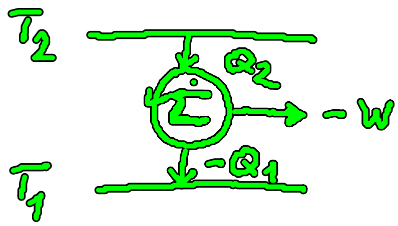
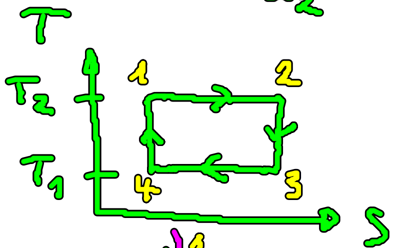
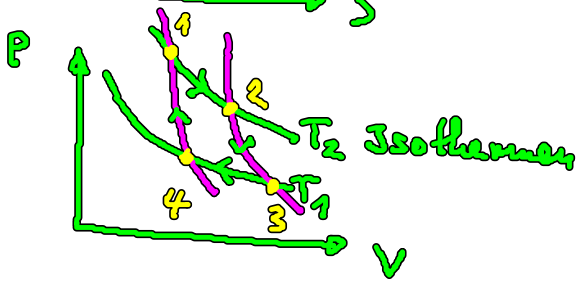
Carnot-Kreisprozesse

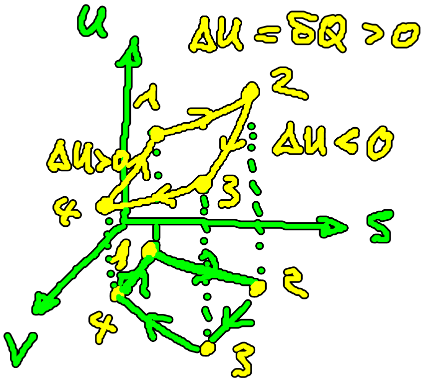


$$\eta = \frac{-W}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$



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





adiabatisch: ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung

Wärmekraftmaschine: 1→2 : isotherm. Exp. ($Q_2 > 0$)
2–3 : adiabat. Exp. ($W_1 < 0$)
Abkühlung, Arbeitsleistung
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, μ

2 Möglichkeiten:

(i) deduktiv

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

[Stumpf-Rieckers]

(ii) induktiv

Hauptsätze als Postulate
[Schlögl]

3.1 Hauptsätze der Thermodynamik

Nullter Hauptsatz:

$\Sigma_1 \leftrightarrow \Sigma_3$, $\Sigma_3 \leftrightarrow \Sigma_2$ $\Longrightarrow$ $\Sigma_1 \updownarrow \Sigma_2$ im Gleichgewicht

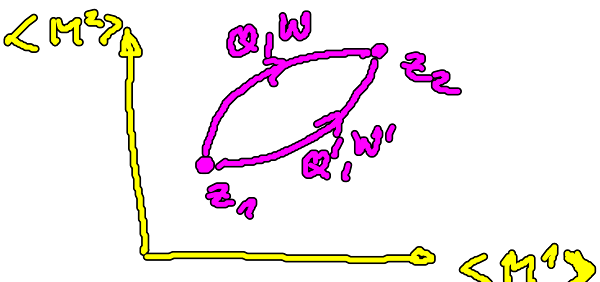
(folgt in der statist. Begründung aus der Gleichheit der intensiven Kontaktvar. § 2,4)

1. Hauptsatz (Energieerhaltungssatz i. der Thermodyn., Wärme als Energieform: Robert Mayer 1843)

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

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

δQ = zugeführte Wärmemenge
δW = am System geleistete Arbeit



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

Quasistatisch geleistete Arbeit:

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

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

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

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

Andere Formulierung des 1. HS:

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

(Unmöglichkeit eines perpetuum mobile 1. Art)

2. Hauptsatz (Thomson, Planck)

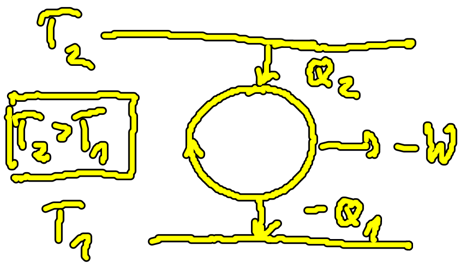
Wärme kann nicht vollständig in Arbeit verwandelt werden, ohne dass irgendwelche weiteren Änderungen auftreten.

(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)



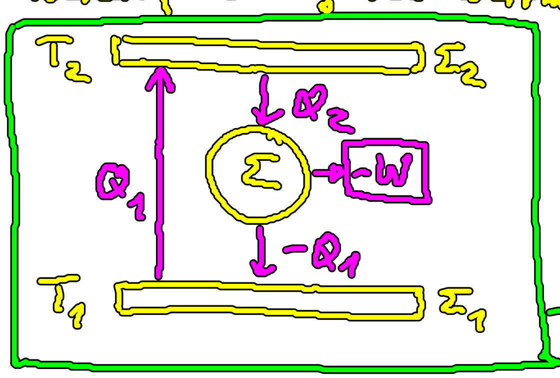
Wirk.grad $\eta = \frac{-W}{Q_2}$

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 Σ_1 nach Σ_2 ohne weitere Änderungen

$\longrightarrow$ Perpet. Mobile 2. Art



isoliertes Gesamtsystem (kein Wärmeaustausch, kein Arbeitsaustausch)

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

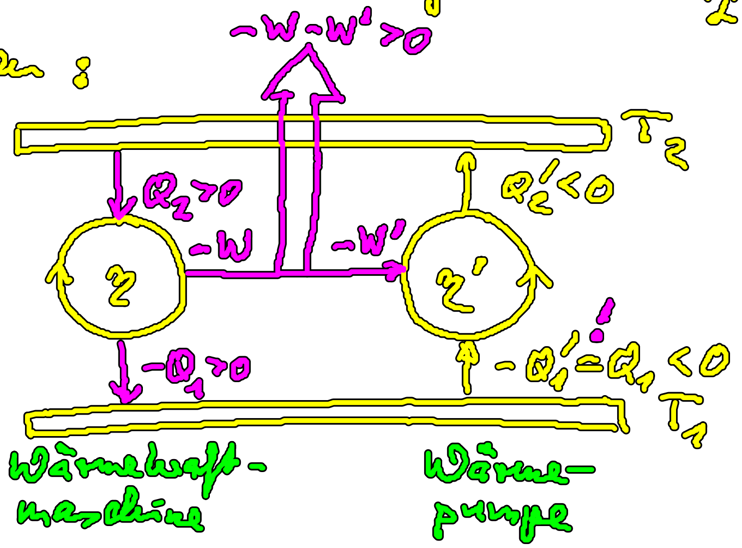
3. Formulierung des 2. HS:

Alle zwischen den Reservoiren T_1, T_2 reversibel (quasistat.) arbeitenden Carnot-Kreisprozesse haben denselben Wirkungsgrad η.

η 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:



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

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

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

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

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

Energiebilanz (1. HS):

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

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

Rückwärts-Wirkungsgrad η_-

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