5. Thermodynamische Prozesse und Maschinen

→ Historische Entwicklung des Entropiebegriffs aus Wärmekraftmaschinen

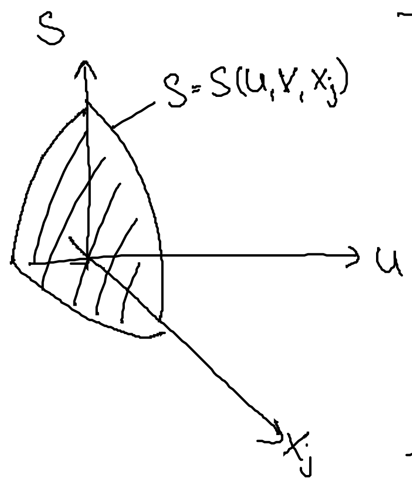
→ Realisierung von Maschinen ↗ Gesetze der Mechanik, Energieerhaltung
↘ $\Delta S \geq 0$ (abgeschlossenes System)

5.1. Quasistatische Prozesse

a) thermodynamischer Konfigurationsraum

Raum wird aufgespannt durch extensive Variablen
Bsp $(S, U, V, N_1 ... N_r) = (S, U, X_j)$ einfaches System

• Gleichgewichtszustände = $\boxed{\text{Hyperfläche } S = S(U, V, X_i)}$ (5.1)



$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, X_j} = \frac{1}{T} \overset{!}{\geq} 0$$

(Postulat III)

- Zusammengesetzte Systeme

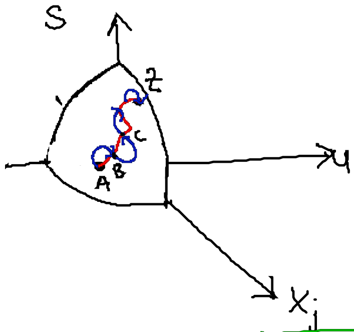
$$S(U^{(1)}, X_j^{(1)}, U^{(2)}, X_j^{(2)})$$

oder $S(U^{(1)}, X_j^{(1)}, U = U^{(1)} + U^{(2)}, X_j = X_j^{(1)} + X_j^{(2)})$

$\Rightarrow$ G.G.-Zustände $\boxed{S = S(U^{(1)}, X_j^{(1)}, U, X_j)}$ (S.2)

- nicht-G.G. Zustände $\Rightarrow$ viel mehr Dimensionen (Inhomogenitäten, Turbulenz, Flußfelder)

b) reale und quasistatische Prozesse



(i) realer Prozess: System verschwindet bei A, taucht bei Z wieder auf, A $\to$ 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 $A \curvearrowright B \curvearrowright C \cdots \curvearrowright Z$ (GG, nicht GG)

je dichter, desto besser

Wofür brauchen wir quasistatische Prozesse?

$dS \qquad dU = TdS - pdV + \cdots,$

nur zwischen GG Zuständen definiert

c) Zeitkonstanten

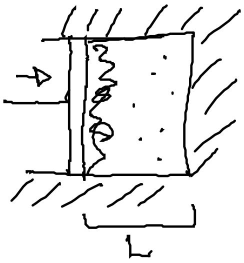
- Wie langsam ist quasistatisch? $A \xrightarrow{\Delta t} B \to C$

Wartezeit Δt_i z.B. bis System wieder im GG

Antwort: $\boxed{\text{„quasistatisch": } \Delta t \gg \tau}$

τ: charakteristische Relaxationszeit bei Störungen des GG

- Bsp adiabatische Kompression von Gas



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

c: Schallgeschwindigkeit

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

$\approx$ Lebensdauer der Störung

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

also $\boxed{\Delta t \gg \tau : \Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{rueß}}}{T}}$ (5.4)

5.2. Reversible und irreversible Prozesse

a) Definitionen und Bemerkungen

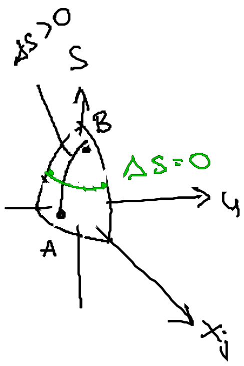
Betrachte abgeschlossenes, zusammengesetztes System

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

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

$\Rightarrow$ Prozess $B \to A$ verboten

$\to$ $\boxed{\text{irreversibler Prozess } A \to B : \Delta S > 0}$



- $\boxed{\text{reversible Prozesse = umkehrbar} \quad \Delta S = 0}$

- Bemerkungen

(i) Prozess reversibel $\to$ quasistatisch

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

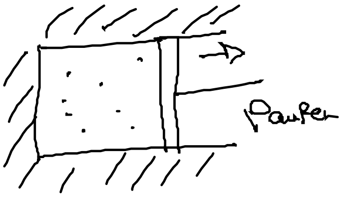
$$\Delta S_{ges} = \Delta S^{(2)} - [\underbrace{S(B) - S(A)}_{>0}] \geq 0$$

irreversibel ($>$), reversibel ($=$)

$\Delta S^{(2)}$: System 2 nimmt Entropie auf

• Beispiele

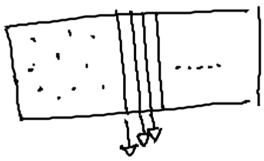
(i) reversible, quasistatische adiabatische Expansion (gegen Außendruck)



$\Delta S = 0$!

Arbeitsleistung
$\Rightarrow$ $U \sim T$ nimmt ab, $\Delta Q = 0$
$\Rightarrow$ Gas verrichtet Arbeit

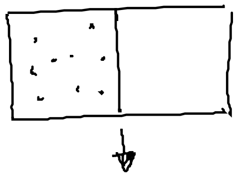
(ii) irreversible, quasistatische Expansion



$\Delta S > 0$

Abfolge von Trennwänden
Volumenerhöhung um je ΔV

(iii) irreversibel, nicht quasistatisch



b) reversible Quellen und Reservoire

idealisierte Bausteine zur konzeptionellen Darstellung von Prozessen / Kopplung an andere Systeme

(i) reversible Arbeitsquelle RAQ

vollkommen wärmeisoliert, Relaxationszeiten ausreichend kurz

→ quasistatische Prozesse

→ $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = 0$ → $\boxed{S^{RAQ} = \text{konst.}}$ (5.6)

$\boxed{\text{Quelle / Senke für Arbeit}}$

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

(ii) reversible Wärmequelle RWQ

starre Wände (keine mech. Arbeit), kurze Relaxationszeiten

→ quasistatische Prozesse

$$\rightarrow \boxed{dU^{RWQ} = đQ^{RWQ} = T\,dS^{RWQ} = c(T)\,dT} \quad (5.7)$$

→ $\boxed{\text{quasistatische Wärmequelle / Senke}}$

(iii) Wärmereservoir

$\boxed{\text{sehr große RWQ} \rightarrow T = T(U,V,N_i) = \text{const. bei } dX_i \neq 0}$ (5.8)

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 $\left[\frac{\partial T}{\partial \lambda U} = \frac{1}{\lambda}\frac{\partial T}{\partial U} = 0,\ \lambda \rightarrow \infty\right]$

(iv) Volumenreservoir

$\boxed{\text{sehr große RAQ} \rightarrow P = P(U,V,N) = \text{const. bei } dX_j \neq 0}$ (5.9)

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

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

Bsp: $\boxed{\text{Atmosphäre: Wärme/ Volumenreservoir in gewissen Zeitabschnitten}}$

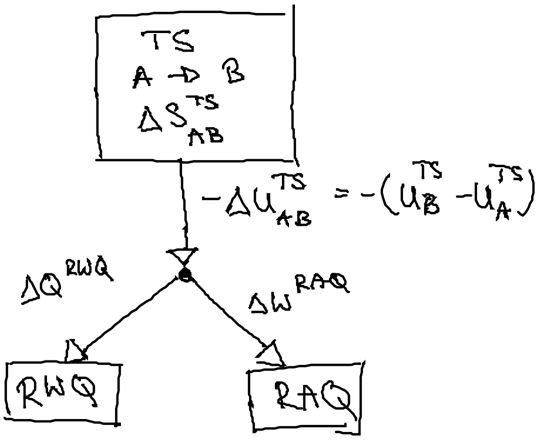
5.3. Prozesse maximaler Arbeit

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

Fragen: Maximale Arbeitsleistung von TS?
Entropiebilanz?

Antworten: Koppel TS an RAQ + RWQ

a) Theorem maximaler Arbeit



abgeschlossenes System
[$\Delta Q, \Delta W$ etc > 0
wenn in Untersystem hinein]

(i) 1. HS der TD

$$\boxed{-\Delta U^{TS}_{AB} = \Delta Q^{RWQ} + \Delta W^{RAQ}} \qquad (5.10)$$

(ii) Entropiebilanz

	reversibel	irreversibel
Gesamtsystem	$\Delta S = 0$	$\Delta S > 0$
TS	ΔS^{TS}_{AB}	ΔS^{TS}_{AB}
RAQ	$\Delta S^{RAQ} = 0$	$\Delta S^{RAQ} = 0$
RWQ	$-\Delta S^{TS}_{AB}$	$-\Delta S^{TS}_{AB} + \Delta S$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S^{RWQ}_{rev} < \Delta S^{RWQ}_{irr}} \qquad (n.ii)$$