

Thermodynamik

Prof. Dr.-Ing. Peter Hakenesch

peter.hakenesch@hm.edu

www.lrz-muenchen.de/~hakenesch

- 1 Einleitung
- 2 Grundbegriffe
- 3 Systembeschreibung
- 4 Zustandsgleichungen
- 5 Kinetische Gastheorie
- 6 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik
- 7 Kalorische Zustandsgleichungen
- 8 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik**
- 9 Zustandsänderungen
- 10 Reversible Kreisprozesse
- 11 Kreisprozesse thermischer Maschinen
- 12 Kälteanlagen

8 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

8.1 Inhalt des zweiten Hauptsatzes

Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Beschreibung des Prinzips der Energieerhaltung in unterschiedlichen Erscheinungsformen

aber

Keine Aussage über die Möglichkeit bzw. Richtung des Prozesses oder der Energieumwandlung

Bsp.:

- Ziegel fällt vom Dach nach unten, erwärmt sich beim Aufschlag, fliegt wieder nach oben und kühlt dabei ab
- Wärme fließt 'von alleine' vom wärmeren zum kälteren Körper, aber nie in von dem kälteren zu dem wärmeren Körper
- Nach dem Herausziehen einer Trennwand vermischen sich zwei unterschiedliche Gase gleicher Dichte vollständig (Diffusion), Entmischung wurde jedoch noch nie beobachtet

Fazit aus allgemeinen Beobachtungen

In der Natur gibt es Vorgänge, die von alleine nur in eine Richtung ablaufen

Ziel des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik

Definition einer Größe oder einer Funktion, die eine Aussage darüber ermöglicht, ob Prozesse überhaupt stattfinden können und falls ja, in welche Richtung diese Prozesse ablaufen können

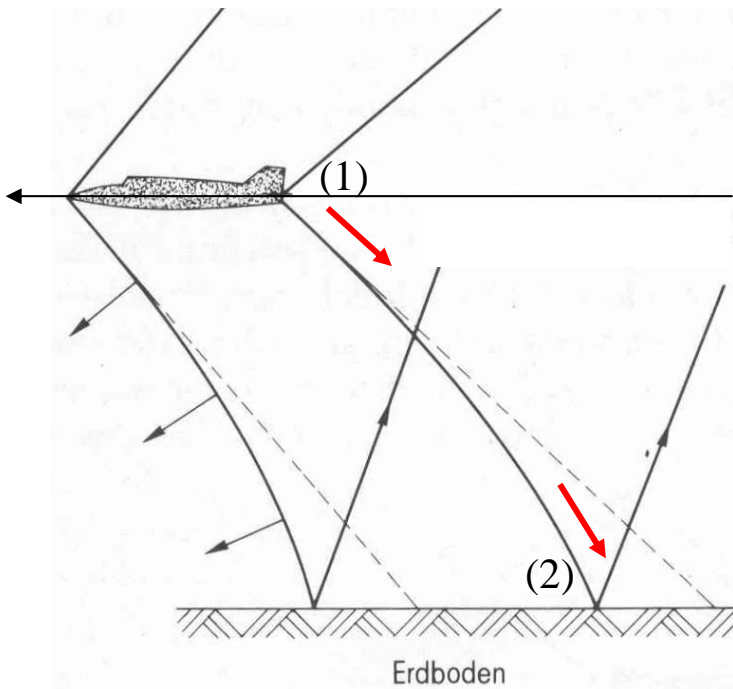
aber

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik ist ebenso wie der erste Hauptsatz lediglich ein Erfahrungssatz, der auf allgemeinen Beobachtungen beruht und bis jetzt noch nicht widerlegt wurde

Ü 8.1: Freier Fall

Ein Stück Aluminium fällt aus einer Höhe von $z_1 = 1000$ m auf den Erdboden ($z_2 = 0$)

Luftreibung wird vernachlässigt, kein Energieaustausch mit der Umgebung, d.h. $w_{t,12} = q_{12} = 0$



Beim Aufprall dringt der Körper in das Erdreich ein und erwärmt sich infolge der dabei entstehenden Reibung

Erster Hauptsatz

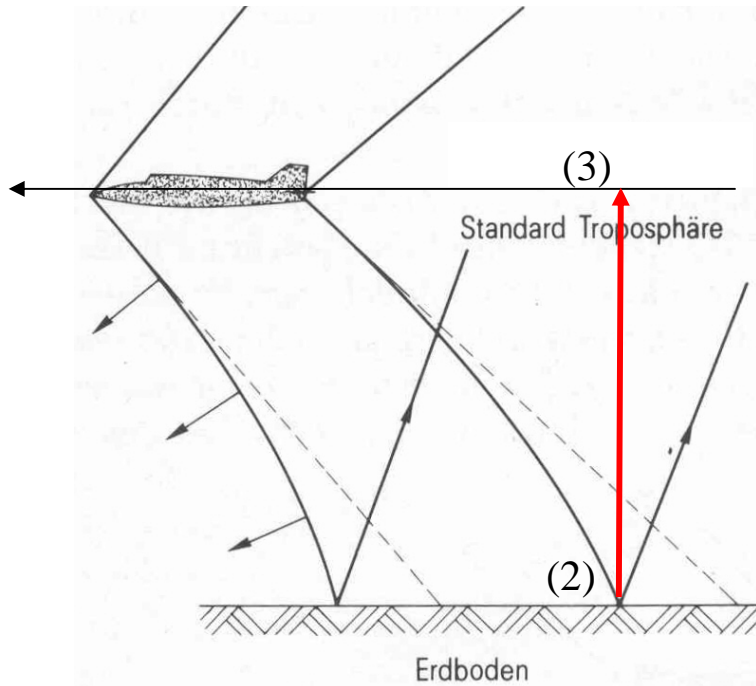
Potentielle Energie wird in innere Energie des Aluminiumstückes umgewandelt

$$U_2 - U_1 = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1) = E_{pot1} - E_{pot2} = m \cdot g \cdot (z_1 - z_2)$$

mit $c_{Al} = 920 [J/kg \cdot K]$ für die Temperaturerhöhung ΔT

$$\Delta T = \frac{g \cdot (z_1 - z_2)}{c_{Al}} = \frac{9.81 [m/s^2] \cdot 1000 [m]}{920 [J/kg \cdot K]} = 10.7 K$$

Ü 8.1: Freier Fall



Umkehrung dieses Prozesses

Körper bewegt sich vom Erdboden nach oben und kühlt sich dabei ab

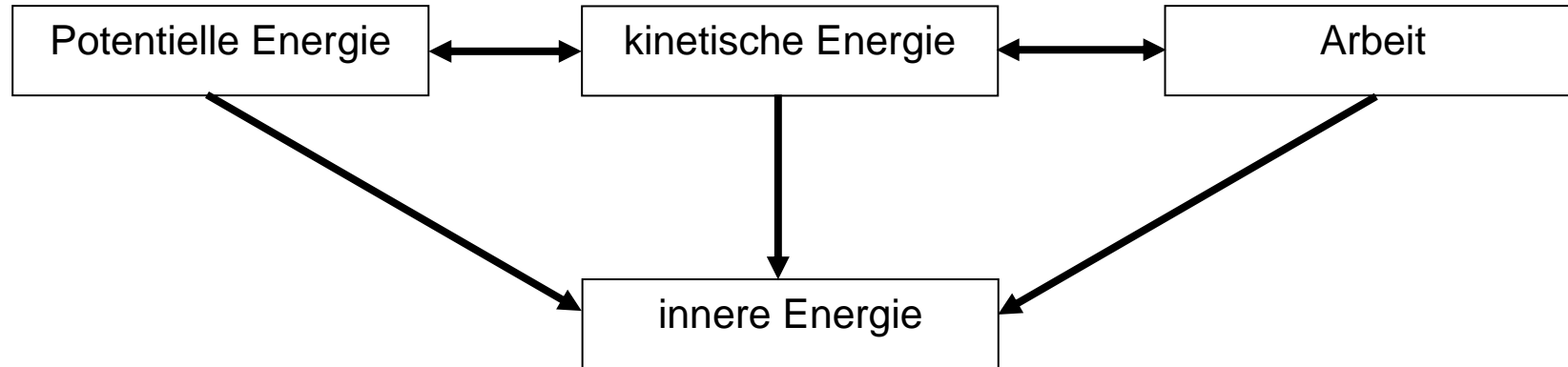
⇒ Aluminiumbauteil steigt auf eine Höhe von $h = 1000$ m und kühlt dabei um $\Delta T = 10.7$ K ab

⇒ Kein Widerspruch zum Prinzip der Energieerhaltung gemäß dem ersten Hauptsatz

aber

⇒ Allgemeine Erfahrung zeigt, daß Körper sich nicht ohne äußere Einwirkung im Schwerfeld bewegen

⇒ Rücktransformation der inneren Energie in potentielle Energie nicht möglich



- ⇒ Potentielle Energie, kinetische Energie sowie Arbeit lassen sich gegenseitig ineinander überführen und alle drei lassen sich auch in innere Energie überführen
- ⇒ Umkehrung gelingt jedoch nicht, d.h. es handelt sich um einen nicht umkehrbaren, also **irreversiblen Vorgang**

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik beschreibt die Grenzen der Umwandlung von Energie und die Umkehrbarkeit von thermodynamischen Prozessen

Formulierung nach Clausius (1850)

Wärme kann nie von selbst von einem System niedrigerer Temperatur auf ein System höherer Temperatur übertragen werden

Formulierung nach Max Planck (1858-1947)

Es ist unmöglich eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt, als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.

(Unmöglichkeit des perpetuum mobile 2. Art)

oder

Alle Prozesse bei denen Reibung auftritt sind nicht umkehrbar

Formulierung nach H.D. Baehr (1981)

Alle natürlichen Prozesse sind nicht umkehrbar

8.2 Entropie

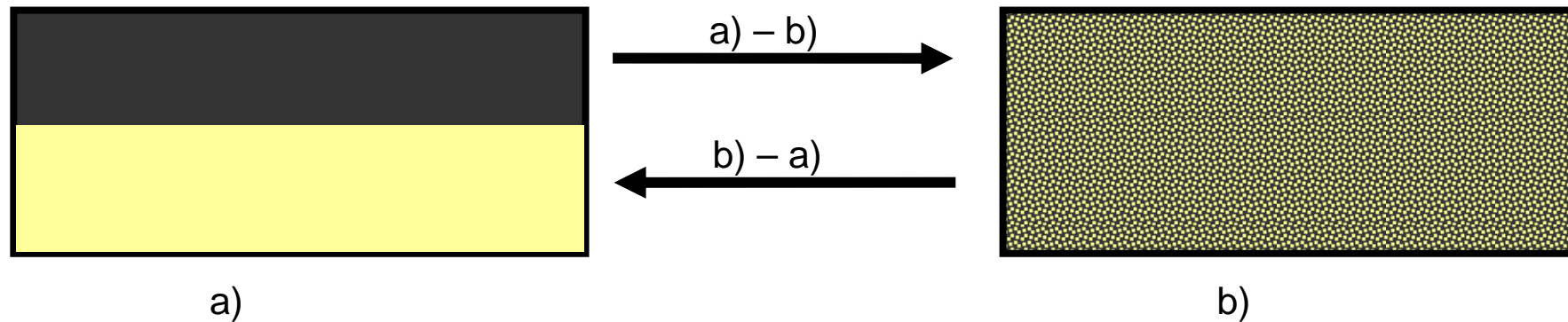
Allgemeine Aussagen von Clausius, Planck oder Baehr hinsichtlich der Nichtumkehrbarkeit natürlicher (=reibungsbehafteter) Prozesse können durch die Einführung des Begriffes der Entropie näher erläutert werden

Entropie

Griechisch: 'Die Verwandelte') ist ein Maß für die Irreversibilität thermodynamischer Prozesse und ein Kriterium zur Vorhersage der Richtung ihrer Abläufe

8.2.1 Entropie und Wahrscheinlichkeit

Bsp.: Mischungsprozesse



Zustand a) 'Geordneter' Zustand, weißer und schwarzer Sand getrennt

Zustand b) 'Ungeordneter Zustand, weißer und schwarzer Sand gemischt

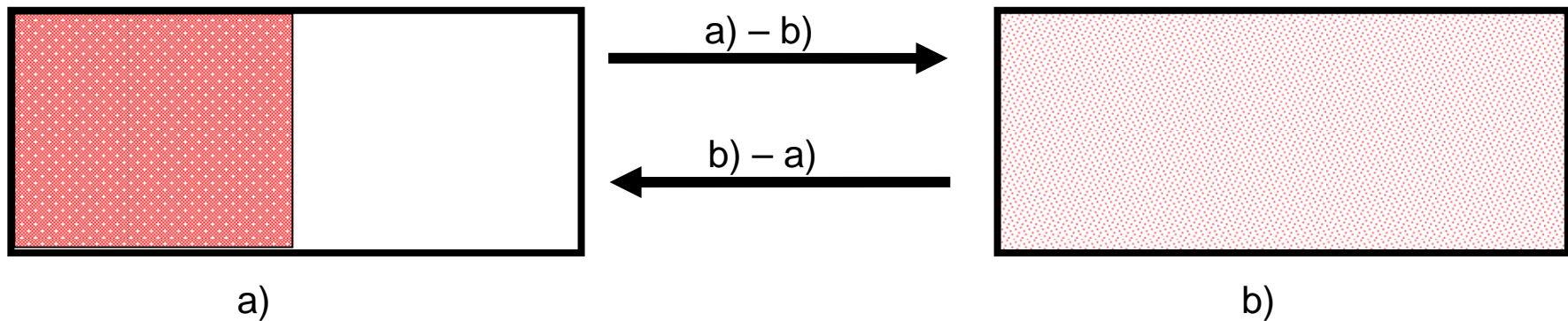
Übergang von Ordnung zu Unordnung infolge des Mischens stellt einen typischen irreversiblen Prozeß dar

Irreversibel, weil der ungeordnete Zustand sehr viel wahrscheinlicher ist als der geordnete Zustand

Bsp.: Isotherme Ausdehnung eines Luftvolumens ins Vakuum

oder

Mit welcher Wahrscheinlichkeit befinden sich plötzlich alle Luftmoleküle eines Raumes in der gleiche Hälfte des Zimmers und in der anderen Hälfte stellt sich ein Vakuum ein (= Ausgangspunkt einer isothermen Expansion)?



Aufrechterhaltung dieses Zustandes erfordert das Vorhandensein einer festen Wand

Ohne diese Wand beträgt die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Molekül in der einen oder anderen Zimmerhälfte befindet

$$p = \frac{1}{2}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich zwei Moleküle in der gleichen Zimmerhälfte befinden beträgt

$$p = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 2^{-2}$$

und entsprechend für N Moleküle

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

Ü 8.2 Berechnung der Wahrscheinlichkeit, daß sich alle Luftmoleküle in der gleichen Zimmerhälfte befinden

Zimmervolumen: $V = 50 \text{ m}^3$

Dichte: $\rho = 1.225 \text{ kg/m}^3$

Molmasse von Luft $M = 28.9647 \text{ kg/kmol}$

Avogadro-Konstante: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$

Die Aussage

Ein Vorgang läuft von alleine ab, wenn dabei ein Zustand mit einer höheren Entropie erreicht wird

kann ersetzt werden durch die Aussage

Ein Vorgang läuft von alleine ab, wenn ein Zustand höherer Wahrscheinlichkeit erreicht wird

Boltzmann-Planck-Beziehung

Quantitativer Zusammenhang zwischen Entropie S und Wahrscheinlichkeit P

$$\boxed{S = k \cdot \ln(P)} \quad \text{mit} \quad k = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad \text{(Boltzmann-Konstante)}$$

In der Regel wird keine absolute Entropie, sondern lediglich die Entropieänderung von einem Zustand 1 mit der Wahrscheinlichkeit p_1 zu einem Zustand 2 mit der Wahrscheinlichkeit p_2 betrachtet

$$\boxed{\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}$$

8.2.2 Entropie als Zustandsgröße

Zweck der Entropie

Beschreibung der Irreversibilität eines Prozesses

oder

Bestimmung der Eintrittswahrscheinlichkeit für die Ablafrichtung eines Vorgangs oder Prozesses

⇒ Definition einer wegunabhängigen Zustandsgröße

Alle an einem Prozeß beteiligten nicht umkehrbaren Energien, d.h. die dissipierte Arbeit W_D werden mit der zu- bzw. abgeführten Wärme Q_{12} zusammengefaßt und als Q_{rev} bezeichnet

$$W_D + Q_{12} = Q_{rev}$$

Für ein geschlossenes System mit $\Delta E_{kin} = \Delta E_{pot} = 0$ stehen als Energien, die über die Systemgrenze transportiert werden können

- die zu- bzw. abgeführte Wärme Q_{12}
- die Volumenänderungsarbeit $-\int p \cdot dV_1$ und
- die dissipierte Arbeit W_D

zur Verfügung

Für die Änderung der inneren Energie im System gilt

$$\underbrace{Q_{12} + W_D}_{Q_{rev}} - \int p \cdot dV = U_2 - U_1$$

Die Größe Q_{rev} selbst ist keine Zustandsgröße. Es läßt sich jedoch zeigen, daß der Quotient

$$\frac{dQ_{rev}}{T}$$

eine Zustandsgröße des Systems ist

⇒ Jedem System kann eine extensive Zustandsgröße, die sogenannte **Entropie** S zugeordnet werden. Sie wird definiert durch das Differential

$$dS := \frac{dQ_{rev}}{T}$$

bzw.

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Definition nach Clausius

Die Entropie ist das Verhältnis von reversibel zugeführter Wärmemenge und der absoluten Temperatur an der Stelle des Wärmeübergangs

8.2.3 Eigenschaften der Entropie

Dimension

Energie bezogen auf die Temperatur

$$S \text{ [J/K]}$$

Wird die Entropie S auf die Masse m des Systems bezogen so erhält man die spezifische Entropie s

$$s = \frac{S}{m} \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$$

Entropie S eines aus den Teilsystemen A , B , C , ... zusammengesetzten Systems

$$S = S_A + S_B + S_C + \dots$$

Entropie in adiabaten Systeme

Entropieverringerng erfordert Wärmeentzug aus dem System

- ⇒ Die Entropie eines adiabaten Systems kann nicht abnehmen
- ⇒ Bei reversiblen Prozessen in adiabaten Systemen bleibt die Entropie konstant
- ⇒ Bei irreversiblen Prozessen in adiabaten Systemen nimmt die Entropie zu
- ⇒ Entropieabnahme ist nur bei offenen, nicht-adiabaten Systemen möglich

Absolute Temperatur T ist stets positiv

- ⇒ Vorzeichen des Entropiedifferentials dS wird bestimmt durch das Vorzeichen der Wärme dQ

Wärmezufuhr in ein System, d.h. $dQ > 0$

- ⇒ bewirkt Zunahme der Entropie des Systems, d.h. $dS > 0$

Wärmeentzug aus dem System, d.h. $dQ < 0$

- ⇒ Entsprechend bewirkt ein eine Entropieabnahme des Systems, also $dS < 0$

8.2.4 Entropie reversibler Prozesse

Kennzeichen reversibler Prozesse

Es wird keine Dissipationsarbeit W_D geleistet $\Rightarrow dW_D = 0$

Entsprechend dem ersten Hauptsatz gilt für die reversibel zugeführte Wärmemenge dQ

$$dQ = dU + p \cdot dV$$

Einsetzen der Definition für die Entropie

$$dQ = T \cdot dS$$

in die zugeführte Wärmemenge dQ ergibt

$$T \cdot dS = dU + p \cdot dV$$

bzw.

$$dS = \frac{1}{T} \cdot dU + \frac{p}{T} \cdot dV$$

Entropieänderung zwischen zwei Zuständen 1 und 2

$$dS = \frac{1}{T} \cdot dU + \frac{p}{T} \cdot dV$$

durch Integration von dem Zustand 1 zu dem Zustand 2

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{1}{T} \cdot dQ$$

oder

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{1}{T} \cdot dU + \frac{p}{T} \cdot dV \right)$$

Mit der Definition der Enthalpie H

$$H = U + p \cdot V$$

bzw. dem Differential der Enthalpie dH

$$dH = dU + p \cdot dV + Vdp$$

$$\Leftrightarrow dH - Vdp = dU + p \cdot dV$$

eingesetzt in die Entropieänderung

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{1}{T} \cdot dU + \frac{p}{T} \cdot dV \right)$$

folgt

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{1}{T} \cdot dH - \frac{V}{T} \cdot dp \right)$$

8.2.5 Entropie irreversibler Prozesse

Kennzeichen irreversibler Prozesse

Es wird Dissipationsarbeit W_D geleistet $\Rightarrow dW_D > 0$

Analog zu den reversiblen Prozessen wird die reversibel zugeführte Wärmemenge dQ um die Dissipationsarbeit dW_D erweitert

$$dQ + dW_D = dU + p \cdot dV$$

Mit der Definition für die Entropie folgt

$$dS = \frac{dQ + dW_D}{T}$$

folgt

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dW_D}{T} \quad \text{mit } dW_D > 0$$

Entropiedifferential dS setzt sich bei irreversiblen Prozessen aus zwei Anteilen zusammen

$$dS = dS_Q + dS_{irr}$$

Erster Term dS_Q beschreibt den Zusammenhang von Entropie und Wärmetransport

$$dS_Q = \frac{dQ}{T}$$

Zweiter Term dS_{irr} beschreibt die Entropieänderung des Systems infolge von Dissipation

$$dS_{irr} = \frac{dW_D}{T}$$

Dissipation = Umwandlung von zugeführter mechanischer Arbeit in innere Energie, $dW_D > 0$

⇒ Dissipationsarbeit führt immer zu einer Erhöhung der Entropie (Entropieproduktion)

Berechnung der spezifischen Entropiedifferenzen

$$ds = \frac{1}{T} \cdot du + \frac{p}{T} \cdot dv$$

$$ds = \frac{1}{T} \cdot dh - \frac{v}{T} \cdot dp$$

oder in der Form der **Gibbs'schen Fundamentalgleichungen**

$$\begin{array}{l} T \cdot ds = du + p \cdot dv \\ T \cdot ds = dh - v \cdot dp \end{array}$$

8.2.6 Entropie fester und flüssiger Phasen

In erster Näherung kann man feste Körper und Flüssigkeiten als inkompressibel annehmen

$$d\rho=0 \quad \text{oder} \quad dv=0$$

Bestimmungsgleichung der spezifischen Entropie s

$$ds = \frac{1}{T} \cdot du + \frac{p}{T} \cdot dv$$

Berechnung der Entropiedifferenz zwischen zwei Zuständen 1 und 2 vereinfacht sich zu

$$ds = \frac{1}{T} \cdot du \quad \Rightarrow \quad s_2 - s_1 = s(T_2) - s(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c(T) \cdot \frac{dT}{T}$$

Annahme

Spezifische Wärmekapazität c_{12} ist über die betrachtete Temperaturänderung konstant

$$s_2 - s_1 = \bar{c}_{12} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

8.2.7 Entropie idealer Gase

Mit der thermische Zustandsgleichung idealer Gase

$$p \cdot v = R \cdot T \quad \text{bzw.} \quad \frac{p}{T} = \frac{R}{v}$$

und der spezifischen isochoren Wärme von idealen Gasen

$$c_v(T) = \frac{du}{dT}$$

gilt für die spezifische innere Energie

$$du = c_v(T) \cdot dT$$

Einsetzen von $du = c_v(T) \cdot dT$ und $\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$ in die Bestimmungsgleichung für die Entropie

$$ds = \frac{1}{T} \cdot du + \frac{p}{T} \cdot dv$$

ergibt

$$ds = \frac{1}{T} \cdot \underbrace{c_v(T) \cdot dT}_{=du} + \frac{R}{\underbrace{v}_{=\frac{p}{T}}} \cdot dv$$

Annahme

Spezifische Wärmekapazität ist über die betrachtete Temperaturänderung konstant

$$s_2 - s_1 = \bar{c}_{v12} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

Weiterhin gilt für ideale Gase

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1}$$

Entropiedifferenz lässt sich auch schreiben als

$$s_2 - s_1 = \bar{c}_{v12} \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + \bar{c}_{p12} \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

oder

$$s_2 - s_1 = \bar{c}_{p12} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

8.2.8 Entropie der Dämpfe

Berechnung der spezifischen Entropie s in dem Naßdampfgebiet gestaltet sich analog zu der Berechnung des spezifischen Volumens v bzw. der spezifischen Enthalpie h im Naßdampfgebiet

Erforderliche Vorgaben

- Sättigungstemperatur T_s oder
- Sättigungsdruck p_s
- Dampfgehalt x

⇒ Dampftafel liefert Entropie der flüssigen Phase (') und der Dampfphase (") bei der entsprechenden Sättigungstemperatur T_s bzw. den Sättigungsdruck p_s

Spezifische Entropie s

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

Verdampfungsentropie

Die Verdampfungsentropie ($s''-s'$) ist mit der **Verdampfungsenthalpie** Δh_D verknüpft durch die Sättigungstemperatur T_s

Für die Isobaren im Naßdampfgebiet gilt

$$T \cdot ds = dh - v \cdot dp$$

bzw.

$$\Delta h_D = h'' - h' = T_s \cdot (s'' - s')$$

Entropiewerte in Dampftafeln sind keine absoluten Entropiewerte sondern sind auf den Siedepunkt der siedenden Flüssigkeit im Tripelpunkt bezogen

Bei der Berechnung thermodynamischer Prozesse sind jedoch lediglich Entropiedifferenzen von Belang

Ü 8.3 Entropieänderung bei Kompression von Luft (1) → (2)

Anfangszustand (1)

$$p_1 = 110 \text{ [kPa]}$$

$$T_1 = 27 \text{ [°C]}$$

Endzustand (2)

$$p_2 = 1.5 \text{ [MPa]}$$

$$T_2 = 247 \text{ [°C]}$$

ges.:

Änderung der spezifischen Entropie bei konstanter Wärmekapazität von Luft

Ü 8.3 Entropieänderung bei Kompression von Luft (1) → (2)

Zum Vergleich: Isentrope (= adiabat reversible = verlustfreie) Kompression von Luft

Anfangszustand (1)

$$p_1 = 110 \text{ [kPa]}$$

$$T_1 = 27 \text{ [°C]}$$

Endzustand (2)

$$p_2 = 1.5 \text{ [MPa]}$$

$$T_{2,rev} = ? \text{ [°C]}$$

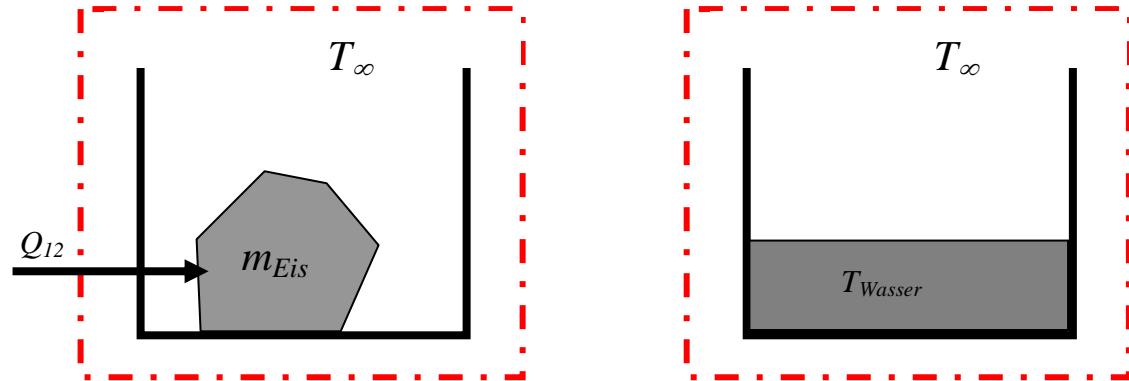
Ü 8.4 Entropieänderung bei abschmelzendem Eis

$$T_{\infty} = 25 \text{ [}^{\circ}\text{C]}$$

$$m_{Eis} = 10 \text{ [kg]}$$

$$T_{Eis} = -5 \text{ [}^{\circ}\text{C]}$$

$$T_{Wasser} = 20 \text{ [}^{\circ}\text{C]}$$



ges.:

- Wärmemenge Q_{12} , die durch das Abschmelzen der Umgebung entzogen wird
- Entropieänderung $S_2 - S_1$ im System

Ü 8.5 Schlankwerden durch den Konsum von Speiseeis

Körpertemperatur

$$T_{\infty} = 37.5 \text{ [}^{\circ}\text{C]}$$

Speiseeis aus der Kühltruhe

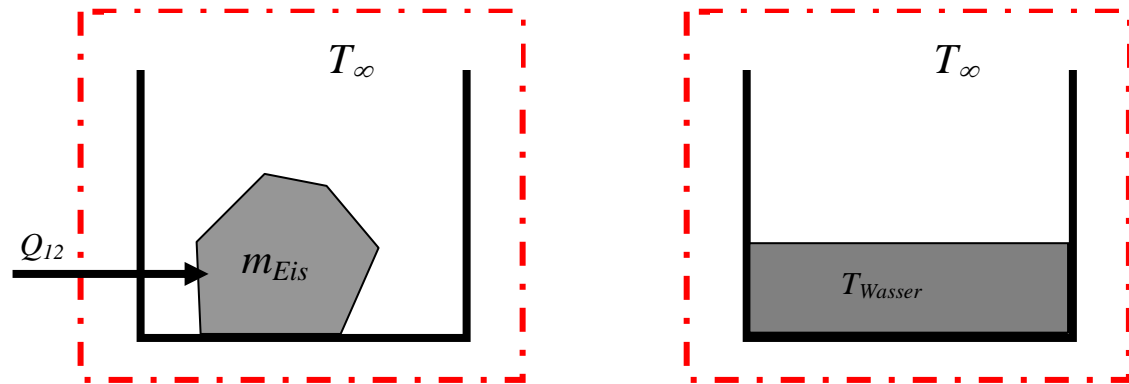
$$T_{Eis} = -18 \text{ [}^{\circ}\text{C]}$$

Packungsinhalt

$$V_{Eis} = 200 \text{ [ml]}$$

Nährwert pro 100 ml

$$E_{Eis} = 150 \text{ [kcal]}$$



ges.:

Wärmemenge Q_{12} , die durch das Abschmelzen dem Körper entzogen wird

Hinweis

Stoffwerte von Speiseeis entsprechen in erster Näherung denen von Wasser

Ü 8.5 Schlankwerden durch den Konsum von Speiseeis

alternativ

Auf welche Temperatur müssten Sie die Gefriertruhe abkühlen um eine Nettoenergiebilanz im Körper von $\Delta E = 0$ zu erhalten?