

An welche Stichwörter von der letzten Vorlesung können Sie sich noch erinnern?

Gasgesetz für ideale Gase $pV = nRT$

Geleistete Arbeit bei isotherme Ausdehnung

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

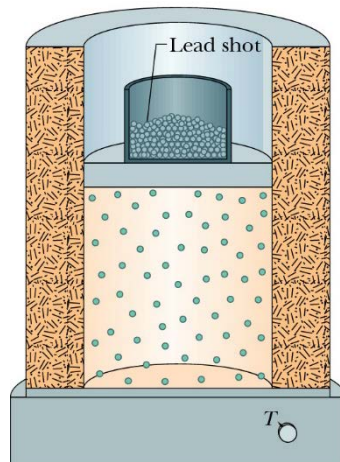
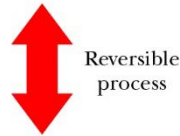
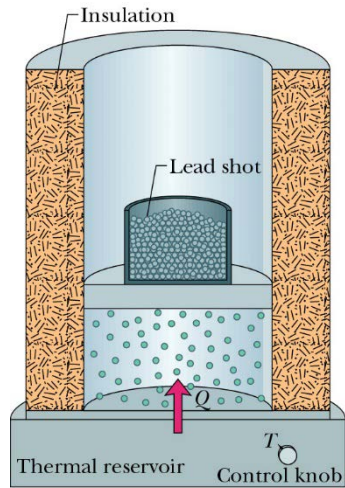
..... adiabatische Ausdehnung

Reale Gase $\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$

Gerichtete (irreversible) Prozesse

Entropie S eines Systems nimmt niemals ab

17.2 Entropieänderungen



Bis jetzt charakterisierten wir einen Anfangszustand i und einen Endzustand f mit p und V (oder p und T , V und T , p und E).

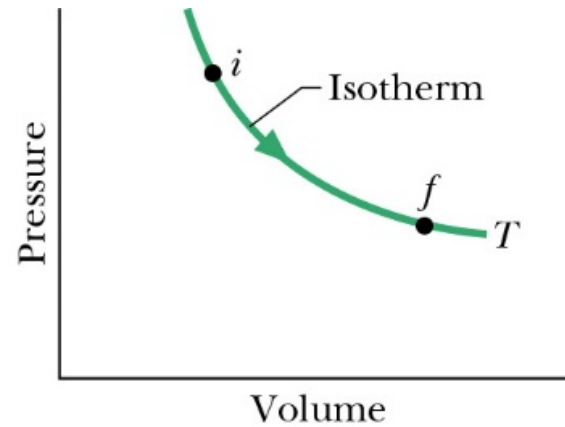
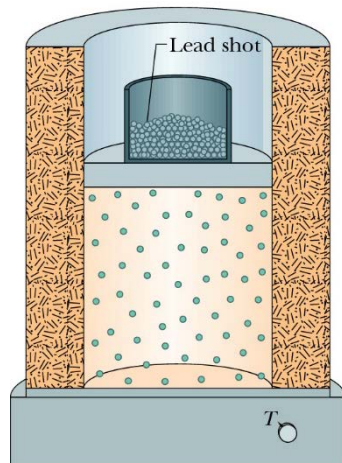
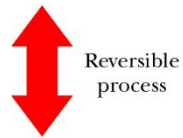
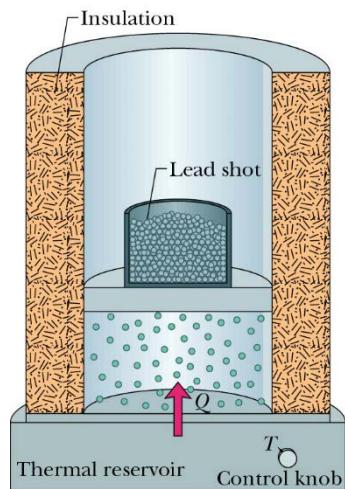
Diese sind Zustandseigenschaften, also Eigenschaften, die nur von dem Zustand des Gases abhängen und nicht davon, wie das Gas in diesen Zustand gelangt ist.

Wir führen noch eine neue Zustandseigenschaft ein: eine Entropie. Die Entropieänderung $S_f - S_i$ eines Systems bei einem Prozess, der von einem Anfangszustand i zu einem Endzustand f verläuft:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

Q ist die von dem System bei dem Prozess aufgenommene oder abgegebene Wärmeenergie und T ist die Temperatur des Systems in Kelvin. Die Entropieänderung hängt also nicht nur von der ausgetauschten Wärmeenergie ab, sondern auch von der *Temperatur*, bei der dieser Austausch stattfindet.

Wenn ein reversibler und ein irreversibler Prozess denselben Anfangs- und denselben Endzustand haben, damit muss auch die Entropieänderung dieselbe sein.



Für die isotherme Ausdehnung haben wir die konstante Temperatur

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T}$$

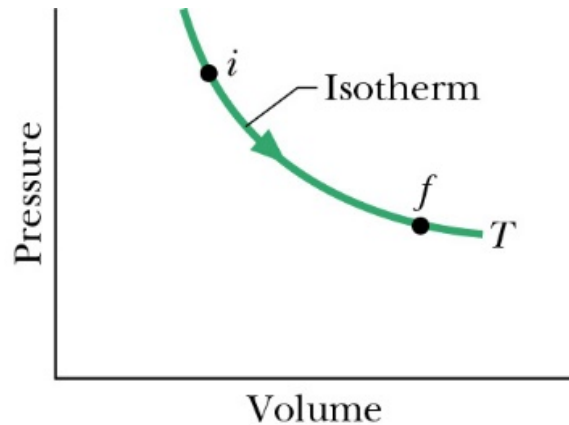
Damit die Gastemperatur T während der isothermen Ausdehnung konstant bleiben konnte, musste von dem Reservoir an das System Wärme Q übertragen werden. Q ist also positiv und die Entropie des Gases nimmt bei diesem isothermen Prozess ebenso wie bei der freien Ausdehnung (Unterschied?)

Zur Bestimmung der Entropieänderung bei einem irreversiblen Prozess in einem abgeschlossenen System kann man diesen Prozess durch irgendeinen anderen reversiblen Prozess mit demselben Anfangs- und Endzustand ersetzen (nicht abgeschlossen!). Für diesen reversiblen Prozess berechnet sich die Entropieänderung

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

N.B.: wir haben bisher angenommen, dass es sich bei der Entropie, ähnlich wie bei Druck, Energie und Temperatur, um eine Zustandseigenschaft eines Systems handelt, die nicht davon abhängt, wie dieser Zustand erreicht wurde. Ob Entropie tatsächlich eine Zustandsfunktion ist (so bezeichnet man die Zustandseigenschaften eines Systems gewöhnlich) kann nur das (S. M.) **Experiment** entscheiden

17.3 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik



Die Entropieänderung des Gases kann positiv oder negativ sein.

Wie groß ist aber die Entropieänderung in dem erweiterten System: Gas + Reservoir?

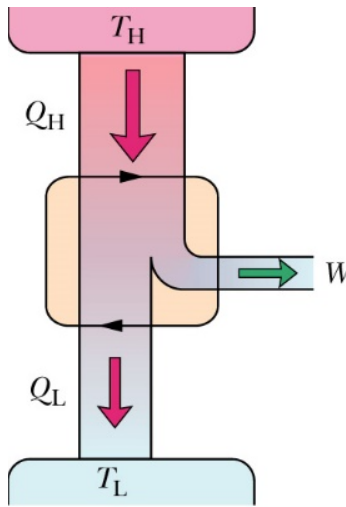
$$\Delta S_{\text{Gas}} = -\frac{|Q|}{T} \qquad \Delta S_{\text{Res}} = +\frac{|Q|}{T}$$

Die Entropieänderung ist die Summe dieser beiden Größen, also null.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik: $\Delta S_{\text{Ges}} \geq 0$

Die Entropie in einem *abgeschlossenen* System nimmt für irreversible Prozesse immer zu und bleibt für reversible Prozesse konstant. Sie nimmt niemals ab.

17.4 Maschinen



Eine Wärmemaschine, oder kurz Maschine, ist ein Gerät, das aus seiner Umgebung Wärmeenergie aufnimmt und damit Arbeit leistet.

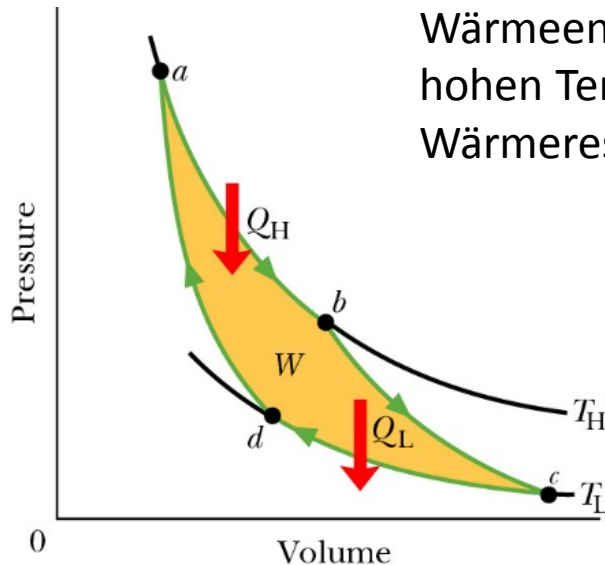
Soll eine Maschine über einen längeren Zeitraum Arbeit leisten, muss sie auf einem Kreisprozess beruhen. Jede Maschine beinhaltet eine Arbeitssubstanz (zB ideales Gas).

Eine Carnot-Maschine

Carnot-Maschine ist ein Beispiel von idealen Maschinen

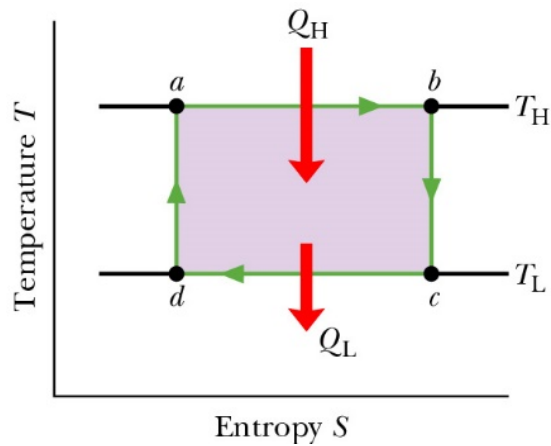
Bei einer idealen Maschine sind alle Prozesse reversibel, und es geht keine Energie durch Reibung, Turbulenzen oder Ähnlichem verloren.

Bei jedem Maschinenzklus absorbiert die Arbeitssubstanz die Wärmeenergie $|Q_H|$ von einem Wärmereservoir bei einer konstanten hohen Temperatur T_H und gibt die Wärmeenergie $|Q_L|$ an ein zweites Wärmereservoir bei der konstanten niedrigeren Temperatur T_L ab.



Von dem Volumen V_a zum Volumen V_b dehnt sich die Arbeitssubstanz isotherm aus, und dabei wird ihr von dem Reservoir die Wärme $|Q_H|$ zugeführt.

Wenn die Arbeitssubstanz mit dem Wärmereservoir zu der niedrigeren Temperatur T_L in Kontakt steht, erfährt sie eine isotherme Kompression von dem Volumen V_c zum Volumen V_d . Dabei gibt sie die Wärme $|Q_L|$ an das Reservoir ab.



Die beiden vertikalen Linien entsprechen den beiden adiabatischen Prozessen des Carnot-Zyklus. Da während dieser beiden Prozesse keine Wärmeenergie übertragen wird, bleibt die Entropie der Arbeitssubstanz in diesen Teilabschnitten konstant.

Die Arbeit. $\Delta E_{int} = Q - W = 0 \Rightarrow W = Q = |Q_H| - |Q_L|$

Entropieänderung.

$$\Delta S = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_L|}{T_L} = 0 \Rightarrow \frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_L|}{T_L}$$

Der Wirkungsgrad der Carnot-Maschine

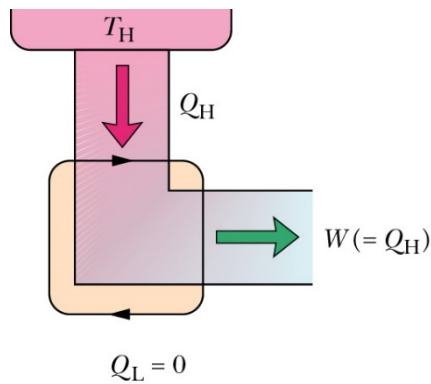
Die Effektivität einer Maschine (der thermische Wirkungsgrad η) sei die von der Maschine pro Kreisprozess geleistete Arbeit („die Energie, die wir erhalten“) dividiert durch die bei jedem Kreisprozess verbrauchte Wärme („die Energie, für die wir bezahlen“):

$$\eta = \frac{W}{|Q_H|}$$

$$\eta = \frac{W}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|} = \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

Für eine Carnot-Maschine

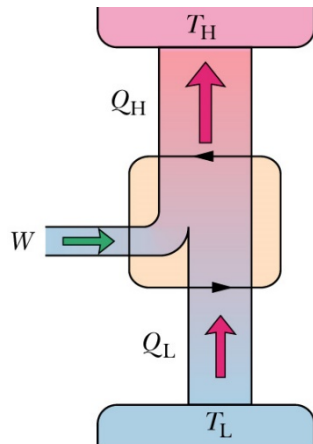
$$\eta_C = 1 - \frac{T_L}{T_H} < 1$$



Die perfekte Maschine (perpetuum mobile zweiter Art) setzt vollständig die Wärme in Arbeit um.

Es gibt *keine* Folge von Prozessen, bei denen insgesamt nur Wärmeenergie aus einem Wärmereservoir entnommen und vollständig in Arbeit umgewandelt wird ($\eta=1$).

17.5 Kältemaschinen

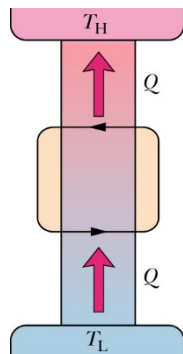


Eine Kältemaschine ist ein Gerät, das mithilfe von Arbeit Wärmeenergie aus einem Wärmereservoir bei tiefer Temperatur in ein Wärmereservoir bei höherer Temperatur überträgt.

Bei einer idealen Kältemaschine sind alle Prozesse reversibel, und es treten keine Energieverluste aufgrund von Reibung, Turbulenzen usw. auf (Carnot-Kältemaschine).

Die Effektivität einer Kältemaschine wird durch die Leistungszahl, ε definiert.

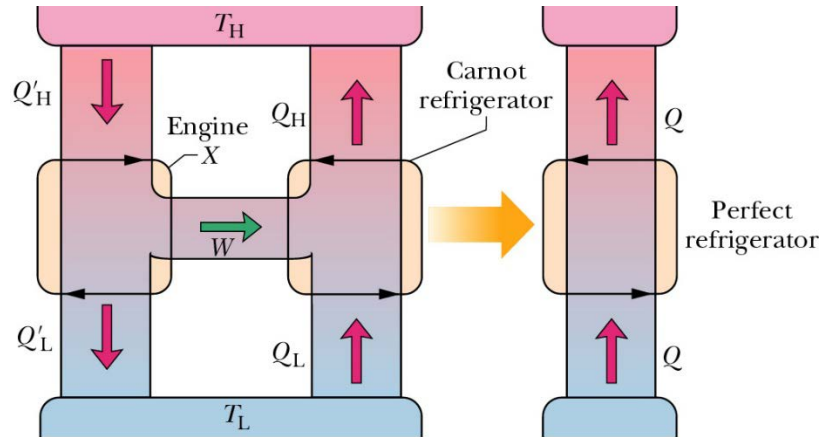
$$\varepsilon = \frac{|Q_L|}{W}$$



Es gibt *keine* Folge von Prozessen, deren einziges Ergebnis die Übertragung von Wärmeenergie aus einem Reservoir mit einer gegebenen Temperatur in ein Reservoir mit einer höheren Temperatur ist ($\varepsilon=\infty$).

$$\begin{aligned} \varepsilon_C &= \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|} = \\ &= \frac{T_L}{T_H - T_L} < 1 \end{aligned}$$

17.6 Die Wirkungsgrade realer Maschinen



Wir wollen beweisen, dass keine reale Maschine, die zwischen zwei gegebenen Temperaturen arbeitet, einen größeren Wirkungsgrad haben kann η_X als der Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine η_C , die zwischen denselben beiden Temperaturen arbeitet.
Eine solche Maschine würde dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen.

$$\eta_X > \eta_C \Rightarrow \frac{W}{|Q'_H|} > \frac{W}{|Q_H|} \Rightarrow |Q_H| > |Q'_H|$$

Da die Arbeit gleich ist:

$$W = |Q'_H| - |Q'_L| = |Q_H| - |Q_L| \Rightarrow |Q_L| > |Q'_L|$$

$$Q = |Q_H| - |Q'_H| = |Q'_L| - |Q_L| > 0$$

Die kombinierte Wirkung der Maschine X zusammen mit der Carnot-Kältemaschine besteht darin, ohne äußere Arbeit Energie Q in Form von Wärme von einem kalten Reservoir in ein warmes Reservoir zu übertragen. Diese Kombination entspräche daher der perfekten Kältemaschine (perpetuum mobile zweiter Art), deren Existenz im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik steht.

Keine wirkliche Maschine kann einen Wirkungsgrad haben, der größer als der Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine ist, wenn beide Maschinen zwischen denselben beiden Temperaturen arbeiten