

Nachtrag: Formulierungen des 2. Hauptsatzes

- 1. Formulierung
Wärme nicht komplett in Arbeit verwandelbar
- 2. Formulierung
Wärme fließt nicht von kalt nach warm

Wir haben gezeigt
(1. Form.)

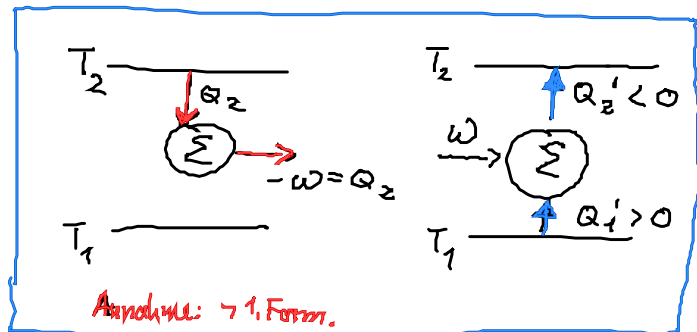
noch zu zeigen

- 1. Form. \rightarrow 2. Form.
- \neg 2. Form. \rightarrow \neg 1. Form.
- 2. Form. \rightarrow 1. Form.
- \neg 1. Form. \rightarrow \neg 2. Form.

} 1. Form. \Leftrightarrow 2. Form.

(allg. logische Operatoren)
 $a \rightarrow b$
 $\neg b \rightarrow \neg a$

$T_2 > T_1$

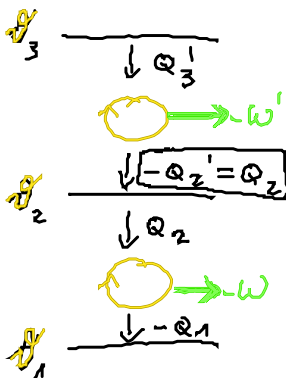


\rightarrow Wärme fließt von kalt nach warm

\downarrow 2. Form.

Fortsetzung: Absolute Temperatur

beliebige T-Skala



Wirkungsgrad

$$\eta(\vartheta_1, \vartheta_2) = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = 1 - \eta(\vartheta_1, \vartheta_2)$$

$$f(\vartheta_1, \vartheta_3) = -\frac{Q_1}{Q_3'} = f(\vartheta_1, \vartheta_2) f(\vartheta_2, \vartheta_3) = -\frac{Q_1}{Q_2} \left(\frac{-Q_2'}{Q_3'} \right) \quad (*)$$

(*)
 $\rightarrow f(\vartheta_1, \vartheta_3) = \alpha(\vartheta_1) b(\vartheta_3)$ sonst würde (*) nicht gelten

(*) in (*)

$$\alpha(\vartheta_1) b(\vartheta_3) = \alpha(\vartheta_1) b(\vartheta_2) \alpha(\vartheta_2) b(\vartheta_3)$$

$$1 = b(\vartheta_2) \alpha(\vartheta_2)$$

$$\rightarrow f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \alpha(\vartheta_1) b(\vartheta_2) = \frac{\alpha(\vartheta_1)}{\alpha(\vartheta_2)}$$

Nenne $T(\vartheta) := \alpha(\vartheta)$

absolute Temperaturskala
(universelle Funktion)

$$\rightarrow f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{T_1}{T_2} \quad \rightarrow \quad \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Festlegung lässt noch Skalierungsfaktor $\propto T$ offen,
 der ^{z.B.} durch die Celsius-Konvention festgelegt wird:
 Abstand Siede - Gefrierpunkt des Wassers bei
 Standardbedingungen 100 Grad.

● Phänomenologische Entropie

Nach dem 2. HS (3. Formulierung) hat ein reversibler Carnot-Prozess den Wirkungsgrad

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

für infinitesimalen reversiblen Wärmeaustausch

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

Folge von quasi-statischen G-G-Zuständen $T_0 < T_1 < T_2 \dots T_n$ werden durchlaufen:

$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad \text{für jeden rev. Kreisprozess}$$

\rightarrow es ex. eine Zustandsfunktion S mit $\boxed{dS = \frac{\delta Q_r}{T}}$
"Entropie"

d.h. der 2. Hauptsatz ergibt die Existenz des integrierenden Faktors $\frac{1}{T}$ für das nicht-exakte Differenzial δQ_r der rev. aufgenommenen Wärmemenge.

Entropie (Clausius 1865) = η^{ergott} = Verwandlung

"Maß für den Anteil der Energie, der in eine nicht mehr beliebig nutzbare Form verwandelt wurde."

$$\left[\begin{array}{l} \text{1.HS} \\ dU = \delta Q + \delta W \\ \begin{array}{l} \nearrow \text{"Entropie-transport"} \\ \nwarrow \text{"Entropieloser Vorgang"} \end{array} \end{array} \right]$$

- Arbeit oder el. Leistung wird nicht von einer Entropieänderung begleitet

• Energie hat Quantität und Qualität

↑
1.HS

↑
2.HS

► Irreversible Kreisprozesse

$$\eta \equiv 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \equiv \eta_{\text{reversibel}}$$

gewonnene Arbeit ist \leq rw. Arbeit

$$\Leftrightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

infinitesimale Schritte

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

irreversibel: nur Umkehrbau mit Änderungen der Umgebung

reversibel: Folge von Gg-Zuständen

Irreversibler Prozess $1 \rightarrow 2$:

Ergänzung zu einem (irrw.) Kreisprozess durch reversible Führung der Rückrichtung.

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_r}{T}$$

irreversibel *rw.*

$\int_2^1 dS = S_1 - S_2$

$$\Leftrightarrow S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

infinitesimale Schritte:

$$\boxed{dS \geq \frac{\delta Q}{T}}$$

also: $\delta W = dU - \delta Q \geq dU - T dS$

reversibel $\delta W_r = dU - T dS$

$$\Rightarrow \boxed{\delta W \geq \delta W_r}$$

Adiabatische Prozesse : $\delta Q = 0$

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

reversible adiabatische Prozesse

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (= \text{isentropisch})$$

($S = \text{const}$)

isoliertes System ($\delta Q = \delta W = 0$)

4. Formulierung des 2. HS

Es gibt eine Zustandsfunktion S mit $dS = \frac{\delta Q_r}{T}$, die sich in reversiblen adiabatischen Prozessen nicht ändert. Bei irreversiblen Prozessen im abgeschlossenen adiabatischen System gilt $dS > 0$, d.h. die Entropie nimmt zusätzlich zu.

• Weitere äquivalente Formulierungen des 2. HS.

(5.) Wärmeleitung ist irreversibler Prozess

Wärmeaustausch



$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_2}$$

$$dS_2 = \frac{\delta Q}{T_1}$$

$$dS_{\text{ges}} = \delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

(6.) Erzeugung von Reibungswärme ist irreversibel.

(7.) Expansion eines Gases durch Arbeitsleistung ist irreversibel.

Irreversibilität im starken Sinn heißt hier, dass

es keinen Prozess gibt, der aus dem Endzustand wieder den Anfangszustand macht (ohne sonst. Änderungen).

• Der 2. HS beinhaltet die Existenz von irreversiblen Prozessen.

• Merke: spontan ablaufende Prozesse sind irreversibel
(ein GG-Zustand ist stationär)

3.HS (Nernst'sche Wärmetheorem 1906)

"Unmöglichkeit des absoluten Temperaturnullpunktes
in endl. vielen Schritten.)