

## 2. Hauptsatz

“In einem geschlossenen adiabaten System  
kann die Entropie nicht abnehmen”

$$\boxed{dS_{\text{ad.}} \geq 0}$$

- beschreibt die *Richtung*, in die eine Zustandsänderung in der Realität (von alleine) ablaufen kann (z.B. Wärmeübertragung immer von warm zu kalt)
- Es gibt viele weitere, äquivalente Formulierungen des 2. HS, die wir an dieser Stelle nicht diskutieren wollen.

## Entropie $S$

- Zustandsgröße.
  - extensiv: Entropie  $S$
  - intensiv (massebezogen): spezifische Entropie  $s := \frac{S}{m}$
- rechnerische Größe, die uns hilft, die “Unumkehrbarkeit” von Prozessen zu beschreiben (siehe 2. HS)
- Differential der Entropie:

$$\boxed{dS = \frac{dU + p dV}{T}} \iff \boxed{dS = \frac{dH - V dp}{T}}$$

- Die Formulierung links verwendet die innere Energie  $U$ , und ist bei geschlossenen Systemen häufig besser geeignet. Die Formulierung rechts verwendet die Enthalpie  $H$ , und eignet sich gut für stationäre Fließprozesse. Beide Formulierungen sind inhaltlich äquivalent.
- anders als die Energie ist die Entropie keine Erhaltungsgröße: Entropie kann zwar nicht vernichtet werden, sie kann aber erzeugt werden.
- Entropie kann mit Stoff- oder Wärmeströmen (nicht aber mit Arbeit) über die Systemgrenzen transportiert werden.

### Aufgabe 7.1 – Lösung

- a) Die übertragen Wärme können wir mit dem 1.HS für geschlossene Systeme ermitteln. Dabei ist es egal, welches der beiden Wassermengen wir betrachten. Wir entscheiden uns hier für das kalte Wasser:

$$\Delta U = W + Q \quad \text{mit } W = 0, \text{ da keine Arbeit verrichtet wird.} \quad (1)$$

$$\Rightarrow W = -\Delta U \quad (2)$$

Außerdem gilt:

$$dU_B = c m_B dT_B, \quad \text{mit } c, m_B \text{ konst.} \quad (3)$$

$$\Rightarrow \Delta U_B = c m_B \Delta T_B = c m_B (T_2 - T_{1,B}) \quad (4)$$

exer Somit ergibt sich

$$W_B = -\Delta U = -c m_B (T_2 - T_{1,B}) = -4190 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 4 \text{ kg} \cdot (298 \text{ K} - 280 \text{ K}) \quad (5)$$

$$= 301.680 \text{ kJ} \quad (6)$$

Es wird also eine Wärmemenge von  $Q = 301.680 \text{ kJ}$  von System  $A$  an System  $B$  übertragen.

Anmerkung: Wenn wir stattdessen System  $A$  betrachtet hätten, wären wir auf den selben Wert (mit anderem Vorzeichen) gekommen. Da das Gesamtsystem nach außen abgeschlossen ist, gilt  $dU_A = -dU_B$ .

- b) Um die Entropieerzeugung zu berechnen, müssen wir die Entropieänderungen beider Wassermengen als einzelne Systeme untersuchen. Dazu nutzen wir das Differential

$$dS = \frac{dU + p_A dV}{T} \quad (7)$$

System A:

Da sich das Volumen nicht ändert, gilt  $dV_A = 0$ :

$$dS_A = \frac{dU_A + p_A dV_A}{T_A} = \frac{dU_A}{T_A} \quad (8)$$

Wir wissen außerdem, dass  $dU_A = c m_A dT$ , wobei  $c, m_A = \text{konst.}$ :

$$\Delta S_A = \int_0^1 \frac{dU_A}{T_A} \quad (9)$$

$$\Rightarrow \Delta S_A = \int_0^1 \frac{m_A c}{T_A} dT_A \quad (10)$$

$$= m_A c \ln(T_2/T_{1,A}) \quad (11)$$

$$= -906.75 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (12)$$

System B: Berechnung analog zu System A:

$$\Delta S_B = \int_0^1 \frac{cm_A}{T_B} dT_B \quad (13)$$

$$= cvm_A \ln(T_2/T_{1,B}) \quad (14)$$

$$= 1044.21 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (15)$$

Die Gesamtänderung der Entropie ergibt sich aus der Summe von  $\Delta S_A$  und  $\Delta S_B$ :

$$\boxed{\Delta S_{\text{ges}}} = \Delta S_A + \Delta S_B = \boxed{137.46 \frac{\text{J}}{\text{K}}} \quad (16)$$

Die Wärmeübertragung von einem heißen auf ein kaltes Reservoir geht also mit einer Entropieerzeugung einher. Durch den Wärmeunterschied der beiden Reservoirs nimmt der kalte Stoff mehr Entropie auf, als der warme Stoff abgibt. Die Entstehung von Entropie zeigt an, dass der Vorgang irreversibel ist. Das deckt sich mit unserer Erfahrung: die Vorstellung, dass der oben beschriebene Prozess rückwärts abläuft, erscheint uns intuitiv unplausibel.

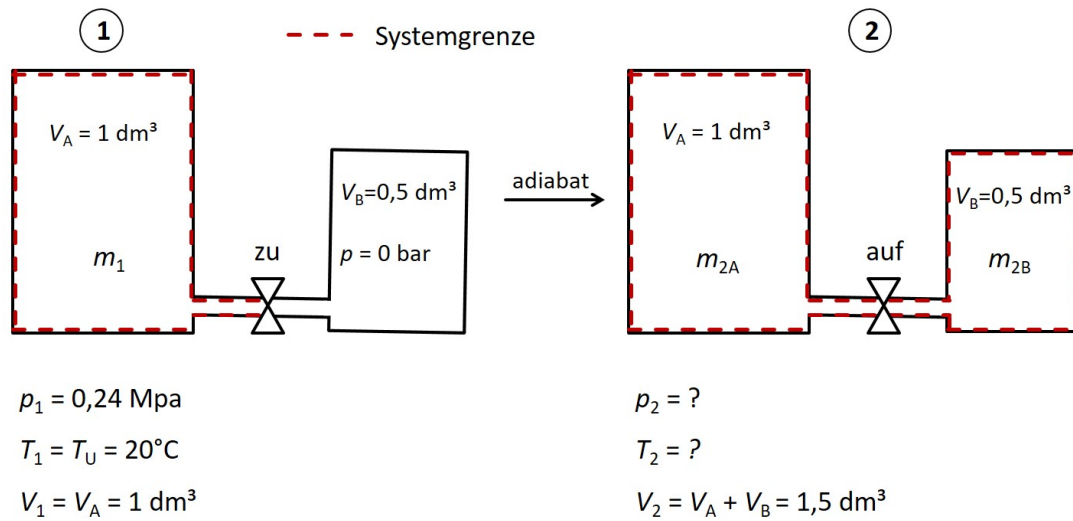
- c) Würde der oben beschriebene Prozess rückwärts ablaufen, dann wäre die Entropieerzeugung negativ:

$$\Delta S_{\text{ges,rückw.}} = -137.46 \frac{\text{J}}{\text{K}} < 0 \quad (17)$$

Damit wäre der 2. Hauptsatz verletzt (da das Gesamtsystem adiabat ist, verlangen wir  $\Delta S_{\text{ges}} > 0$ ).

Der 2. HS stellt also sicher, dass wir rechnerisch keine Vorgänge zulassen, die zwar dem 1. HS (Energieerhaltung) folgen, aber dennoch unphysikalisch sind. Die Zustandsgröße "Entropie" wird benötigt, um den 2. Hauptsatz rechnerisch anzuwenden.

### Aufgabe 7.2 – Lösung



**gegeben:**  $p_1 = 0.24 \text{ MPa}$   
 $V_1 = V_A = 1 \text{ dm}^3 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$   
 $V_2 = V_A + V_B = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$   
 $T_1 = 20^\circ\text{C} = 293.15 \text{ K}$   
 ideales Gas  $\implies pV = mRT$   
 $R = 0.5197 \text{ kJ}/(\text{kg K}), c_v = 1.559 \text{ kJ}/(\text{kg K})$   
 $m_2 = m_1 =: m$   
 $m_{2A} + m_{2B} = m_2 = m$   
 $p_{2A} = p_{2B}$   
 $T_{2A} = T_{2B}$

a) **gesucht:**  $m_{2B}$

Zunächst bestimmen wir die Gesamtmasse des Methans, indem wir die Zustandsgleichung des Idealen Gases im Zustand ① auswerten:

$$m = m_1 \quad (18)$$

$$= \frac{p_1 V_1}{RT_1} \quad (19)$$

$$= \frac{0.24 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot}{0.5197 \text{ kJ}/(\text{kg K}) \cdot 293.15 \text{ K}} \quad (20)$$

$$= 1.58 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \quad (21)$$

Außerdem können wir das spezifische Volumen im Zustand ② bestimmen:

$$v_2 = \frac{V_A + V_B}{m} = \frac{1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1.58 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = 0.949 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad (22)$$

Da wir das Volumen des Behälters B kennen ( $V_B = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ ), können wir nun die Masse berechnen, die in den (vorher leeren) Behälter B umgefüllt wurde:

$$V_B = m_{2B} v_2 \quad (23)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{m_{2B}} = \frac{V_B}{v_2} = \frac{0.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0.949 \text{ m}^3/\text{kg}} = \boxed{0.525 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} \quad (24)$$

b) **gesucht:**  $T_2$

Lösung: 1. HS f. geschlossene Systeme:

$$\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12} \quad (25)$$

Einzusetzende Größen:

$$\Delta U_{12} = m c_v (T_2 - T_1) \quad (26)$$

$$Q_{12} = 0, \quad \text{adiabat} \quad (27)$$

$$W_{12} = - \int_1^2 p \, dV = - \int_1^2 0 \, dV = 0 \quad (28)$$

In Gleichung (28) ist es wichtig, den richtigen Druck einzusetzen. Entscheidend für die Volumenänderungsarbeit  $W_{12}$ , die das System verrichtet, ist der Druck *gegen den das System arbeitet*. In fast allen Aufgaben in Thermo I stellen wir uns vor, dass während einer Expansion/Kompression der Druck des Gases zu jedem Zeitpunkt gleich dem Umgebungsdruck (=Druck, gegen den das System arbeitet) ist. In diesem Fall (Expansion gegen ein Vakuum) ist dies aber nicht der Fall! Im Gas herrscht zu jedem Zeitpunkt ein Druck  $p > 0$ , im Vakuum gilt dagegen während der gesamten Zustandsänderung  $p_0 = 0$ . Daher wird keine Arbeit an der Umgebung verrichtet.

Durch Einsetzen der Gleichungen (26), (27) und (28) in Gleichung (25) erhalten wir das Ergebnis:

$$m c_v (T_2 - T_1) = \cancel{Q_{12}} + \cancel{W_{12}} = 0 \quad (29)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{T_2 = T_1 = 20^\circ \text{C}} \quad (30)$$

Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, dass die adiabate Expansion eines idealen Gases normalerweise mit einer Verringerung der inneren Energie (und damit einer Abkühlung) verbunden ist. Am Beispiel der Expansion gegen ein Vakuum lässt sich gut verdeutlichen, dass diese Abkühlung lediglich der Energie entspricht, die in Form von Volumenänderungsarbeit an die Umgebung übertragen wird.

c) **gesucht:**  $\Delta S$

Um die Entropieänderung auszurechnen, nutzen wir das Differential der Entropie:

$$dS_{12} = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{mc_v dT}{T} + \frac{p dV}{T} \quad (31)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S} = \int_1^2 dS_{12} = \int_1^2 \frac{p}{T} dV = \int_1^2 \frac{mR}{V} \frac{1}{T} dV \quad (32)$$

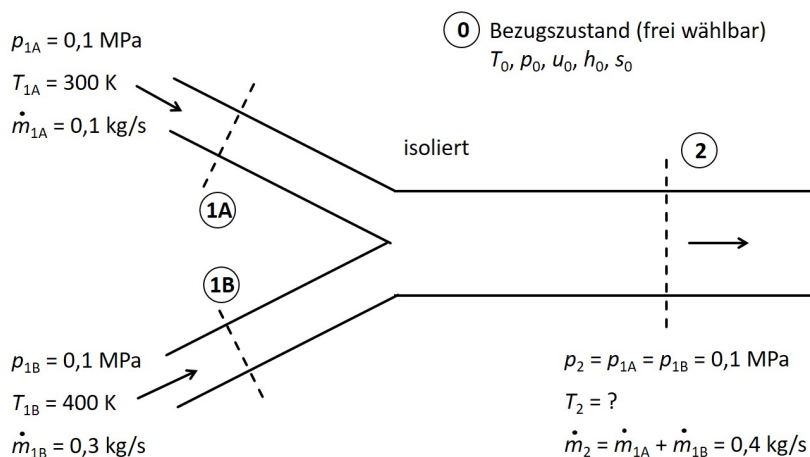
$$= mR \int_1^2 \frac{1}{V} dV = mR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (33)$$

$$= 1.58 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 0.5197 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot \ln \left( \frac{1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} \right) \quad (34)$$

$$= \boxed{0.3329 \frac{\text{J}}{\text{K}}} \quad (35)$$

Wir sehen also, dass  $\Delta S > 0$ . Der Prozess ist somit irreversibel. Das ist intuitiv sinnvoll: um das Gas wieder auf das Ausgangsvolumen  $V_1$  zu komprimieren, müsste Volumenänderungsarbeit am Gas verrichtet werden (da  $p > 0$  im Gas). Dadurch würde die innere Energie des Gases steigen (1. HS), sodass sich das Gas erwärmt. Der Ausgangszustand ist also nicht durch direkte Umkehrung des Prozesses (adiabat) zu erreichen.

### Aufgabe 7.3 – Lösung



**gegeben:**  $\dot{m}_A = 0.1 \text{ kg/s}$ ,  $\dot{m}_B = 0.3 \text{ kg/s}$   
 $p_1 = 0.1 \text{ MPa}$   
isobar  $\Rightarrow p_1 = p_2$   
 $T_A = 300 \text{ K}$ ,  $T_B = 400 \text{ K}$   
ideales Gas,  $R = 0.287 \text{ kJ/(kg K)}$ ,  $c_v = 0.718 \text{ kJ/(kg K)}$   
nach außen adiabatisch

a) **gesucht:**  $T_2$

Lösung: 1. HS für stationäre Fließprozesse:

$$\Delta \dot{H}_{12} = P_{12} + \dot{Q}_{12} \quad (36)$$

Einzusetzende Werte:

$$P_{12} = 0 \quad \text{kein Transport von Arbeit über Systemgrenze} \quad (37)$$

$$\dot{Q}_{12} = 0 \quad \text{adiabat} \quad (38)$$

$$\Delta \dot{H} = \dot{m} c_p \Delta T \quad \text{ideales Gas} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta \dot{H}_{12} &= \Delta \dot{H}_{1A,2} + \Delta \dot{H}_{1B,2} \\ &= \dot{m}_A c_p (T_2 - T_{1A}) + \dot{m}_B c_p (T_2 - T_{1B}) \end{aligned} \quad (40)$$

Einsetzen in (36) ergibt:

$$0 = \dot{m}_A c_p (T_2 - T_{1A}) + \dot{m}_B c_p (T_2 - T_{1B}) \quad (41)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{T_2} = \frac{\dot{m}_A T_{1A} + \dot{m}_B T_{1B}}{\dot{m}_A + \dot{m}_B} \quad (42)$$

$$= \frac{300 \text{ K} \cdot 0.1 \text{ kg/s} + 400 \text{ K} \cdot 0.3 \text{ kg/s}}{0.1 \text{ kg/s} + 0.3 \text{ kg/s}} = \boxed{375 \text{ K}} \quad (43)$$

b) **gesucht:**  $\Delta s_{\text{irr}}$

Da es sich um einen stationären Prozess handelt, muss die Entropie, die bei der Mischung erzeugt wird, stets abtransportiert werden. Da der Prozess adiabat verläuft, wird keine Entropie über Wärme abtransportiert  $\Rightarrow$  sämtliche Entropie muss im Massestrom abtransportiert werden. Aus diesen beiden Aussagen folgt, dass die im Stoffstrom abtransportierte Entropie  $\Delta \dot{S}_{12}$  gleich der erzeugten Entropie  $\Delta \dot{S}_{\text{irr}}$  ist:

$$\Delta s_{\text{irr}} = \frac{\Delta \dot{S}_{\text{irr}}}{\dot{m}_2} = \frac{\Delta \dot{S}_{12}}{\dot{m}_2} \quad (44)$$

Nun untersuchen wir das Differential der Entropie. Da der Prozess isobar ist, gilt  $dp = 0$ , sodass der Term  $v dp$  entfällt:

$$dS = \frac{dH + V dp}{T} \quad (45)$$

$$\Leftrightarrow ds = \frac{dh + \cancel{v dp}}{T} \quad (46)$$

$$= \frac{1}{T} dh = \frac{1}{T} c_p dT \quad (47)$$

$$\Rightarrow \Delta s = \int c_p \frac{1}{T} dT = c_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (48)$$

Nun werten wir (48) separat für beide Stoffströme aus. Dabei nutzen wir den Zu-

sammenhang  $c_p = R + c_v$ , der (nur) für das ideale Gas gilt:

$$\Delta s_A = c_p \ln \left( \frac{T_2}{T_{1A}} \right) = (R + c_v) \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (49)$$

$$= 1.005 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot \ln \left( \frac{375}{300} \right) = -64.86 \frac{\text{J}}{\text{K kg}} \quad (50)$$

$$\Delta s_B = c_p \ln \left( \frac{T_2}{T_{1B}} \right) = (R + c_v) \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (51)$$

$$= 1.005 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot \ln \left( \frac{375}{400} \right) = 224.26 \frac{\text{J}}{\text{K kg}} \quad (52)$$

Die Gesamtänderung der Entropie ergibt sich aus der Summe der Entropieänderung beider Masseströme:

$$\Delta \dot{S}_{12} = \dot{m}_A \Delta s_A + \dot{m}_B \Delta s_B = 2.968 \frac{\text{J}}{\text{K s}} \quad (53)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta s_{\text{irr}}} = \frac{\Delta \dot{S}_{12}}{\dot{m}_2} = \boxed{7.42 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}} \quad (54)$$