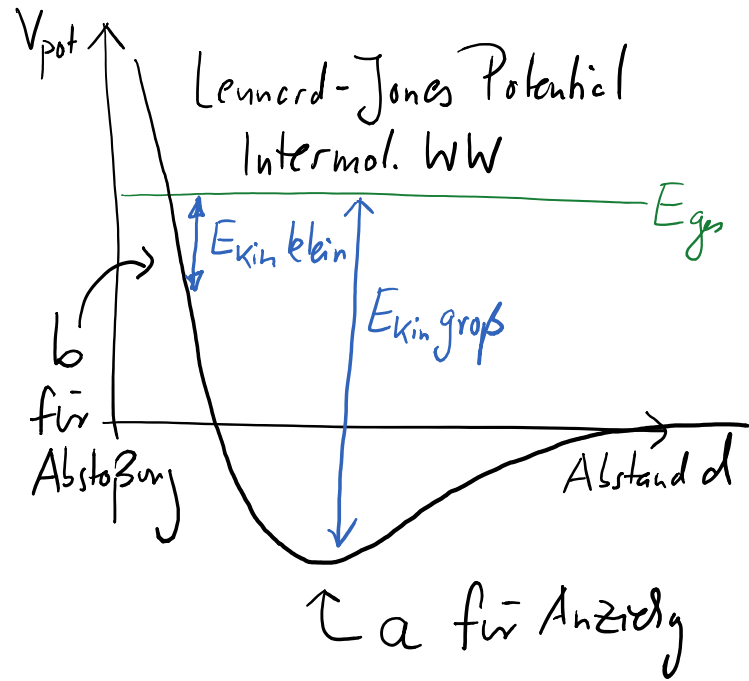
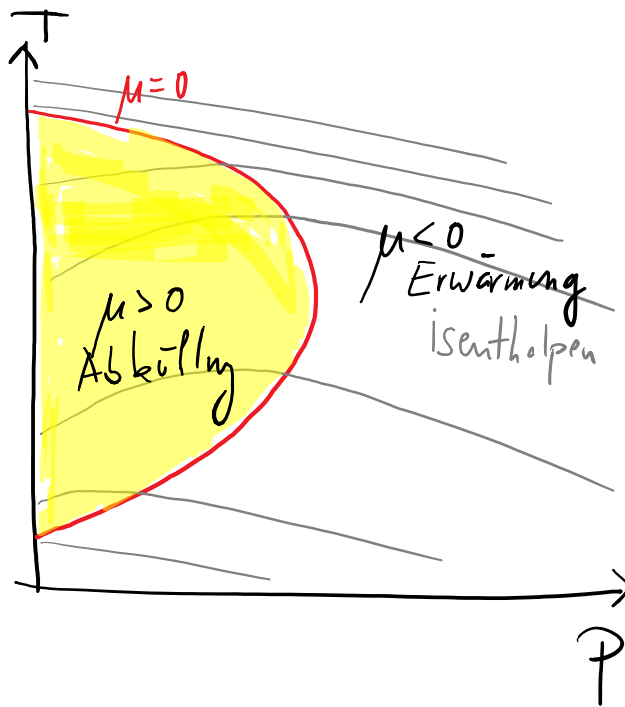
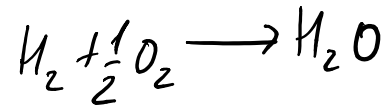
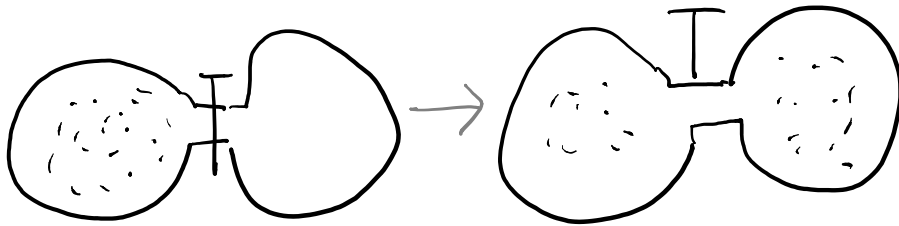


Inversionstemperatur



Irreversible Prozesse

In der Realität laufen viele Prozesse nur in einer Richtung!
Dies wird vom 1. HS nicht beschrieben!



„Immer so, daß W in Q überführt wird“

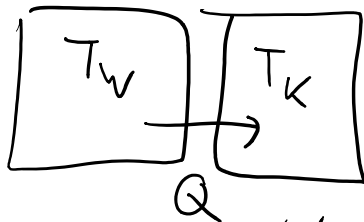
2. Hauptsatz der TD:

Ein Prozess, bei dem lediglich Wärme Q aus einem Reservoir entnommen und **vollständig** in Arbeit W umgewandelt wird, ist unmöglich.

(Perpetuum Mobile zweiter Art)

Andere mehr spezifische Formulierung:

Wärme fließt spontan nur vom einem System höherer Temperatur zu einem System mit tieferer Temperatur und niemals umgekehrt.



Eine mehr quantitative (beredansare) Größe
notwendig um diese Prozen-Richtung vorherzusagen!

Definition der **Entropie S**

Definition der Entropie S

Clausius Definition als totales Differential $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

Entropie bei Zustandsänderung von $I \rightarrow II$ durch Integration

$$\Delta S = S_{II} - S_I = \int_I^{II} dS = \int_I^{II} \frac{1}{T} dQ_{rev}$$

2. Hauptsatz der TD

2 HS & Entropie

Bei einem freiwillig ablaufenden Prozess nimmt die Entropie eines abgeschlossenen Systems zu

$$\Delta S_G > 0$$

(Bei reversiblen Prozessen gilt $\Delta S_G = 0$)

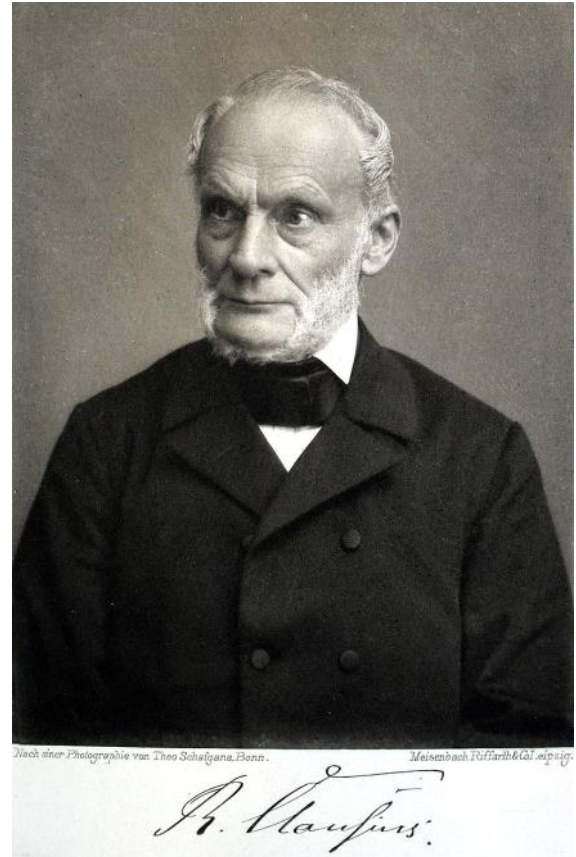
Clausius

Rudolf Clausius
(1822-1888)

Professor in Berlin, Zürich, Würzburg, Bonn

Entdecker des 2. Hauptsatzes der TD

Entropie, Virialsatz, mittlere freie Weglänge



Reversible Prozesse

$$I \rightleftharpoons II$$

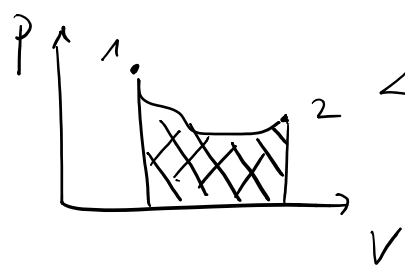
- max. Arbeitsleistung ΔW_{rev}

- Reibunglos

- Wärmeaustausch ohne nennenswertes ΔT

- Stoffaustausch " Δc

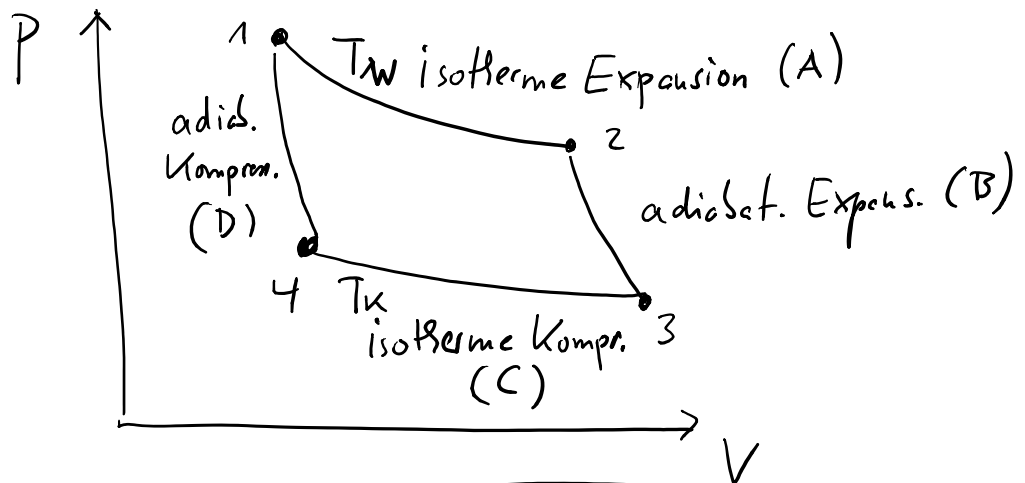
- Expansionsarbeit " Δp



$$\Delta W = - \int_1^2 p \, dV$$

idealisierter Prozess (Gedankenexp!)

Carnot Prozess



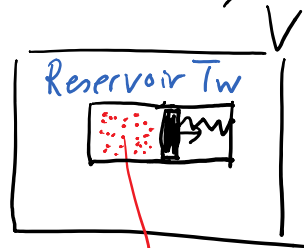
(A) isotherme Expansion

Expansion von $V_1 \rightarrow V_2$

Es gilt: $\Delta T = 0 \rightarrow \Delta U_A = 0$

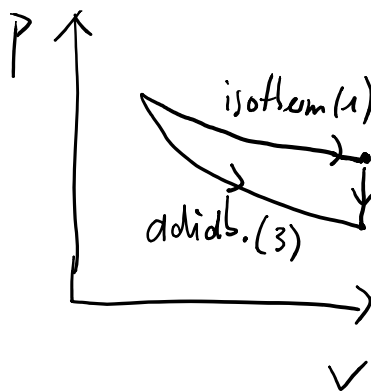
$$\Delta W_A = \int_1^2 dW = - \int_1^2 p dV = -nRT_W \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nRT_W \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta Q_A = nRT_W \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \rightarrow \Delta S_A = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$



System (ideales Gas)

(B) Adiabatische Expansion (mit max. Arbeit)



$$\Delta U_3 = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

$$\underbrace{\Delta Q_3}_{=0} + \Delta W_3 = \underbrace{\Delta U_1}_{=0} + \underbrace{\Delta U_2}_{c_v \cdot \Delta T}$$

$$\text{also } \Delta W_{\text{adiab.}} = c_v \cdot \Delta T = c_v \cdot (T_K - T_W)$$

$$\Delta S_{\text{adiab.}} = 0 \quad (\text{da } \Delta Q_{\text{ad.}} = 0)$$

(C) isotherme Kompression

$$\Delta W_C = -nR \cdot T_K \cdot \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$$

$$\Delta Q_c = n R T_k \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

$$\Delta S_c = n R \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

①

adiab. Kompression

$$\Delta W_D = \Delta U_D = C_V \cdot \Delta T = C_V \cdot (T_w - T_k)$$

$$\Delta Q_D = 0 \rightarrow \Delta S_D = 0$$

Für vollständigen Kreisprozess gilt:

$$\Delta U_Q = \Delta U_A + \Delta U_B + \Delta U_c + \Delta U_D = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta S_Q &= \Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_c + \Delta S_D \\ &= n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + n R \ln \frac{V_4}{V_3} \end{aligned}$$

Aus Adiabategl. folgt:

$$\begin{aligned} T_w V_1^{\gamma-1} &= T_k \cdot V_4^{\gamma-1} \\ T_w \cdot V_2^{\gamma-1} &= T_k \cdot V_3^{\gamma-1} \end{aligned}$$

Division $\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma-1}$

$$\hookrightarrow -\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = +\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

$$\hookrightarrow \boxed{\Delta S_Q = 0} \quad \text{Zustandsfkt. !}$$

Dies gilt nicht für ΔQ_Q und ΔW_Q

$$\Delta Q_Q = \Delta Q_A + \Delta Q_B + \Delta Q_c + \Delta Q_D$$

$$\Delta Q_Q = \Delta Q_A + \Delta Q_B + \Delta Q_C + \Delta Q_D$$

$$= nRT_w \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_k \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$= nR \left(T_w \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + T_k \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} \right)$$

$$\left(\ln \frac{V_2}{V_1} = - \ln \frac{V_4}{V_3} \right) = nR \underbrace{\ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)}_{< 0} \underbrace{\left\{ -T_w + T_k \right\}}_{< 0} > 0$$

Wärme wurde
von System
aufgenommen

$$\text{genauso für } \Delta W_Q = \underbrace{-nR}_{< 0} \underbrace{\ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)}_{< 0} \cdot \underbrace{(-T_w + T_k)}_{< 0} < 0$$

Arbeit wurde
geleistet

$$\Delta W_Q < 0$$

(-ΔW_Q geleistete
Arbeit)

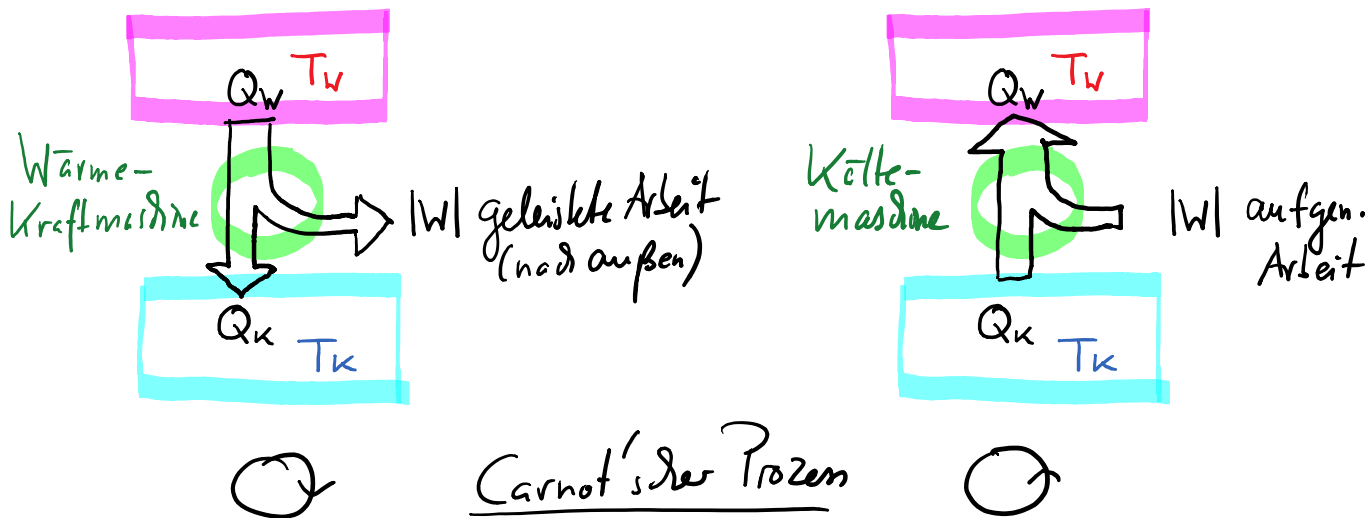
Wirkungsgrad

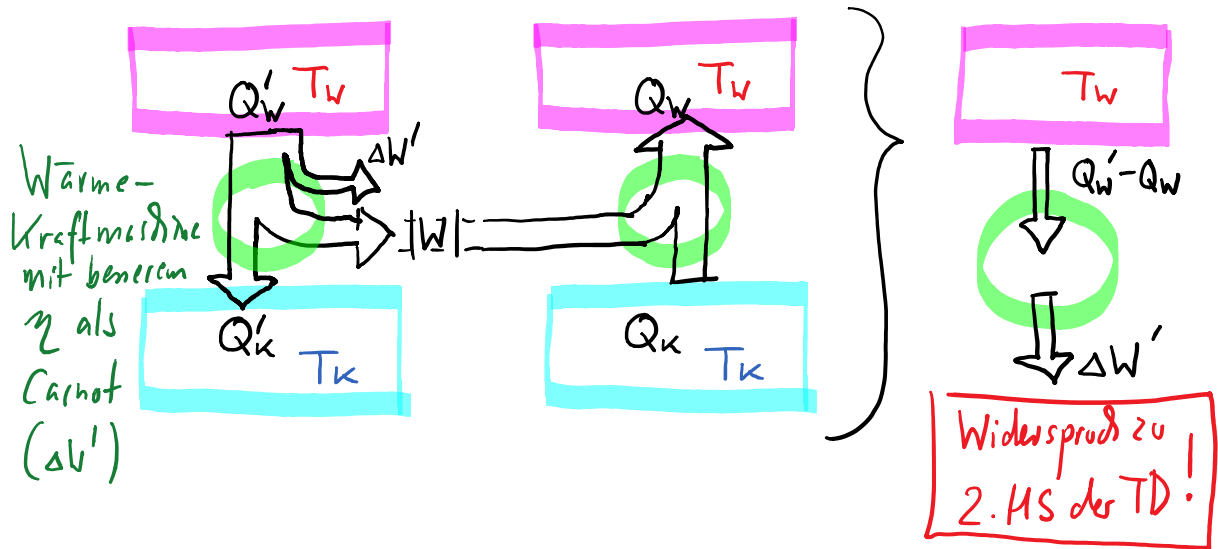
$$\eta = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}} = \frac{-\Delta W_{\text{p}}}{Q_A}$$

$$= \frac{\cancel{n} \cdot R \cdot \ln \frac{V_3}{V_4} \cdot \Delta T}{\cancel{n} \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \cdot T_W}$$

$$\left(\ln \frac{V_3}{V_4} = \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \quad \eta = \frac{\Delta T}{T_W} = \frac{T_W - T_K}{T_W} = 1 - \frac{T_K}{T_W}$$

(Max. Wirkungsgrad für kleines T_W und großes ΔT)





Clausische Ungleichung

Bei reversiblen Prozess wird maximale Arbeit geleistet ($-\Delta W_{\text{rev}}$)

$$-dW_{\text{rev}} > -dW_{\text{irrev}}$$

$$dW_{\text{irrev}} - dW_{\text{rev}} > 0$$

Innere Energie unterscheidet beide Prozesse nicht:

$$dU = dQ_{\text{irrev}} + dW_{\text{irrev}} = dQ_{\text{rev}} + dW_{\text{rev}}$$

$$dQ_{\text{rev}} - dQ_{\text{irrev}} = dW_{\text{irrev}} - dW_{\text{rev}} > 0$$

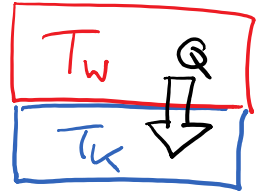
$$\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} - \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} > 0$$

$$\boxed{dS > \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T}}$$

$$\left(\text{bei rev. Prozessen } dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \right)$$

ΔS bei irreversible Prozesse

Spontane (freiwillige Abkühlung)



$$dS_w > \frac{dQ_w}{T_w} \quad (dQ_w < 0)$$

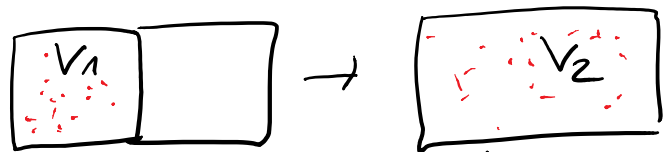
$$dS_k > \frac{dQ_k}{T_k} \quad (dQ_k > 0)$$

$dQ_w = -dQ_k$
(E-Erhaltung)

$$\begin{aligned} dS_G &> \frac{dQ_w}{T_w} + \frac{dQ_k}{T_k} \\ &> -\frac{dQ_k}{T_w} + \frac{dQ_k}{T_k} \\ &> dQ_k \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_w} \right) \\ &> 0 \quad > 0 \end{aligned}$$

also $dS > 0$

2. Joule'scher Versuch



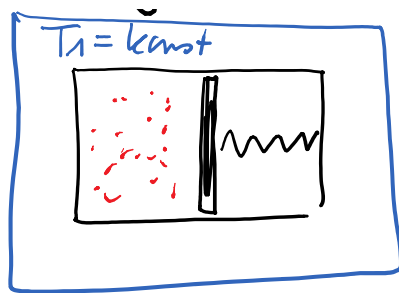
keine Arbeit $\Delta W = 0$
gleiche T $\rightarrow \Delta U = 0$
 $\hookrightarrow \Delta Q = 0 \stackrel{?}{\rightarrow} \Delta S = 0$? Nein!
Da irrev. Prozess

$$(\Delta S > \Delta Q)$$

Berechnung von ΔS aus reversiblen Erweichprozess:



isotherme Expansion



isotherme Expansion

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \underbrace{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}_{> 0} > 0$$