iii) Wärmeaufnahme der RWQ:

$$\Delta Q^{RWQ} \overset{(5.7)}{=} \Delta U^{RWQ} = \int_{\Delta S^{RWQ}} T^{RWQ}\, dS^{RWQ} \qquad (5.12)$$

$$\rightarrow \boxed{\Delta Q^{RWQ}_{rev} < \Delta Q^{RWQ}_{irr}} \qquad (5.13)$$

iv) Arbeitsaufnahme der RAQ

$$(5.10) \rightarrow \Delta W^{RAQ} = -\Delta U^{TS}_{AB} - \Delta Q^{RWQ}$$

$$\xrightarrow{(5.13)} \boxed{\Delta W^{RAQ}_{rev} > \Delta W^{RAQ}_{irr}} \qquad (5.14)$$

→ Theorem maximaler Arbeit

Von allen Prozessen A → B ist der Arbeitsübertrag auf die RAQ maximal (und der Wärmefluss in die RWQ minimal) bei reversiblem Ablauf

= Optimierung der mech. Energieausbeute durch Minimierung der Wärmeverluste

Bemerkungen

(i) ΔW^{RAQ}_{rev}, ΔQ^{RWQ}_{rev} sind unabh. vom konkreten Prozess

→ idealisierte, reversible Prozesse liefern Schranke für reale Prozesse

(ii) $\Delta S > 0$ ≙ Teil der mögl. Arbeit $(\Delta W^{RAQ}_{rev} - \Delta W^{RAQ}_{irr})$ wird in Wärme dissipiert $(\Delta Q^{RWQ}_{irr} - \Delta Q^{RWQ}_{rev})$

≙ dissipative Prozesse im Gesamtsystem (Reibung)

(iii) Wärmepumpe: $\Delta Q^{RWQ} < 0$, $\Delta W^{RAQ} < 0$

$$\begin{aligned} (5.13) &\rightarrow \\ (5.14) &\rightarrow \end{aligned} \boxed{\begin{aligned} -\Delta Q^{RWQ}_{rev} &> -\Delta Q^{RWQ}_{irr} \\ -\Delta W^{RAQ}_{rev} &< -\Delta W^{RAQ}_{irr} \end{aligned}} \qquad (5.15)$$

maximale Wärmeaufnahme aus RWQ bei minimaler Arbeit von RAQ bei reversiblem Ablauf

b) Spezialfall: 2 HS der TD

- Wärmefluss von RWQ → TS ($\Delta Q^{RWQ} < 0$), keine RAQ
- reversibler Ablauf:

$$\Delta S^{TS} = \int dS^{TS} = -\int dS^{RWQ} = -\int \frac{dQ^{RWQ}}{T} = \int \frac{dQ^{TS}_{rev}}{T}$$

$$\rightarrow \boxed{dS = \frac{dQ_{rev}}{T}} \qquad (5.16)$$

1. Teil des 2. HS der TD

- irreversibler Ablauf

$$\Delta S^{TS} = -\int dS^{RWQ} + \Delta S = -\int \frac{dQ^{RWQ}}{T^{RWQ}} + \Delta S$$

$$= \int \frac{dQ^{TS}_{irr}}{T^{RWQ}} + \underbrace{\Delta S}_{>0} > \int \frac{dQ^{TS}_{irr}}{T^{RWQ}}$$

$T^{RWQ} \neq T^{TS}$!!

$$\rightarrow \boxed{dS > \frac{dQ_{irr}}{T}} \qquad (5.17)$$

Umgebungstemperatur

2. Teil des 2. HS. der TD

- Grundrelation der TD: (5.16) & (5.17) & $dQ = dU - dW_m - dW_e$

$$\rightarrow \boxed{T\,dS \geq dU - dW_m - dW_e} \qquad (5.18)$$

5.4 Wirkungsgrade von Maschinen

- System: TS → RWQ: heißes System T_h, $dW_h = 0$ (keine Arbeit!)

RWQ: kaltes System T_k

RAQ

- Bilanzen: 1. HS: $dQ_h + dQ_k + dW^{RAQ} = 0$ (5.19)

rev. Abl. → 2. HS: $dS_h + dS_k = 0 \Leftrightarrow \frac{dQ_h}{T_h} + \frac{dQ_k}{T_k} = 0$ (5.20)

a) Thermodynamische Maschine

- Prinzip: s. Bild

- Maschinenwirkungsgrad

$$(5.20) \rightarrow dQ_k = \frac{T_k}{T_h}(-dQ_h) \xrightarrow{(5.19)} dW^{RAQ} = \left(1-\frac{T_k}{T_h}\right)(-dQ_h)$$

$$\rightarrow \boxed{\eta_W = \frac{dW^{RAQ}}{-dQ_h} = 1-\frac{T_k}{T_h} = \frac{T_h - T_k}{T_h}} \qquad (5.21)$$

... universell

Bemerkung

(i) $T_h \uparrow, T_k \downarrow \rightarrow \eta \uparrow$

(ii) $\eta_W = 1$ für $T_k = 0 \rightarrow dW^{RAQ} = -dQ_h$!!

→ Je kleiner T_k, desto weniger Wärme wird zur Entropiekompensation benötigt.

(iii) $T_h = T_k \rightarrow \eta_W = 0$

→ 2.HS (Formulierung nach Lord Kelvin)

Ein Prozess, dessen einziges Resultat ist, dass Wärme aus einer Wärmequelle in Arbeit umgewandelt wird ist nicht möglich

≙ Es gibt kein Perpetuum-mobile 2. Art

- irreversibler Ablauf:

$$(5.14) \quad \Delta W^{RAQ}_{rev} > \Delta W^{RAQ}_{irr} \rightarrow \boxed{\eta^{rev}_W > \eta^{irr}_W} \qquad (5.23)$$

b) Kühlschrank

- Prinzip: s. Bild, Umkehrung der TD-Maschine
- idealer Ablauf: $-dQ_k$ maximal und $-dW^{RAQ}$ minimal

→ Koeffizient der Kühlleistung

(5.19) & (5.20) →

$$\boxed{\eta_k = \frac{-dQ_k}{-dW^{RAQ}} = \frac{T_k}{T_h - T_k}} \qquad (5.24)$$

Bemerkungen: (i) $\eta_k \uparrow$ ≙ wirtschaftl. arbeitend

(ii) $T_h \cong T_k \;\hat{=}\; \eta_K \to \infty \;\hat{=}\;$ keine Kühlleistung nötig

(iii) $T_k \to 0 \;\hat{=}\; \eta_K = 0 \;\hat{=}\; T_k = 0$ wird nicht erreicht $(\Delta W^{RAQ} \to \infty)$

$\hat{=}$ 3. HS. der TD (eine Formulierung)

- irreversibler Ablauf:

(5.14): $\quad (-\Delta W^{RAQ}_{rev})^{-1} > (-\Delta W^{RAQ}_{irr})^{-1}$

$$\to \quad \boxed{\eta_K^{rev} > \eta_K^{irr}} \qquad (5.25)$$

c) Wärmepumpe

- Prinzip: s. Bild, wie Kühlschrank, aber heißes System wird betrachtet

- ideal: dQ_h maximal und $-dW^{RAQ}$ minimal
  $\to$ Wärmeleistungskoeffizient

(5.19) & (5.20) $$\boxed{\eta_P = \frac{dQ_h}{-dW^{RAQ}} = \frac{T_h}{T_h - T_k}} \qquad (5.26)$$

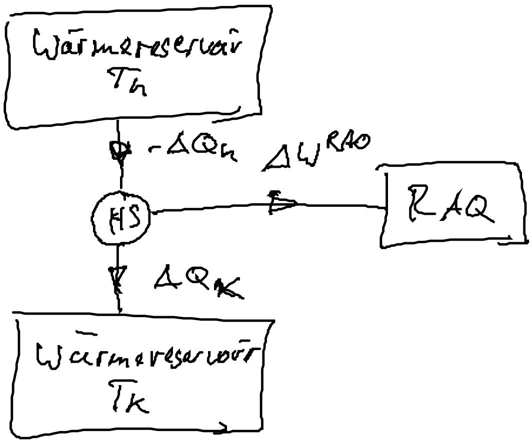
- irreversibler Ablauf

$$\boxed{\eta_P^{rev} > \eta_P^{irr}}$$

5.5 Der Carnot-Zyklus

-

- Realisierung von TD-Maschinen erfordert Hilfssystem HS:

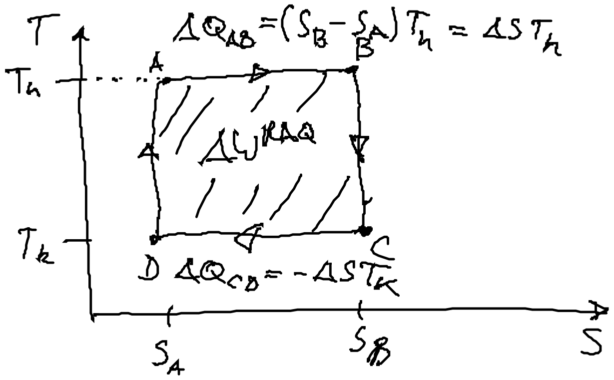


Aufgabe des HS: reversible Verteilung von $-\Delta Q_h$ auf ΔW^{RAQ} und ΔQ_K

Anforderung: keine Nettoveränderung in HS

$\Rightarrow$ Kreisprozess: Bsp. Carnot-Zyklus (1796–1832)

- Indikatordiagramm für HS



AB … isotherme Expansion

BC … isentrope Exp.

CD … isotherme Kompression

DA … isentrope Kompression

- Wirkungsgrad:

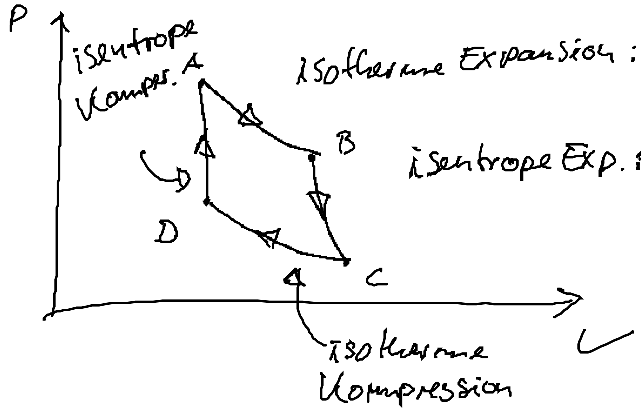
(5.28)

1. HS: $\Delta W^{RAQ} = \Delta Q_{AB} + \Delta Q_{CD} = \Delta S (T_h - T_k) = \boxed{\quad}$

$$\rightarrow \boxed{\eta_W = \frac{\Delta W^{RAQ}}{\Delta Q_{AB}} = \frac{T_h - T_k}{T_h}} \qquad (5.29)$$

Bem.: $\boxed{\eta_W^{Real} \approx 0.3 - 0.4\, \eta_W}$ Grund (1) Reibung (2) Abweichungen

• "Realisierung": ideales Gas im Kolben Von quasi-stationär



isotherme Expansion: $p \sim \frac{1}{V}$

isentrope Exp.: $p \sim \frac{1}{V^{\gamma}}$ [Kap. 3.2 (3.35) $\gamma = \frac{f+2}{f}$]

• Historisches:

Clausius erkannte für ideale Kreisprozesse:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

$\rightarrow dS = \frac{dQ}{T}$ .. totales Differential einer neuen Zustandsfunktion: Entropie

• Messung von T, S:

(i) Messung ΔW^{RAQ}, ΔQ_{AB} $\rightarrow \frac{T_k}{T_h}$

& Festlegung von Referenzpunkt $\rightarrow$ abs. Kelvinskala durch: Tripelpkt. H_2O bei $T = 273{,}16\,K$

[$0°C = 273{,}16\,K$]

(ii) Messung von $\Delta S = T\Delta Q$
Ref. pkt. $S = 0$ bei $T = 0$ } $\rightarrow$ S Messung