V Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik und thermodynamisches Gleichgewicht

1. Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

In einem System, das sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, laufen spontan irreversible Prozesse ab, die die Entropie des Systems erhöhen, bis diese ein Maximum erreicht hat.

Damit lautet damit die Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht:

$\delta s = 0$ Entropie maximal

Also für Änderung bezüglich beliebiger thermodynamischer Größen x:

$$\left.\frac{\partial s}{\partial x}\right|_e \leq 0$$

Man kann dies zerlegen (Koordinatentransformation siehe TM1): $\left.\frac{\partial s}{\partial x}\right|_e = \left.\frac{\partial s}{\partial x}\right|_s - \left.\frac{\partial s}{\partial e}\right|_x \left.\frac{\partial e}{\partial x}\right|_s = -\left.\frac{\partial s}{\partial e}\right|_x \left.\frac{\partial e}{\partial x}\right|_s$

Da $\frac{\partial e}{\partial s} = T$: $\left.\frac{\partial e}{\partial x}\right|_s = -T \left.\frac{\partial s}{\partial x}\right|_e$ also $\left.\frac{\partial e}{\partial x}\right|_s \geq 0$ → im thermodynamischen Gleichgewicht ist e minimal

2. Entropiehaushalt

Betrachte zwei Wärmereservoirs mit Temperaturen $T_w > T_c$; sei S die Entropie des Gesamtsystems.
→ Wärmefluss F_{wc} zwischen beiden Reservoirs nimmt Entropie aus dem linken Teilsystem: $\delta Q = F_{\mathrm{wc}}\,\mathrm{d}t$

und fügt sie dem rechten Teilsystem hinzu: $\mathrm{d}S_{\mathrm{w}} \geq \dfrac{\delta Q}{T_{\mathrm{w}}}$

Im rechten Teilsystem vermischt sich das Fluid mit dem Fluss $\mathrm{d}S_{\mathrm{c}} \geq -\dfrac{\delta Q}{T_{\mathrm{c}}}$

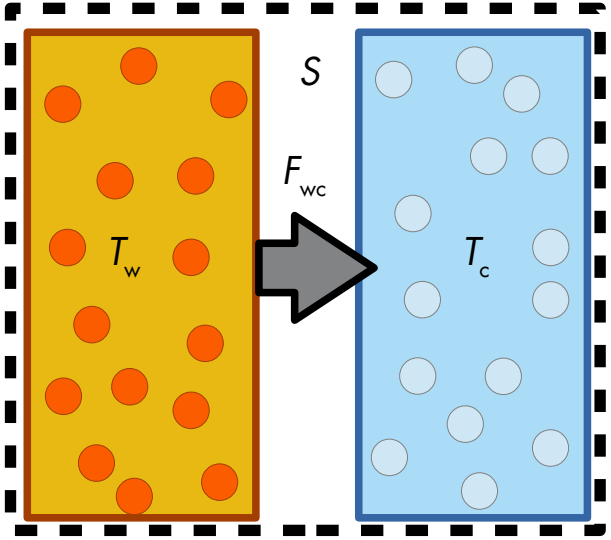
Im Gesamtsystem:

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_{\mathrm{w}} + \mathrm{d}S_{\mathrm{c}} = \delta Q \left(\frac{1}{T_{\mathrm{c}}} - \frac{1}{T_{\mathrm{w}}}\right)$$

Entropieproduktion

$$\sigma_{\mathrm{wc}} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = F_{\mathrm{wc}} \left(\frac{1}{T_{\mathrm{c}}} - \frac{1}{T_{\mathrm{w}}}\right)$$

Abbau des Temperaturgradienten
→ dS → 0 (thermodynamisches Gleichgewicht)



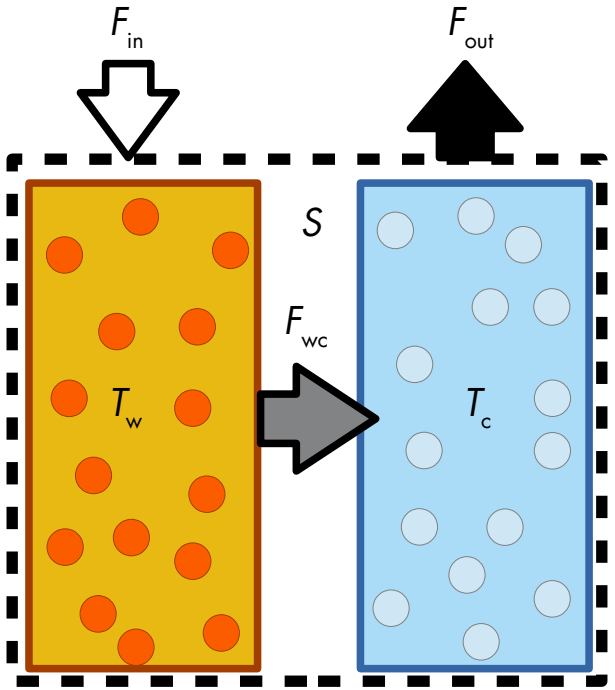
In einem offenen System: Die Entropie im System und seiner Umgebung ändert sich.

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{env}}}{\mathrm{d}t} \geq 0$$

Entropiehaushalt:

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \sigma_{\mathrm{wc}} + \mathrm{NEE}$$

Im stationären Zusand ist der Netto-Entropieexport, NEE, ein Maß für die Entropieproduktion im System.



3. Entropiehaushalt der Erde

Gesamte Entropieproduktion:

$$\sigma = Q\left(\frac{1}{T_{\mathrm{B}}} - \frac{1}{T_{\mathrm{Sun}}}\right)$$

mit $Q = (1-\alpha)\frac{S_0}{4}$ ≈ 240 Wm^{-2} der absorbierten Solarstrahlung,

T_{Sun} ≈ 5760 K → Temperatur der Sonne
T_{B} ≈ 255 K → Helligkeitstemperatur der Erde
σ ≈ 0.9 Wm^{-2} K^{-1}

S_0 ≈ 1360 Wm^{-2}
"Solarlonstante"
α ≈ 0.3 Albedo der Erde

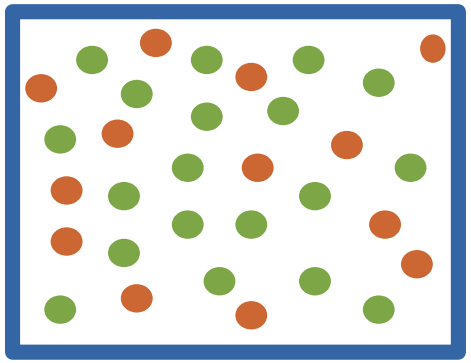
$$T_{\mathrm{B}} = \sqrt[4]{\frac{Q}{\sigma_{\mathrm{SB}}}}$$

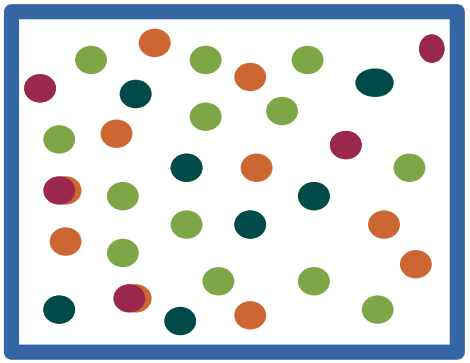
σ_{SB} ≈ 5.67·10^{-8} Wm^{-2} K^{-4}
Stefan-Boltzmann-Konstante



VI. Mehrphasensysteme

$k = 1, 2, \ldots, N$ – Stoffkomponenten $\Phi \in \{1,2,3\}$ – Thermodynamische Phasen





Für extensive Größen:

$$e = \sum_{\phi=1}^{\Phi} e^{(\phi)}, \; s = \sum_{\phi=1}^{\Phi} s^{(\phi)}, \; \alpha = \sum_{\phi=1}^{\Phi} \alpha^{(\phi)}, \; q_k = \sum_{\phi=1}^{\Phi} q_k^{(\phi)}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:
$\delta e = 0$ Energie minimal

Gibbs'sche-Fundamentalgleichung:
$\delta e = -p\,\delta\alpha + T\,\delta s + \mu_k\,\delta q_k$

Zerlegt in die Beiträge durch die einzelnen Phasen:

$$\delta e = \sum_{\phi=1}^{\Phi} \delta e^{(\phi)}$$

$$\delta e = \sum_{\phi=1}^{\Phi} \left(T^{(\phi)} \delta s^{(\phi)} - p^{(\phi)} \delta \alpha^{(\phi)} + \sum_{k=1}^{N} \mu_k^{(\phi)} \delta q_k^{(\phi)} \right)$$

Damit die Gleichgewichtsbedingung:

$$\sum_{\phi=1}^{\Phi} \left(T^{(\phi)} \delta s^{(\phi)} - p^{(\phi)} \delta \alpha^{(\phi)} + \sum_{k=1}^{N} \mu_k^{(\phi)} \delta q_k^{(\phi)} \right) = 0$$

Wenn sich s, α und q_k für das Gesamtsystem nicht ändern, gilt:

$$\delta s = \sum_{\phi=1}^{\Phi} \delta s^{(\phi)} = 0,\ \delta\alpha = \sum_{\phi=1}^{\Phi} \delta\alpha^{(\phi)} = 0,\ \delta q_k = \sum_{\phi=1}^{\Phi} \delta q_k^{(\phi)} = 0$$

Konkret für zwei Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$\delta T^{(1)}\delta s^{(1)} + \delta T^{(2)}\delta s^{(2)} - p^{(1)}\delta\alpha^{(1)} - p^{(2)}\delta\alpha^{(2)} + \sum_{k=1}^{N} \mu_k^{(1)}\delta q_k^{(1)} + \sum_{k=1}^{N} \mu_k^{(2)}\delta q_k^{(2)} = 0$$

$\delta s^{(1)} = -\delta s^{(2)}$, ebenso für *α* und q_k.

Damit:

$$\left(T^{(2)} - T^{(1)}\right)\delta s^{(2)} - \left(p^{(2)} - p^{(1)}\right)\delta\alpha^{(2)} + \sum_{k=1}^{N}\left(\mu_k^{(2)} - \mu_k^{(1)}\right)\delta q_k^{(2)} = 0$$

Da $\delta s^{(2)}$, $\delta\alpha^{(2)}$, $\delta q_k^{(2)}$ beliebig, ist die Gleichung allgemein nur erfüllbar, wenn die Koeffizienten verschwinden.

2. Gleichgewichtsbedingungen:

$T^{(1)} = T^{(2)} = ... = T^{(\Phi)}$ → thermisches Gleichgewicht

$p^{(1)} = p^{(2)} = ... = p^{(\Phi)}$ → mechanisches Gleichgewicht

$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = ... = \mu_k^{(\Phi)}$ für alle k=1,2,...,N → chemisches Gleichgewicht

3. Phasenregel von Gibbs

Anzahl unabhängiger, intensiver Zustandsgrößen, die im Gleichgewicht eines mehrkomponentigen Mehrphasensystems variiert werden können, ohne dass es zu einer Abweichung vom Gleichgewicht kommt.

Intensive Freiheitsgrade:

$p^{(\phi)}, T^{(\phi)} \Rightarrow 2\Phi$

$\mu_k^{(\phi)} \Rightarrow N \ \Phi$

Gleichgewichtsbedingungen bzw. Nebenbedingungen:

$T^{(1)} = T^{(2)} = \cdots = T^{(\Phi)} \Rightarrow \Phi - 1$

$p^{(1)} = p^{(2)} = \cdots = p^{(\Phi)} \Rightarrow \Phi - 1$

$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \cdots = \mu_k^{(\Phi)} \Rightarrow \Phi - 1$

$\forall\ k = 1, 2, \ldots, N \Rightarrow N(\Phi - 1)$

$\sum_{k=1}^{N} q_k^{(\phi)} = m^{(\phi)} \quad \forall\ \phi = 1, 2, \ldots, \Phi \Rightarrow \Phi$ Normierungsbedingungen: nur Konzentrationen in einzelnen Phasen nötig

Gesamtmasse Phase φ

$\rightarrow\ 2\,(\Phi - 1) + N\,(\Phi - 1) + \Phi$ Bedingungen

Damit ergibt sich die Anzahl unabhängiger Freiheitsgrade:

$$f = (2\Phi + N\Phi) - (2(\Phi - 1) + N(\Phi - 1) + \Phi)$$

Freiheitsgrade – Bedingungen

$$f = (2 + N)\Phi - (2 + N)(\Phi - 1) - \Phi = 2 + N - \Phi$$