

Formulierungen des 2. Hauptsatzes (Entropiesatz)

Wie der 1. Hauptsatz ist auch der zweite eine *einschränkende Behauptungen* über Prozessrealisierungen:

Alle Realisierungen von Prozessen sind unmöglich, bei denen Entropie vernichtet wird.

Damit ist aber keineswegs ausgeschlossen, dass die Entropie in einem System abnimmt! Es wird lediglich gefordert, dass eine Abnahme nicht durch Vernichtung, sondern durch Abfluss in ein anderes System stattfindet. (**Beispiel:** Die Entropie der Sonne nimmt ab (KITTEL 1973)). Entropiezunahme kann dagegen auf zwei Weisen realisiert werden:

1. durch einen Entropiestrom aus einem anderen System,
2. durch Entropieproduktion **im** System.

Entropie kann niemals vernichtet, wohl aber erzeugt werden.

(Prinzip der Unmöglichkeit der Entropievernichtung (FALK, RUPPEL 1976).)

Häufig wird die Erfahrungstatsache, dass die Entropie eine **Zustandsgröße** ist, ausdrücklich als Teil des 2. Hauptsatzes formuliert.

Für die Entropie gilt also im Vergleich zum Energiesatz nur ein "halber Erhaltungssatz": Lediglich die Entropievernichtung ist verboten. Im Rahmen der Thermostatik geschlossener Systeme (kein Stoffaustausch, quasistatische Prozessrealisierung) kann man die Entropieänderung eines Systems wie im Falle der Energie in einen Produktionsterm und einen Austauschterm zerlegen (GLANS-DORFF, PRIGOGINE 1971):

$$\begin{array}{c}
 \boxed{dS = \delta_i S + \delta_e S} \\
 \text{mit } \boxed{\delta_i S = 0}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{c}
 \text{System} \\
 \delta_i S \geq 0 \\
 \longleftrightarrow \\
 \text{Umgebung} \\
 \delta_e S \begin{array}{l} \geq \\ < \end{array} 0
 \end{array}$$

Entscheidend ist, dass der Produktionsterm $\delta_i S$ nicht negativ sein kann. Für den wichtigen Spezialfall des isolierten (es genügt: wärmeisolierten) Systems folgt:

$$dS = \delta_i S \geq 0$$

$$\delta_i S \geq 0$$

System

Umgebung

$$\delta_e S = 0$$

d.h. die Entropie nimmt (mit der Zeit) zu oder bleibt (im Gleichgewicht) konstant.

Der 2. Hauptsatz wählt also in einem isolierten System ($dS > 0$) bei Prozesspaaren den tatsächlich stattfindenden Prozess, und damit die **Richtung** des Vorgangs, aus.

In abgeschlossenen Systemen laufen nur solche Vorgänge „von selbst“ ab, bei denen die Entropie zunimmt.

$$Z_0 \rightarrow Z_1$$

$$S_0 < S_1$$

möglicher Prozess

$$Z_1 \rightarrow Z_0$$

$$S_1 > S_0$$

unmöglicher Prozess

Die Entropie ist ein Maß für die „Realisierungstendenz“ eines Zustandes.

Bei einem in einem (isolierten) System von selbst ablaufenden Vorgang kann das System nur in solche Zustände übergehen, deren Realisierungstendenz größer ist als die des Ausgangszustandes. (KELLER 1977)

Bei **reversibler** Prozessrealisierung ändert sich die Entropie allein durch Austausch mit der Umgebung:

$$dS = \delta_e S = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

(δQ_{rev} – reversibel ausgetauschte Wärme, T – absolute Temperatur)

Diese Beziehung verknüpft die Entropie mit den Messgrößen Wärme und Temperatur.

Im **irreversiblen** Fall ist (wegen $dS = \delta_i S + \delta_e S$)

$$dS > \frac{\delta Q_{irr}}{T}$$

(δQ_{irr} – irreversibel ausgetauschte Wärme)

Die vom Entropiesatz geforderte Einschränkung von Prozessrealisierungen kommt auch in anderen Formulierungen zum Ausdruck:

Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt, als Arbeit zu leisten und ein einziges Wärmereservoir abzukühlen.

(Formulierung von THOMSON. Dies ist die Behauptung der Unmöglichkeit eines “Perpetuum mobile 2. Art”.

Es ist unmöglich, Wärme von einem kälteren zu einem wärmeren Reservoir zu bringen, ohne in der Umgebung irgendwelche Veränderungen zu hinterlassen.

(Formulierung von CLAUSIUS).