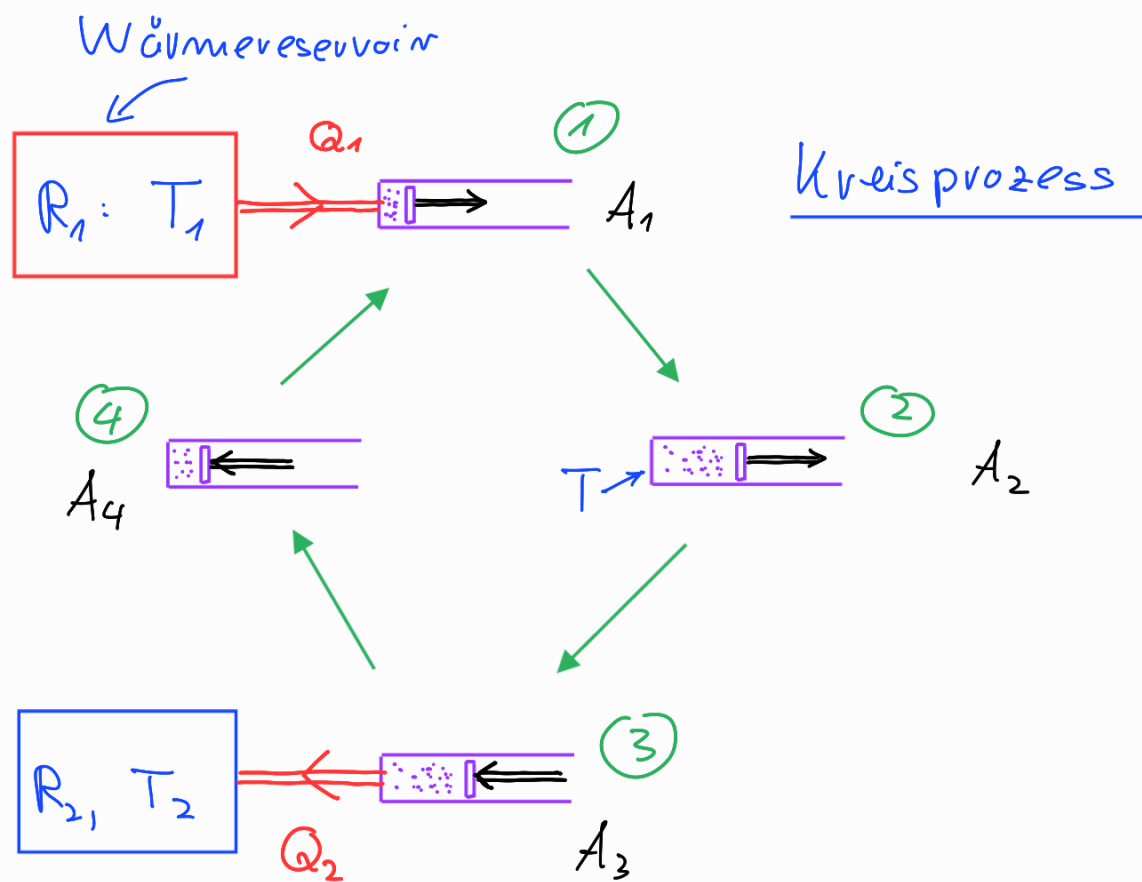


Letzte Vorlsg.:

- Entropie thermodynamisch:
 - S zustandsgröße
 - $$dS \stackrel{!}{=} \frac{\delta Q}{T}$$

(in quasistat. / reversiblen Prozessen)
- adiabatische Kompression
- Carnot-Prozess (vgl. Exp-ph. I)
 - Wärmekraftmaschine maximaler Effizienz!



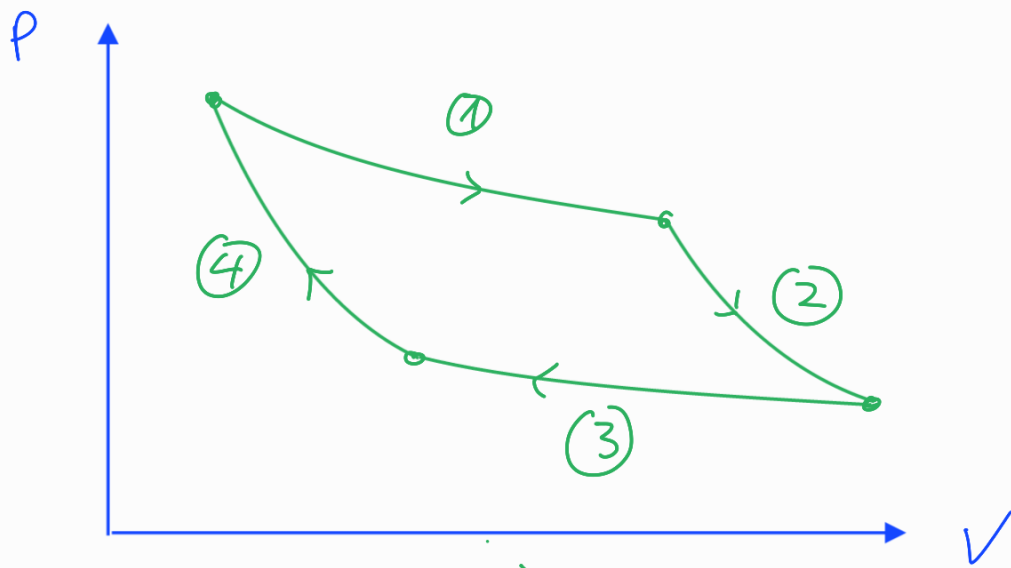
- ① isotherme Expansion bei T_1
- ② adiabatische Expansion bis $T = T_2$
- ③ isotherme Kompression bei T_2
- ④ adiabatische Kompression bis $T = T_1$

netto Arbeit: $A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 < 0$

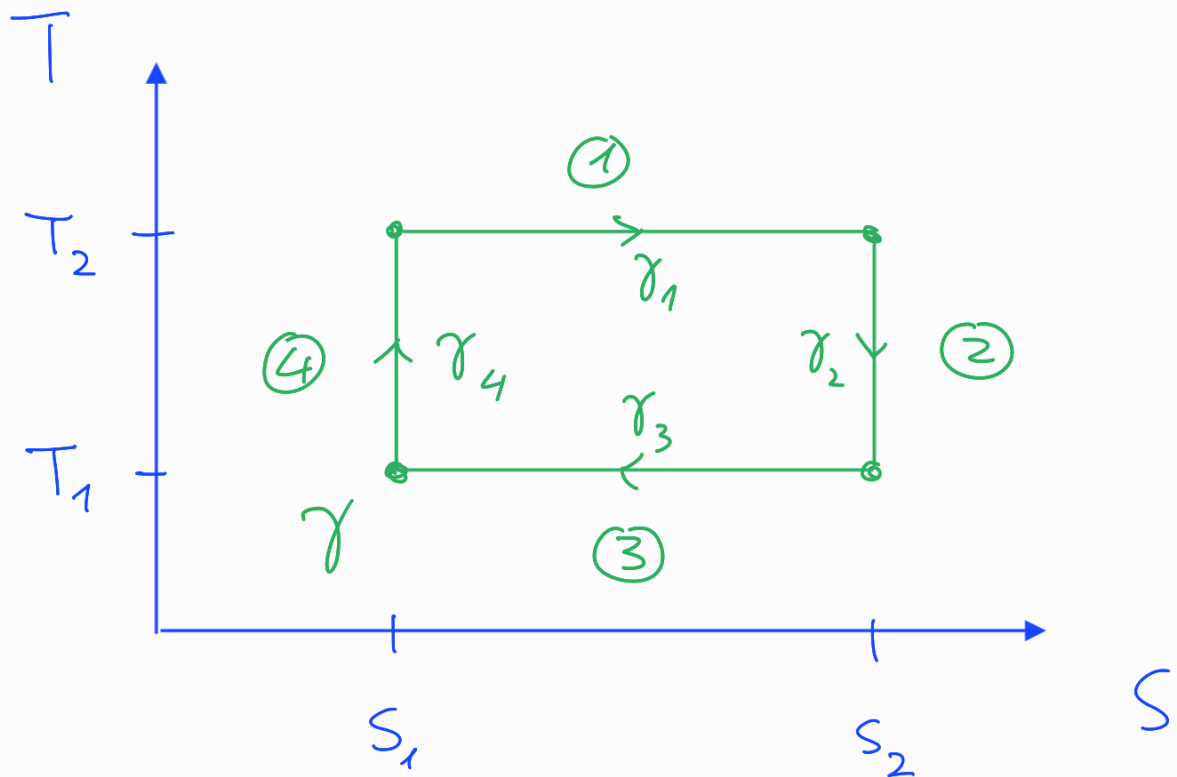
Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{|A|}{|Q_1|} = \frac{\text{gewonnene Arbeit}}{\text{eingesetzte Wärme}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Carnot-Prozess im TS-Diagramm:



im TS-Diagramm:



Berechnung von A und Q_1 :



$$0 \stackrel{!}{=} \int_{\gamma} dE = \underbrace{\int_{\gamma} T ds}_{Q_{ges}} - \underbrace{\int_{\gamma} p dV}_A$$

$$\otimes \quad \underline{-A} = \int_{\gamma} T ds = \underbrace{\int_{\gamma_1} T ds}_{Q_1} - \underbrace{\int_{\gamma_3} T ds}_{Q_2}$$

$$\rightarrow \eta = \frac{|A|}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad \checkmark$$

mit

$$Q_1 = \int_{\gamma_1} T ds = T_1 \int_{\gamma_1} ds = T_1 (\underline{s_2 - s_1})$$

$$Q_2 = \int_{\gamma_3} T ds = T_2 \int_{\gamma_3} ds = T_2 (\underline{s_2 - s_1})$$

also

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Beispiele: $\rightsquigarrow$

Dampfmaschine:

$$T_1 \simeq 120^\circ\text{C} \hat{=} 393\text{K}$$

$$T_2 \simeq 20^\circ\text{C} \hat{=} 293\text{K}$$

$$\rightarrow \eta = 0,25$$



Gas kraftwerk:

(thermisch!)

$$T_1 \simeq 600^\circ\text{C} \hat{=} 873\text{K}$$

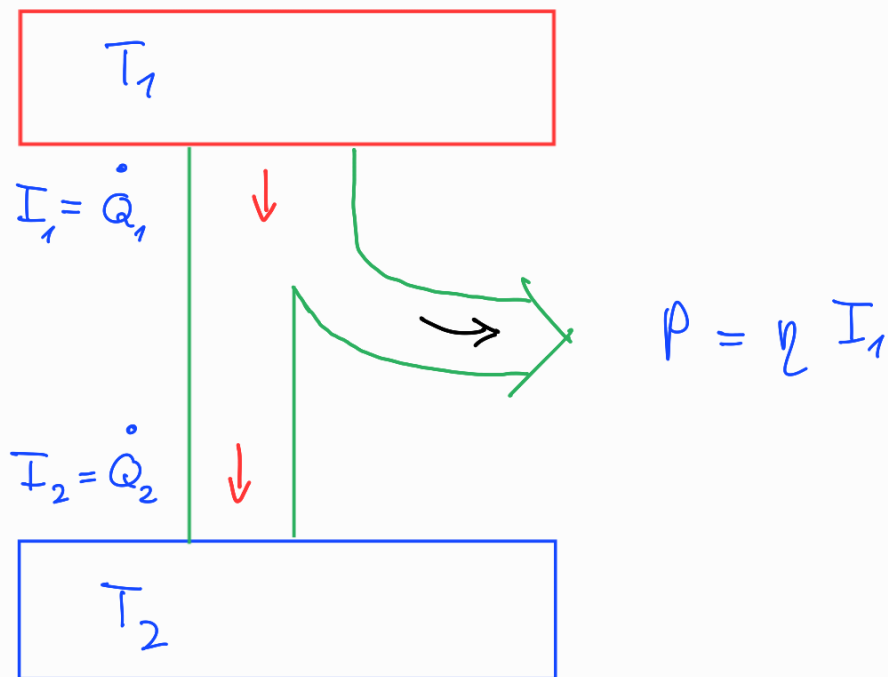
$$T_2 \simeq 20^\circ\text{C} \hat{=} 293\text{K}$$

$$\rightarrow \eta = \underline{\underline{0,66}}$$



$$(\text{real: } \eta \approx \underline{\underline{0,60}} !)$$

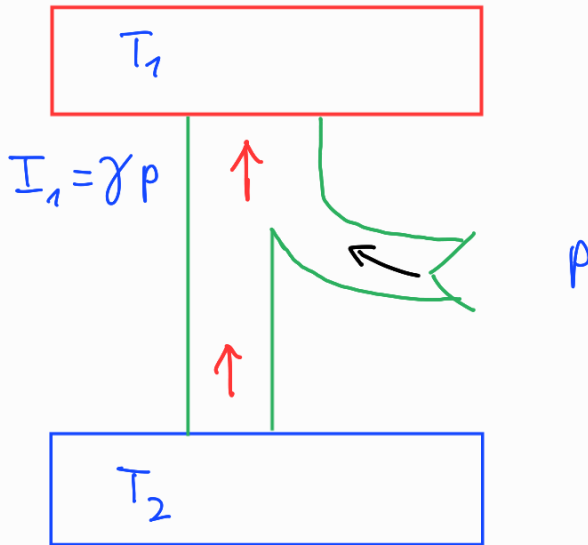
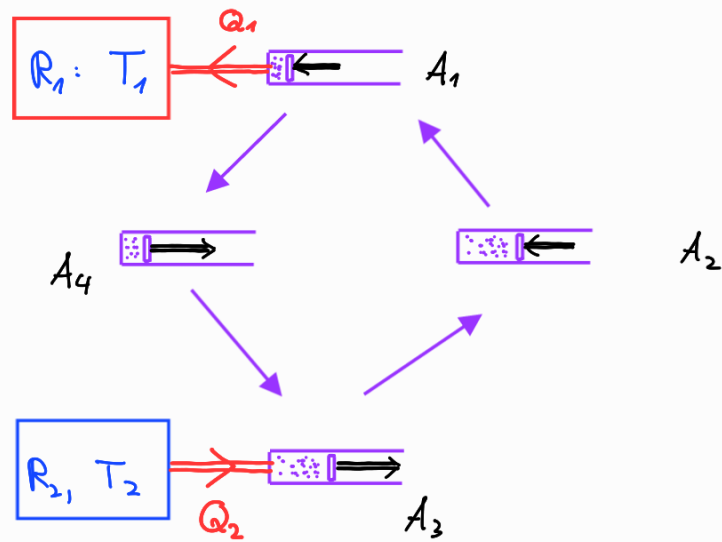
Schematisch:



Carnot-Prozess quasistatisch und damit

reversibel ! $\rightarrow$ Wärmepumpe :

Wärmepumpe:



Leistungszahl

$$\varepsilon := \frac{|Q_1|}{|A|} = \frac{\text{gewonnene Wärme}}{\text{eingesetzte Arbeit}}$$

(engl.: Coefficient of performance: COP)

offenbar

$$\varepsilon = \frac{1}{\eta} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Bsp.:

$$T_1 = 35^\circ\text{C} = 308\text{ K}$$

$$\varepsilon = \underline{\underline{8,8}} \quad !$$

$$T_2 = 0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$$

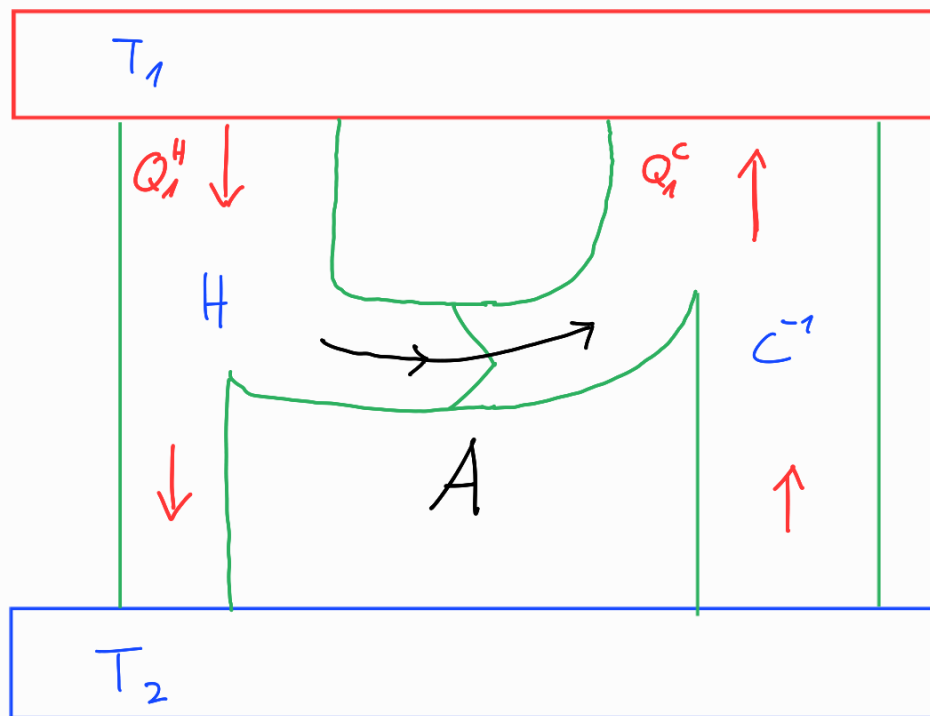
$$\text{real: } \text{cop} \approx \underline{\underline{4,5}}$$

gibt es effizienteren Kreisprozess als C.P.?

angenomme ja: Prozess H mit Wirkungsgrad η_H

$$\underline{\eta_H} > \eta \quad !$$

→ kombiniere H mit inversen Carnot-Prozess:



$$\eta_H Q_1^H = |A| = \eta Q_1^C$$

$$\text{d.h. } Q_1^C = \underbrace{\frac{\eta_H}{\eta}}_{>1} Q_1^H > Q_1^H \quad !?$$

→ Wärmestrom vom kühleren zum wärmeren Reservoir ! ? ? (und sonst nichts !)

2. Hauptsatz der Thermodynamik

↳ nach Clausius

Es gibt kein Prozess, dessen einzigster Effekt die Wärmeübertragung von einem kälteren Reservoir auf ein wärmeres Reservoir ist.

Bemerkungen:

- 1) insbes. für nicht-stationäre Prozesse!
- 2) Umwelt ($:=$ alles außer System) muss nach Prozess im selben Zustand sein wie vor dem Prozess.
- 3) 2. H.S. definiert Zeitrichtung makroskop.

Prozesse:

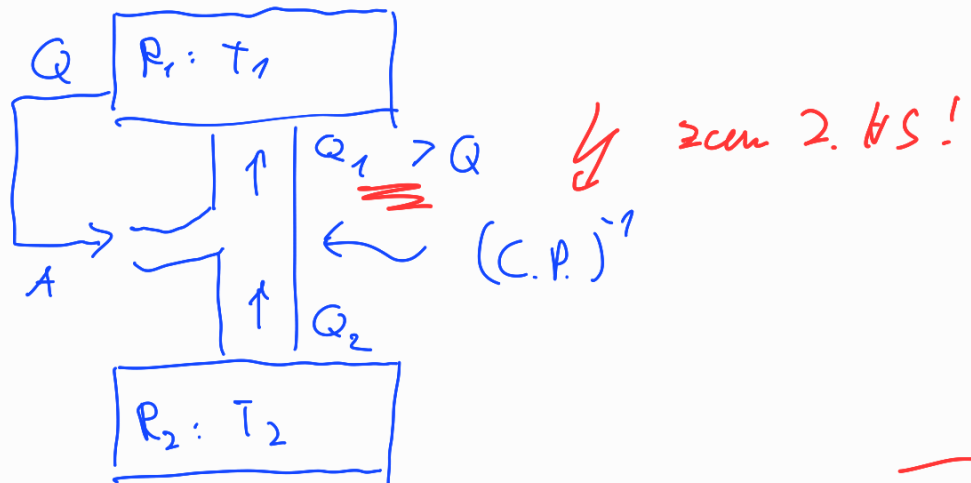


Folgerung:

Es gibt kein Perpetuum mobile 2. Art!

periodisch arbeitende Maschine die nicht
bewirkt außer Umwandlung von
Wärme eines Reservoirs in
entsprechend viel Arbeit!

† angenommen es gäbe P.m. 2. Art:



→ äquivalente Formulierung des

2. HS. nach Kelvin u. Planck:

Es gibt kein Perpetuum mobile 2. Art

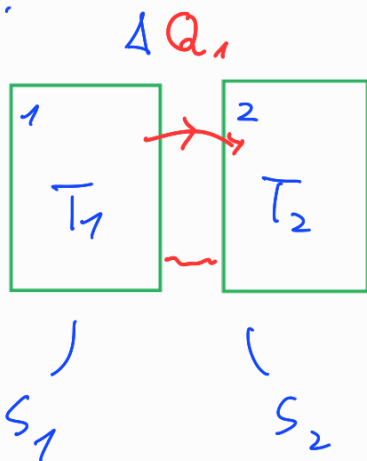
Weitere Folgerung:

Gesamtentropie S zwei gekoppelten

Wärmereservoirs kann niemals

abnehmen: $\Delta S \geq 0$!

$T_1 > T_2$:



$$S = S_1 + S_2$$

$\downarrow \Delta Q_1$

$$S' = S_1' + S_2'$$

→ Entropieänderung durch Wärmeübergang Q_1 :

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_1 &= S_1' - S_1 = -\frac{\Delta Q}{T_1} \\ \Delta S_2 &= S_2' - S_2 = +\frac{\Delta Q}{T_2} \end{aligned} \right\} \rightarrow \Delta S = S' - S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta Q \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) = \Delta Q \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Zweiter Hauptsatz im T.D. und Stat. Phys.

Bei einem Prozess kann die Gesamt-entropie S des Systems niemals abnehmen.

$$\Delta S \geq 0 \quad ! \quad ,$$

sofern Umwelt nach Prozess im selben Zustand wie vor Prozess.

Frage: 2. HS. zusätzliches Postulat
neben Gesetzen der mikroskopischen
Physik (Mechanik, QU, ED, ...)
oder kann 2. HS. aus diesen
begründet werden?

Problem: Entropie eines Nichtgleichgewichtszustands?

Makrozustand, Boltzmann-Entropie, Begründung des 2. H.S. mittels Stat. Phys.

ein System mit Phasenraum Γ :

Mikrozustand x $\equiv$ Systemzustand i.S. von
Mechanik / QM

= Element $x \in \Gamma$

Makrozustand A : beschrieben durch Werte

gewisser makroskop. physik. Größen

$w_1, w_2, \dots, w_k$

Formal : $A \equiv$ Menge aller Mikrozustände

$x \in \Gamma$, die mit Werten
 $w_1, w_2, \dots, w_k$ verträglich
sind.

$\Rightarrow \underline{\underline{A \subset \Gamma}}$