

S. Thermodynamische Prozesse und Maschinen

→ Historische Entwicklung des Entropiebegriffs aus Wärmekraftmaschinen

→ Realisierung von Maschinen → Gesetze der Mechanik
Energieerhaltung
→ $\Delta S \geq 0$ (abgeschlossenes System)

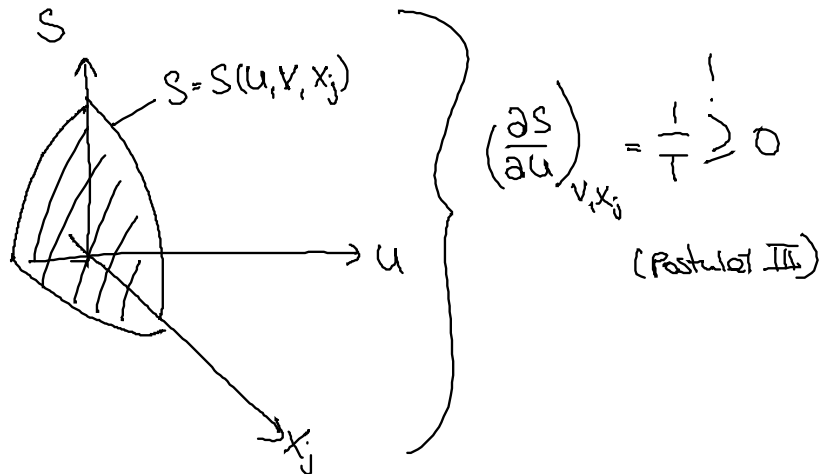
S.1. Quasistatische Prozesse

a) thermodynamischer Konfigurationsraum

Raum wird aufgespannt durch extensive Variablen

Bsp $(S, U, V, N_1, \dots, N_r) = (S, U, X_j)$ einfacher System

• Gleichgewichtszustände = Hyperfläche $S = S(U, V, X_j)$ (S.1)



- Zusammengesetzte Systeme

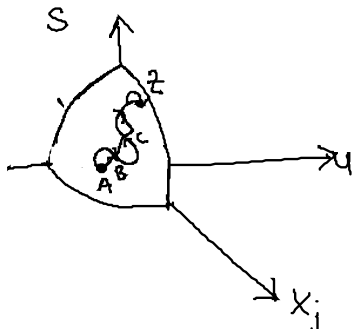
$$S(u^{(1)}, x_j^{(1)}, u^{(2)}, x_j^{(2)})$$

oder $S(u^{(1)}, x_j^{(1)}, u = u^{(1)} + u^{(2)}, x_j = x_j^{(1)} + x_j^{(2)})$

⇒ G.G. - Zustände $S = S(u^{(1)}, x_j^{(1)}, u, x_j)$ (5.2)

- nicht-G.G. Zustände ⇒ viel mehr Dimensionen
(Inhomogenitäten, Turbulenz, Flussfelder)

b) reale und quasistatische Prozesse



(i) realer Prozess: System verschwindet bei A, taucht bei Z wieder auf, A → Z über nicht G.G. Zustände

(ii) quasi-statischer Prozess: Dichte Abfolge von G.G. Zuständen

(1) dynamische Größen (Geschwindigkeiten, Flüsse, Raten etc.) spielen keine Rolle (nur $S(u, v, x_j)$)

(2) idealisiert! reale Prozesse enthalten immer nicht-GG Zustände!

(iii) Annäherung } Abfolge von GG Zuständen A → B → C → ... → Z
je dichter, desto besser

\swarrow GG
 \nwarrow nicht GG

Wofür brauchen wir quasistatische Prozesse?

$$dU = TdS - pdV + \dots$$

nur zwischen GG Zuständen definiert

c) Zeitkonstanten

Δt

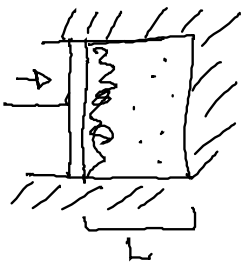
- Wie langsam ist quasistatisch? $A \rightarrow B \rightarrow C$
Wartezeit Δt z.B. bis System wieder im GG

Antwort:

"quasistatisch" : $\Delta t \gg \tau$

τ : charakteristische Relaxationszeit bei Störungen des GG

- Bsp adiabatische Kompression von Gas



$$\tau = \frac{L}{c} \approx \frac{V^{1/3}}{c} \quad (5.3)$$

c : Schallgeschwindigkeit

τ : Zeit, die ^{bis} Turbulenz/Verwirbelung / Druckänderung am Kolben die Kammer durchläuft

\approx Lebensdauer der Störung

Bsp Luft, $L=1\text{m} \Rightarrow \tau = \frac{1}{300} \text{s}$

also

$\Delta t \gg \tau : \Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{unfl}}}{T}$

 (5.4)

5.2. Reversible und irreversible Prozesse

a) Definitionen und Bemerkungen

Betrachte abgeschlossenes, zusammengesetztes System

Zustand A $\xrightarrow[\text{Zwangsbedingung}]{\text{Lockerung einer}}$ Zustand B

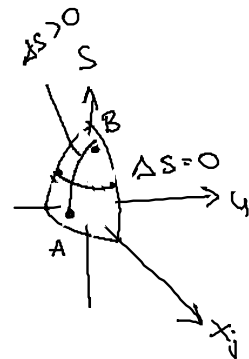
Entropie Postulat II $S(B) > S(A)$

\Rightarrow Prozess $B \rightarrow A$ verboten

\rightarrow

irreversibler Prozess $A \rightarrow B : \Delta S > 0$

reversible Prozesse = Umkehrbar
 $\Delta S = 0$



• Bemerkungen

(i) Prozess reversibel \rightarrow quasistatisch

↔

(ii) Realisierung von $B \rightarrow A : S(B) > S(A)$
 durch Kopplung an zweites System

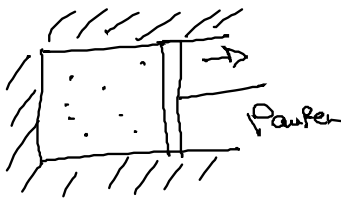
$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S^{(2)} - \underbrace{[S(B) - S(A)]}_{>0} \geq 0$$

↑
System 2
nimmt Entropie
auf

↙ irreversibel
↖ reversibel

• Beispiele

(i) reversible, quasistatische adiabatische Expansion (gegen Außendruck)



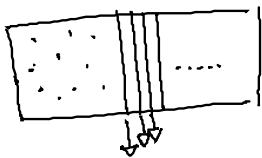
$\Delta S = 0!$

Arbeitsleistung

→ $U \sim T$ nimmt ab, $\Delta Q = 0$

⇒ Gas verrichtet Arbeit

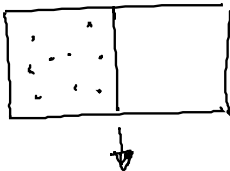
(ii) irreversible, quasistatische Expansion



$\Delta S > 0$

Abfolge von Trennwänden
 Volumenerhöhung um je ΔV

(iii) irreversibel, nicht quasistatisch



b) reversible Quellen und Reservoire

idealisierte Bauwerke zur konzeptuellen Darstellung
 von Prozessen / Kopplung an andere Systeme

(i) reversible Arbeitsquelle RAQ

vollkommen wärmeisoliert, Relaxationszeiten ausreichend kurz
→ quasistatische Prozesse

$$\rightarrow \Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad S^{\text{RAQ}} = \text{konst.} \quad (5.6)$$

Quelle / Senke für Arbeit

Bsp. mech. Systeme ohne Reibung $\Delta S = 0$

(ii) reversible Wärmequelle RWQ

starre Wände (keine mech. Arbeit), kurze Relaxationszeiten
→ quasistatische Prozesse

$$\rightarrow dU^{\text{RWQ}} = dQ^{\text{RWQ}} = T dS^{\text{RWQ}} = c(T) dT \quad (5.7)$$

→ quasistatische Wärmequelle / Senke

(iii) Wärmereservoir

sehr große RWQ → $T = T(u, v, N) = \text{const.}$ bei $dx_j \neq 0$

formal $\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_{v, N_i} = 0$ für $u, v, N \rightarrow \infty$

Grund $\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)$ homogene Fkt. vom Grad -1 $\left[\frac{\partial T}{\partial u} = \frac{1}{u} \frac{\partial T}{\partial u} = 0, u \rightarrow \infty\right]$

(iv) Volumenreservoir

sehr große RAQ → $P = P(u, v, N) = \text{const.}$ bei $dx_j \neq 0$ (5.9)

formal $\left(\frac{\partial P}{\partial u}\right)_{v, N_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{u, N_j} = 0$ für $u, v, N_j \rightarrow \infty$

Anwendung (iii) / (iv) \rightarrow thermodynamische Potentiale
Ensembletheorie stat. Mech

Bsp: Atmosphäre: Wärme/ Volumenreservoir
in gewissen Zeitabschnitten

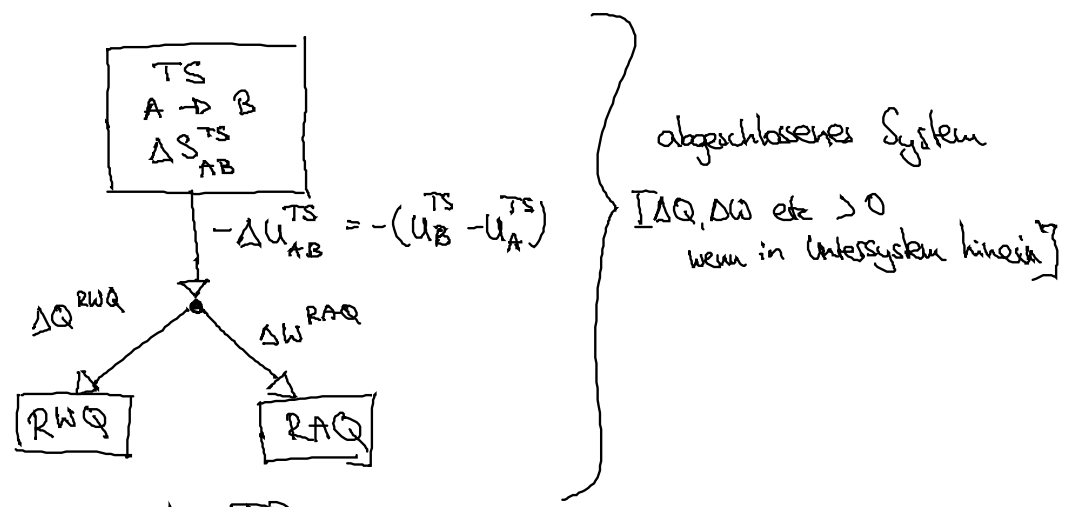
5.3. Prozesse maximaler Arbeit

- Gegeben: Physikalisches (Teil-) System (TS)
Zustand $A \rightarrow B$

Fragen: Maximale Arbeitsleistung von TS?
Entropiebilanz?

Antworten: Koppel TS an $RWQ + RAQ$

a) Theorem maximaler Arbeit



(1) 1. TS der TD

$$-\Delta U_{AB}^{TS} = \Delta Q^{RWQ} + \Delta W^{RAQ} \quad (S.10)$$

(ii) Entropiebilanz	reversibel	irreversibel
Gesamt system	$\Delta S = 0$	$\Delta S > 0$
TS	ΔS_{AB}^{TS}	ΔS_{AB}^{TS}
RAQ	$\overset{RAQ}{\Delta S} = 0$	$\overset{RAQ}{\Delta S} = 0$
RWQ	$-\Delta S_{AB}^{TS}$	$-\Delta S_{AB}^{TS} + \Delta S$
	$\rightarrow \Delta S_{rev}^{RWQ} < \Delta S_{irr}^{RWQ}$	

(9.11)