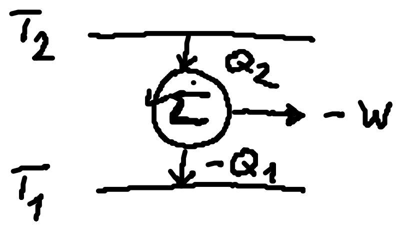
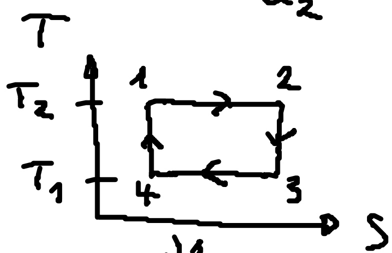
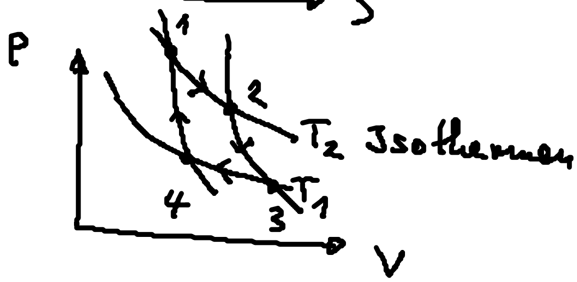
## Carnot-Kreisprozesse

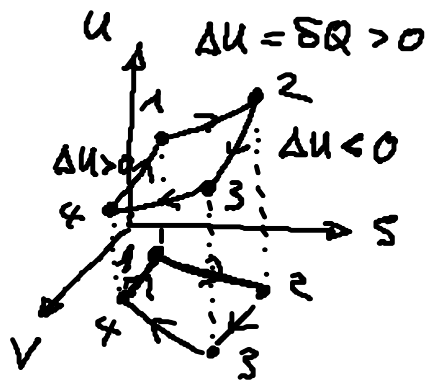



$$\eta = \frac{-W}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$




$$\frac{\delta Q}{T} = dS$$




adiabatisch : ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung

Wärmekraftmaschine : 
- $1 \to 2$ : isotherm. Exp. ($Q_2 > 0$)
- $2 - 3$ : adiabat. Exp. ($W_1 < 0$) Abkühlung, Arbeitsleist.
- $3 - 4$ : isotherme Kompr. ($Q_1 < 0$)
- $4 - 1$ : adiabat. Kompr. ($W_2 > 0$, netto $W = W_1 + W_2 < 0$)

# 3. Phänomenolog. Thermodynamik

einfache therm. Systeme : ext. $U, V, \bar{N}$
int. $T, p, \mu$

2 Möglichkeiten :

(i) deduktiv

Entropiegrundfkt. $S(U, V, \bar{N})$ + Messvorschriften für $T, U, S$

[ Stumpf-Rieckers ]

(ii) <u>induktiv</u>

Hauptsätze als Postulate
[Schlögl]

## 3.1 Hauptsätze der Thermodynamik

**<u>Nullter Hauptsatz</u>:**

$$\Sigma_1 \leftrightarrow \Sigma_3,\quad \Sigma_2 \leftrightarrow \Sigma_3 \quad\Longrightarrow\quad \Sigma_1 \updownarrow \Sigma_2 \text{ im Gleichgewicht}$$

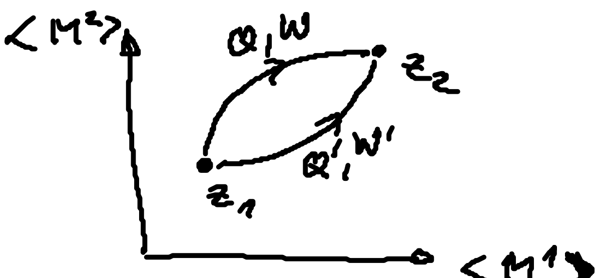
(folgt in der statist. Begründung aus der Gleichheit der intensiven Kontaktvar. § 2.4)

**<u>1. Hauptsatz</u>** (Energieerhaltungssatz in der Thermodyn., Wärme als Energieform: Robert Mayer 1843)

Die innere Energie $U$ ist eine Zustandsgröße
Bei materiell abg. Syst.:

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta W}$$

$\delta Q$ = zugeführte Wärmemenge
$\delta W$ = am System geleistete Arbeit




$U(z)$ hängt nur vom Zustand: Zustandsfkt.

Quasistatisch geleistete Arbeit:

$\delta W = -p\,dV$ (mech. Volumenarbeit; Arbeitspar. $V$)

$\delta W = \eta\,dF$ (Oberflächenarbeit; Arb. par. Oberfl. $F$, Oberflächenspann. $\eta$)

$\delta W = \underline{B}\,d\underline{M}$ (Magnetisierungsarbeit; Arb. par. $\underline{M}$)

$\delta W = \varphi\,dq$ (el. stat. Arbeit; Arb. par.: Ladung $q$, el. stat. Pot. $\varphi$)

Andere Formulierung des 1. HS:

$$\boxed{\oint dU = 0}$$

(Unmögl.keit eines perpetuum mobile 1. Art)

## 2. Hauptsatz (Thomson, Planck)

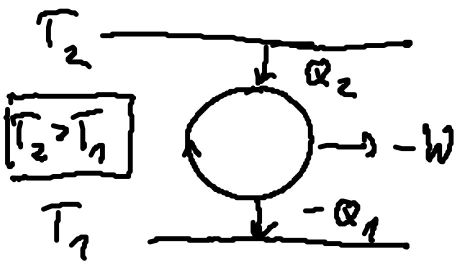
Wärme kann nicht vollständig in Arbeit verwandelt werden, ohne dass irgendwelche weiteren Änderungen auftreten.

(**Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile 2. Art**)

## 2. Formulierung des 2. HS: (Clausius 1850)

Wärme kann nicht von einem kälteren zu einem heißeren Körper übergehen, ohne dass weitere Änderungen auftreten.

Äquivalenz folgt aus Carnot-Prozess (hier phänomenologisch, ohne Kenntnis der Entropie)

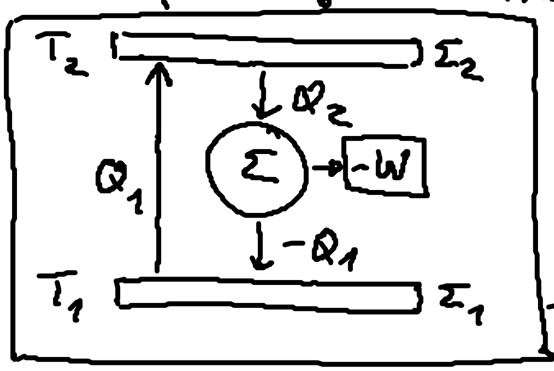



Wirk.grad $\eta = \frac{-W}{Q_2}$

1. HS : $Q_1 + Q_2 + W = 0 \Rightarrow \eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$

2. HS (1. Formul.) $\Rightarrow \eta < 1$

Rückführung der Wärme von $\Sigma_1$ nach $\Sigma_2$ ohne weitere Änderungen:




$\rightarrow$ Perpet. Mobile 2. Art

isoliertes Gesamtsystem (kein Wärmeaustausch, kein Arbeitsaustausch)

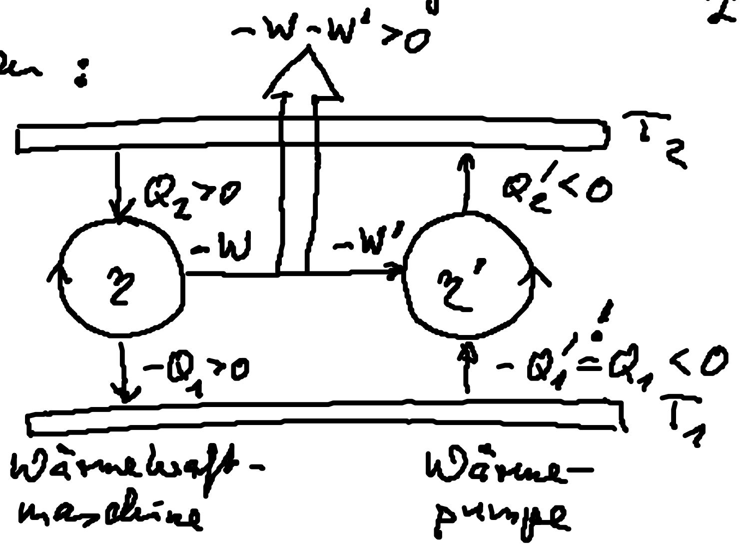
(NB: 2. HS folgt in der statist. Begründ. aus Ex. der Entropie §2.7)

## 3. Formulierung des 2. HS:

Alle zwischen den Reservoiren $T_1, T_2$ reversibel (quasistat.) arbeitenden Carnot-Kreisprozesse haben denselben Wirkungsgrad $\eta$;
$\eta$ ist der max. mögliche Wirk.grad für alle Vorwärtszyklen (irreversibel eingeschlossen).

## Äquivalenz zur 1. Formulierung

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




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

$$\boxed{Q_1' = -Q_1 > 0} \quad Q_2 > 0, \; Q_2' < 0$$

$$\Rightarrow \frac{-\cancel{|Q_1|}}{Q_2} \overset{*}{>} \frac{Q_1'}{-|Q_2'|} = \frac{\cancel{|Q_1|}}{-|Q_2'|}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{Q_2} < \frac{1}{|Q_2'|}$$

$$\Rightarrow Q_2 \overset{*}{>} |Q_2'|$$

Energiebilanz (1. HS):

$-W = Q_1 + Q_2 > 0$ von $\Sigma$ geleist. Arb.

$-W' = Q_1' + Q_2' = -Q_1 - |Q_2'| \overset{*}{<} 0$ von $\Sigma'$ aufgen.* Arbeit

$-W - W' = \underbrace{Q_2 - |Q_2'|}_{} > 0$ netto geleistete Arbeit

$>0$, da $\eta > \eta'$

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

Bei umgekehrter Laufrichtung ($\eta < \eta'$) gleicher Widerspruch

$$\Longrightarrow \boxed{\eta = \eta'}$$

Irrev. (nicht quasistatisch) arbeitende Maschinen:

Vorwärts-Wirkungsgrad $\eta_+$
Rückwärts-Wirkungsgrad $\eta_-$

Es muss gelten $\boxed{\eta_+ \leq \eta_-}$, denn aus $\eta_+ > \eta_-$ ergäbe sich wie oben ein Widerspruch zur 1. Formulierung

Aber: Jetzt keine Symm. mehr zwischen Vorwärts- u. Rückwärtslauf

$\Longrightarrow$ $\eta_+ < \eta_-$ zulässig!

Für reversible (= quasistat.) Prozesse ist $\eta = \eta_+ = \eta_-$

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

bzgl. aller Maschinen mit gleichen $T_1, T_2$