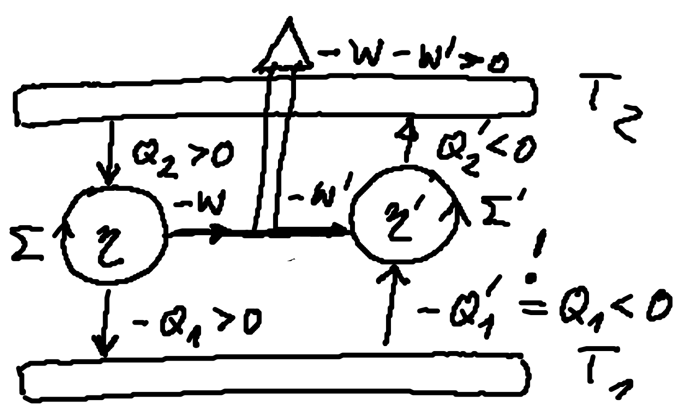
3. Formulierung des 2. Hauptsatzes:

Alle zwischen den Reservoiren T_1, T_2 reversibel (quasistatisch) arbeitenden Carnot-Kreisprozesse haben denselben Wirkungsgrad η; η ist der maximal mögliche Wirkungsgrad für alle Vorwärtszyklen (irreversible Prozesse eingeschlossen).

Äquivalenz zur 1. Formulierung

Angenommen, es gäbe 2 rev. Carnot-Maschinen mit $\eta' < \eta$. Dann könnte durch deren Kopplung Wärme vom Reservoir T_2 ohne weitere Änderung vollständig in Arbeit verwandelt werden:

↯



Wärmekraftmaschine — Wärmepumpe

$$\eta = \frac{-W}{Q_2} \qquad (W+Q_1+Q_2=0)$$

$$\eta = 1+\frac{Q_1}{Q_2} > 1+\frac{Q_1'}{Q_2'} \equiv \eta'$$

$$\boxed{Q_1' = -Q_1 > 0}$$

$$Q_2>0, \quad Q_2'<0$$

$$\Rightarrow \frac{-|Q_1|}{Q_2} > \frac{|Q_1|}{-|Q_2'|}$$

$$\Rightarrow Q_2 > |Q_2'| \quad (*)$$

Energiebilanz (1. HS):

$$-W = Q_1 + Q_2 > 0$$

von Σ geleistete Arbeit

$-W' = Q_1' + Q_2' = -Q_1 - |Q_2'| < 0$ von Σ' aufgenommene Arbeit

$-W - W' = \underbrace{Q_2 - |Q_2'|}_{(*)\,>0\text{, da } \eta > \eta'} \overset{(*)}{>} 0$ netto geleistete Arbeit

Bad T_1 würde nicht verändert, $Q_2 - |Q_2'|$ würde vollständig in Arbeit verwandelt! ↯

Da reversibel $\Rightarrow$ $\boxed{\eta = \eta'}$

Irreversibel (nicht quasistat.) arbeitende Maschinen:

Vorwärts-Wirkungsgrad η_+
Rückwärts-Wirkungsgrad η_- (Wärmepumpe)
Es muss gelten $\boxed{\eta_+ \leq \eta_-}$, denn aus $\eta_+ > \eta_-$ ergäbe sich wie oben ein Widerspruch zur 1. Formul.

NB: Jetzt keine Symm. mehr zwischen Vorwärts- u. Rückwärtslauf $\Rightarrow \eta_+ < \eta_-$ zulässig

Für rev. (= quasistat.) Prozess ist Vorwärts- u. Rückwärtslauf äquiv.: $\eta = \eta_+ = \eta_-$

$$\eta = \mathrm{Max}\{\eta_+\} = \mathrm{Min}\{\eta_-\}$$

bzgl. aller Maschinen mit gleichem T_1, T_2

Definition der absoluten Temp. T

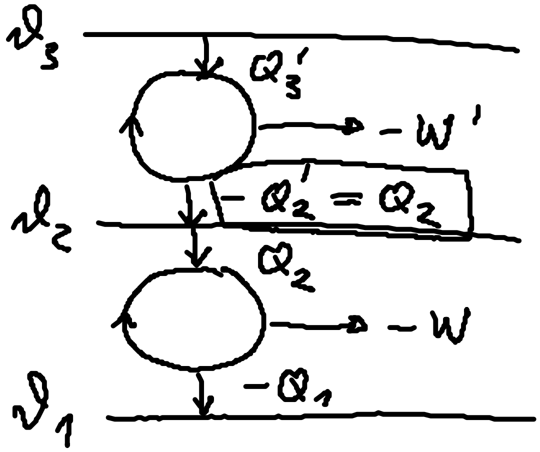
Ex. des max. Wirkungsgrades $\Longrightarrow$ Def. von T unabh. von Thermometersubstanz

<u>Ausgangspkt.</u>: willkürliche Temp.skala ϑ, definiert durch Thermometersubstanz (z.B. Hg)

Sei $\vartheta_1 < \vartheta_2$

$f(\vartheta_1, \vartheta_2) := 1 - \eta(\vartheta_1, \vartheta_2) = -\frac{Q_1}{Q_2}$ ist dann universelle Fkt.

2 rev. Carnot-Maschinen: $\vartheta_1 < \vartheta_2 < \vartheta_3$



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

$$\Longrightarrow \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_1, \vartheta_2)} = f(\vartheta_2, \vartheta_3)$$

unabh. von ϑ_1 !

$$\Longrightarrow f(\vartheta_1, \vartheta_3) = a(\vartheta_1)\, b(\vartheta_3)$$

Funktionalgl.:

$$\cancel{a(\vartheta_1)}\, \cancel{b(\vartheta_3)} = \cancel{a(\vartheta_1)}\, b(\vartheta_2)\, a(\vartheta_2)\, \cancel{b(\vartheta_3)}$$

$$1 = b(\vartheta_2)\, a(\vartheta_2) \Longrightarrow b(\vartheta_2) = \frac{1}{a(\vartheta_2)}$$

$$\Longrightarrow f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{a(\vartheta_1)}{a(\vartheta_2)}$$

Setze $T(\vartheta) := a(\vartheta)$ <u>absolute Temp.</u>

(universelle Fkt.)

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

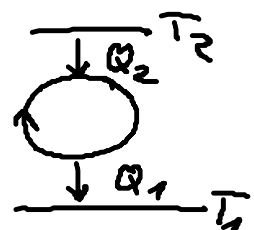
Festlegung lässt noch Skalenfaktor $\propto T$ offen, der durch die Celsius-Konvention festgelegt wird (Abstand Siede-Gefrierpkt. von H_2O bei Standardbed. 100 grad)

Phänomenolog. Entropie

Nach dem 2. HS (3. Formul.) hat ein rev. 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 infinites. rev. Wärmeaustausch gilt

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

Wird quasistat. eine Folge von Gleichgewichtszust. $T_0 < T_1 < T_2 < \ldots < T_n, T_0$ durchlaufen, so gilt

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

es ex. eine Zustandsfkt. S mit $\boxed{dS = \frac{\delta Q_r}{T}}$
(Entropie)

d. h. der 2. HS ergibt die Ex. des <u>integrierenden Faktors</u> $\frac{1}{T}$ für das nicht-exakte Differenzial δQ_r der reversibel aufgenommenen Wärmemenge.

<u>Entropie</u> (Clausius 1867) = ἡ τροπή = <u>Verwandlung</u>

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

* Ökolog. Bedeutung der Entropieerzeugung statt „Energieverbrauch" → §3.2 Entropie u. Ökologie

<u>Irreversibler Kreisprozess</u>

Nach dem 2. HS (3. Formul.):

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

(gewonnene Arbeit ≤ rev. Arbeit)

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

infinites. Schritte:

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

Irrev. Prozess $1 \to 2$: Ergänz. zu einem (irrev.) Kreisprozess durch <u>rev.</u> Führung $2 \to 1$:

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

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

$$\boxed{dS \geq \frac{\delta Q}{T}}$$ Entropieerzeugung durch irrev. Prozesse $$\boxed{\delta Q \leq T dS}$$

also $$\boxed{\delta W = dU - \delta Q \geq dU - T dS}$$

reversibel: $$\delta W_r = dU - T dS$$

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

<u>Adiabat. Prozesse</u> : $\delta Q = 0$ (ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung, aber Austausch von mech., el., magn. Energie zugelassen)

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

reversible adiabat. Prozesse:

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

Def.: isoliertes System $\Leftrightarrow$ $\delta Q = \delta W = 0$

4. Formulierung des 2. Hauptsatzes

Es gibt eine Zustandsfkt. S mit $dS = \frac{\delta Q_r}{T}$, die sich in revers. adiabat. Prozessen nicht ändert. Bei <u>irreversiblen</u> adiabat. Prozessen in adiabat. abgeschlossenen Systemen gilt $dS > 0$, d.h. die Entropie nimmt zeitlich zu.

Weitere äquivalente Formul. des 2. HS:

5. Wärmeleitung ist ein irrev. Prozess
6. Erzeug. von Reibungswärme ist ein irrev. Prozess
7. Expansion eines Gases ohne Arbeitsleistung ist ein irrev. Prozess

2. HS beinhaltet die Ex. irreversibler Prozesse