

Wh: Kreisproze.



Runde Arbeit  
 $F = W = \oint P dV$   
 geleistete Arbeit

$\tilde{F} = Q = \oint T ds$   
 aufgenommene Wärme

mit 1. H.S  $\Rightarrow \Delta E = Q - W = 0$  da Kreisprozess!  
 $Q = W$   
 $\Rightarrow F = \tilde{F}$

Bemerkung

Es ist unmöglich einen periodischen <sup>thermodynamischen</sup> Prozess so zu konstruieren, dass nur aus einem Reservoir Wärme entnommen und diese vollständig in Arbeit umgewandelt wird!

„Perpetuum mobile 2. Art“

⇒ Verletzung des 2. HS !!

Entropieänderung des Gesamtsystems

$$\Delta S = \Delta S^{\text{Reservoir}} + \underbrace{\Delta S^{\text{Maschine}}}_{\text{Null, wenn Kreisprozess!}} + \underbrace{\Delta S^{\text{Feder}}}_{\approx 0 \text{ vernachlässigbar da es nur Arbeit}}.$$

Freiheitsgrad

$$\rightarrow \Delta S \approx \Delta S^{\text{Reservoir}} = -\frac{Q}{T} < 0 !$$

Mittel

Ausweg: Maschine wird an 2 Reservoir (Wärmebäder) gekoppelt.

Q Wärme, die an die Maschine geht

Paradebeispiel: Carnot-Prozess

Zyklus in vier Schritten:

Ausgangspunkt:

System ( $\hat{=}$  Maschine) <sup>hat</sup> Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur  $T_1$ . Das Ausgangsvolumen ist  $V_2$

1) Isotherme Expansion

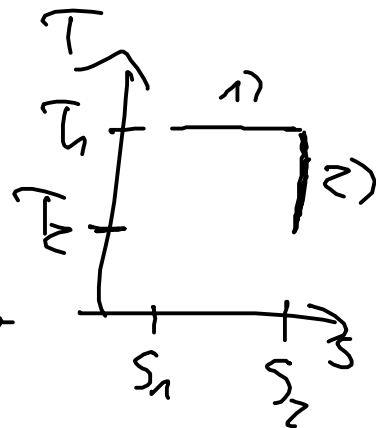
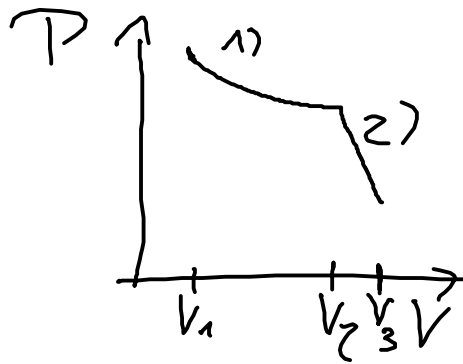


$$V_1 \rightarrow V_2 > V_1$$

$\Rightarrow$  es wird Arbeit geleistet und Wärme aus dem Reservoir entnommen

$$Q^{(IE)} = T_1 \left( \underbrace{S(V_2, T_1)}_{S_2} - \underbrace{S(V_1, T_1)}_{S_1} \right)$$

$> 0$



2) Adiabatische Expansion

- Volumenvergrößerung  $V_2 \rightarrow V_3$   
(verbunden mit Arbeitsleistung)

- Temperatur sinkt ab auf einen Wert  $T_2 < T_1$   
Entropie bleibt konstant auf dem Wert  $S_2$  (adiabatisch!)

### 3) Isotherme Kompression

- System hat Kontakt mit Wärmebad der Temperatur  $T_2$

- Kompression  $V_3 \rightarrow V_4 < V_3$  (verrichtet Arbeit am System)

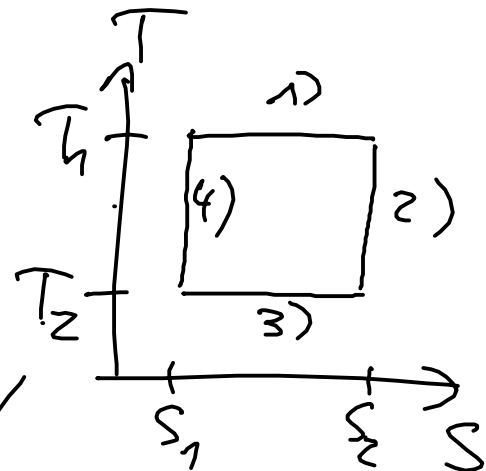
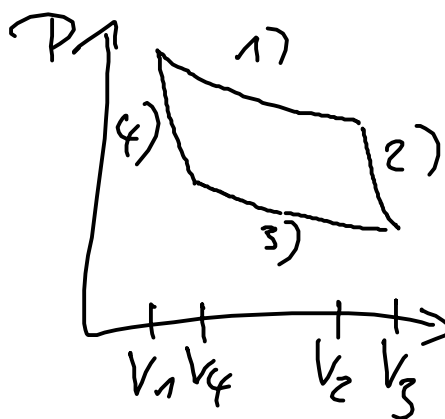
{ Volumen  $V_4$  ist so eingestellt, dass die Entropie nach der Kompression wieder den Ausgangswert  $S_1$  erreicht!

- Wärme, die das System durch die Kompression abgibt:

$$Q^{(ik)} = T_2 (S^{\text{nachher}} - S^{\text{vorher}})$$

$$= T_2 (S(V_4, T_2) - S_2)$$

$$\rightarrow = T_2 (S_1 - S_2) < 0$$



#### 4) Adiabatische Kompression

- $V_4 \rightarrow V_1$  Volumenverkleinerung ~~bei~~ (adiabatisch)
- Temperatur erhöht sich auf  $T_1$ !

Gesamt vom System ~~aus~~ aufgenommene Wärme

$$\begin{aligned} Q &= Q^{(IE)} + Q^{(IK)} \\ &= T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_1 - S_2) \\ &= \underbrace{(T_1 - T_2)}_{> 0} \underbrace{(S_2 - S_1)}_{> 0} > 0 \end{aligned}$$

Die <sup>vom System</sup> gesamt geleistete Arbeit ist

$$W = Q \quad (\text{da } \Delta E = 0 \text{ Kreisprozess!})$$

Frage: Was ist mit der gesamten Entropieänderung  
(ist der Carnot-Prozess konsistent mit dem 2. H.S.?)

$$\Delta S^{\text{Gesamt}} \approx \Delta S^{\text{Reservoir}}$$

$$-\frac{Q^{(E)}}{T_1} - \frac{Q^{(K)}}{T_2} = -\frac{T_1(S_2 - S_1)}{T_1} - \frac{T_2(S_1 - S_2)}{T_2}$$

$$= -S_2 + S_1 - S_1 + S_2 = 0 \quad \text{!!! a.k.}^{\text{!}}$$

## Definition des Wirkungsgrades

allgemein (für beliebige Kreisprozesse, also nicht Zwingend Carnot)

$$\eta = \frac{W}{Q'}$$

← insgesamt geleistete Arbeit

← Wärme, die dem heißeren Bad entnommen wurde

speziell für den Carnot-Prozess

$$\eta = \frac{Q^{(E)} + Q^{(K)}}{Q^{(E)}} = \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)}$$

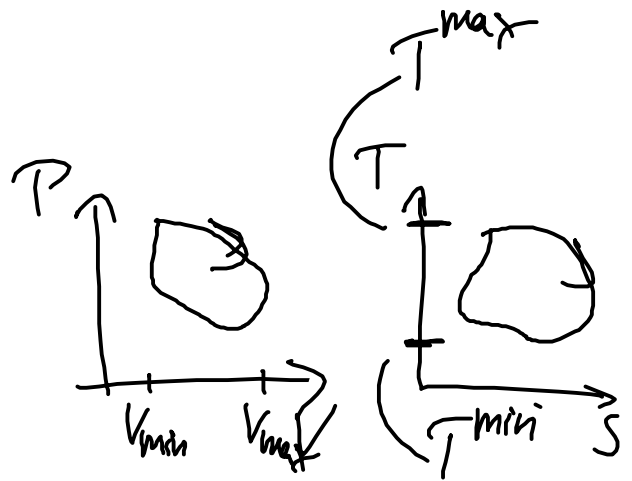
$$= \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

$$\boxed{T_1 > T_2}$$

Der Wirkungsgrad ist also immer kleiner als eins, da man ~~Zwei~~ ~~Zwei~~ Zwei Bäder haben muss (da sonst Verletzung des 2.HS !!) ↑  
verschieden Temperatur

Anmerkung zum Wirkungsgrad

betrachte allgemeineren Kreisprozess



Wärmeaustausch kann bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgen, nicht nur bei  $T_{min}$ ,  $T_{max}$ !

insgesamt geleistete Arbeit

$$W = Q - \int_{dq > 0} dq + \int_{dq < 0} dq = Q_2 + Q_1$$

↑  
Kreisprozess

↑  
Abschnitt mit Wärmeaufnahme

↑  
Abschnitt mit Wärmeabgabe

↑ positiv

↑ negativ

insgesamt aufgenommene Wärme

# Entropieänderung des Systems

untere Schranke

$$\Delta S_{\text{System}} \geq \oint \frac{dQ}{T} \geq \frac{Q_2}{T_{\text{max}}} + \frac{Q_1}{T_{\text{min}}}$$

Null, da Kreisprozess

berücksichtigt irreversible Prozesse (z.B.)

dre für aktuelle Temperatur

einen Abschnitt

$$\Rightarrow 0 \geq \frac{Q_2}{T_{\text{max}}} + \frac{Q_1}{T_{\text{min}}} \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} \leq -\frac{T_{\text{min}}}{T_{\text{max}}}$$

Wirkungsgrad  $\eta$

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_{\text{min}}}{T_{\text{max}}} = \eta_{\text{Carnot}}$$

Man sieht:

Wirkungsgrad  $\eta = \eta_{\text{Carnot}}$  falls a) alles reversibel



→ Der Carnotprozess liefert den optimalen Wirkungsgrad

b) Wärmevertrag läuft nur ~~zweimal~~ in zwei Teilschritten des Prozesses, nämlich bei  $T_{\min}$  und  $T_{\max}$  ab!

## V. Reale Gase und Flüssigkeiten (Klassisch)

Klassische Behandlung  $\Leftrightarrow$  Quanteneffekte vernachlässigbar!

Wann ist ~~das~~ das der Fall?

qualitativ: mittlere Teilchenabstand  $\gg$  Ausdehnung des Wellenpakets, mit dem das quantenmechanische Teilchen beschrieben wird

$$\left( \begin{array}{c} \text{Teilchendichte} \\ \rho = \frac{N}{V} \end{array} \right)$$

$$V^{\frac{1}{3}} \sim \rho^{-\frac{1}{3}}$$

Ein Maß dafür ist die de Broglie Wellenlänge  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

Begründung:

In der QM wird einem Teilchen der Masse  $m$  und Impuls  $p$  eine Wellenlänge  $\hat{\lambda} = \frac{h}{|p|}$  zugeordnet ( $p = \hbar k$ ,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ )  
benutzt:  $|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$

$$p = \sqrt{2m E_{kin}}$$

↑  
kinetische Energie

$$\text{und } E_{kin} \approx \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad \hat{\lambda} = \frac{h}{\sqrt{3m k_B T}} \sim \lambda$$

Das heißt: Klassische Behandlung ist gerechtfertigt, falls  $g^{-\frac{1}{3}} \gg \lambda$

$$\Leftrightarrow \boxed{g \lambda^3 \ll 1}$$