen Elemente gleich null. Daher hat jede Verbindung von Elementen eine positive Entropie.