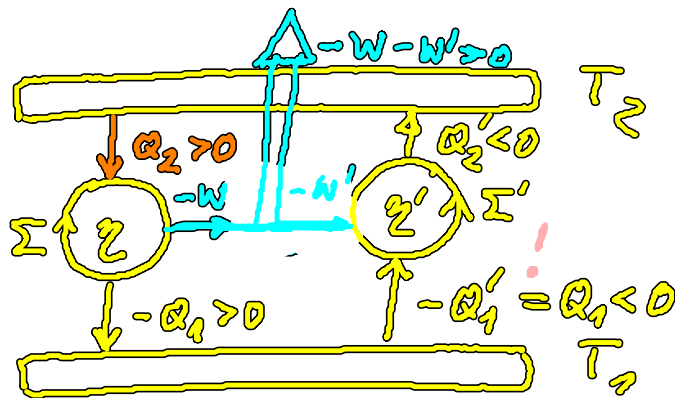


3. Formulierung des 2. Hauptsatzes :

Alle zwischen den Reservoiren T_1, T_2 reversibel (quasistatisch) arbeitenden Carnot-Kreisprozesse haben denselben Wirkungsgrad η ; η ist der maximal mögliche Wirkungsgrad für alle Vorwärtszyklen (irreversible Prozesse eingeschlossen).

Äquivalenz zur 1. Formulierung

Angenommen, es gäbe 2 rev. Carnot-Maschinen mit $\eta' < \eta$. Dann könnte durch deren Kopplung Wärme von Reservoir T_2 ohne weitere Änderung vollständig in Arbeit verwandelt werden.



Wärmeherft-
maschine

Wärme-
pumpe

$$\eta = \frac{-W}{Q_2} \quad (W + Q_1 + Q_2 = 0)$$

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

$$Q_1' = -Q_1 > 0$$

$$Q_2 > 0, \quad Q_2' < 0$$

$$\Rightarrow \frac{-|Q_1|}{Q_2} > \frac{|Q_1|}{-|Q_2'|}$$

$$\Rightarrow Q_2 > |Q_2'| \quad (*)$$

Energiebilanz (1. HS):

$$-W = Q_1 + Q_2 > 0$$

von Σ geleistete Arbeit

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

$-W - W' = \underbrace{Q_2 - |Q_2'|}_{(*)} > 0$ netto geleistete Arbeit
 $(*) > 0$, da $\eta > \eta'$

Bod T_1 würde nicht verändert, $Q_2 - |Q_2'|$ würde vollständig in Arbeit verwandelt! ⚡

Da reversibel \Rightarrow $\boxed{\eta = \eta'}$

Irreversibel (nicht quasistat.) arbeitende Maschinen:

Vorwärts-Wirkungsgrad η_+
Rückwärts-Wirkungsgrad η_- (Wärmepumpe)

Es muss gelten $\boxed{\eta_+ \leq \eta_-}$, denn aus $\eta_+ > \eta_-$

ergäbe sich wie oben ein Widerspruch zur 1. Formel.

NB: Jetzt keine Symm. mehr zwischen Vorwärts- u. Rückwärtslauf $\Rightarrow \eta_+ < \eta_-$ zulässig

Für rev. (= quasistat.) Prozess ist Vorwärts- u. Rückwärtslauf äquiv.: $\eta = \eta_+ = \eta_-$

$$\eta = \max \{ \eta_+ \} = \min \{ \eta_- \}$$

Bezgl. aller Maschinen mit gleichem T_1, T_2

Definition der absoluten Temp. T

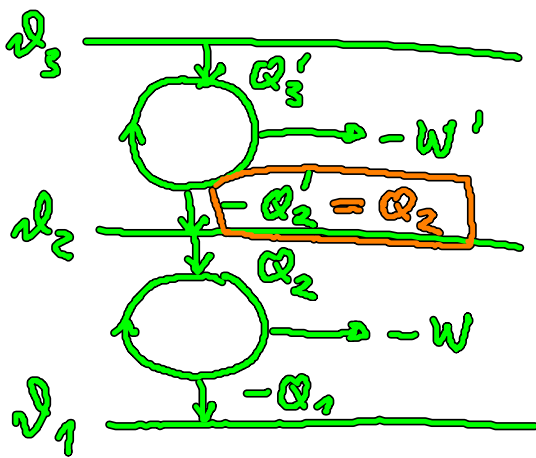
Ex. des max. Wirkungsgrades \Rightarrow Def. von T unabh. von
Thermometersubstanz

Ausgangspkt.: Willkürliche Temp. Skala ν ,
definiert durch Thermometersubstanz
(z.B. Hg)

Sei $\nu_1 < \nu_2$

$f(\nu_1, \nu_2) := 1 - \eta(\nu_1, \nu_2) = -\frac{Q_1}{Q_2}$ ist dann
universelle Fkt.

2 rev. Carnot-Maschinen: $\nu_1 < \nu_2 < \nu_3$



$$f(\nu_1, \nu_3) = -\frac{Q_1}{Q'_3} = \underbrace{\left(-\frac{Q_1}{Q_2}\right)}_{f(\nu_1, \nu_2)} \underbrace{\left(-\frac{Q'_2}{Q'_3}\right)}_{f(\nu_2, \nu_3)}$$

$$\Rightarrow \frac{f(\nu_1, \nu_3)}{f(\nu_1, \nu_2)} = f(\nu_2, \nu_3)$$

unabh. von ν_1 !

$$\Rightarrow f(\nu_1, \nu_3) = a(\nu_1) b(\nu_3)$$

Funktionsgl.:

$$\cancel{a(\nu_1)} b(\nu_3) = \cancel{a(\nu_1)} b(\nu_2) \cancel{a(\nu_2)} b(\nu_3)$$

$$1 = b(\nu_2) a(\nu_2) \Rightarrow b(\nu_2) = \frac{1}{a(\nu_2)}$$

$$\Rightarrow f(\nu_1, \nu_2) = \frac{a(\nu_1)}{a(\nu_2)}$$

Setze $T(\nu) := a(\nu)$ absolute Temp.
(universelle Fkt.)

$$\Rightarrow \eta(\alpha_1, \alpha_2) = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

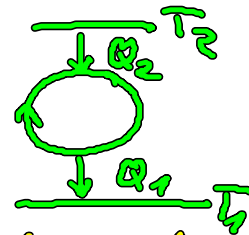
Festlegung lässt noch Skalenfaktor αT offen, der durch die Celsius-Konvention festgelegt wird (Abstand Siede-Gefrierpt. von 160 bei Standardbed. 100 Grad)

Phänomenolog. Entropie

Nach dem 2. HS (3. Formul.) hat ein rev. Carnot-Prozess den Wirkungsgrad

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$



Für infinites. rev. Wärmeaustausch gilt

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

Wird quasistat. eine Folge von Gleichgewichtszust.

$T_0 < T_1 < T_2 < \dots < T_n, T_0$ durchlaufen, so gilt

$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad \text{für jeden rev. Kreisprozess}$$

es ex. eine Zustandsfkt. S mit

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q_r}{T}}$$

(Entropie)

d. h. der 2. HS ergibt die Ex. des integrierendes Faktors $\frac{1}{T}$ für das nicht-exakte Differenzial δQ_r der reversibel aufgenommenen Wärmemenge.

Entropie (Clausius 1867) = $\int \frac{\delta Q_r}{T}$ = Verwandlung

(Maß für den Anteil der Energie, der in eine nicht mehr beliebig nutzbare Form verwandelt wurde)

* Ökolog. Bedeutung der Entropieerzeugung statt „Energieverbrauch“ → § 3.2 Entropie u. Ökologie

Irreversiblen Kreisprozess

Nach dem 2. HS (S. Formul.):

$$\eta \equiv 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_{\text{reversibel}}$$

(gewonnene Arbeit \leq rev. Arbeit)

$$\Leftrightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

infinites. Schritte:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Irrev. Prozess $1 \rightarrow 2$: Ergänze zu einem (irrev.) Kreisprozess durch rev. Führung $2 \rightarrow 1$:

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \underbrace{\int_2^1 \frac{\delta Q_r}{T}}_{\text{rev.}}$$

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

$$S_1 - S_2$$

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

Entropieerzeugung durch
irrev. Prozesse

$$\delta Q \leq T dS$$

also $\delta W = dU - \delta Q \geq dU - T dS$

reversibel: $\delta W_r = dU - T dS$

$$\delta W \geq \delta W_r$$

Adiabat. Prozesse : $\delta Q = 0$ (ohne Wärme-

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

reversible adiabat. Prozesse:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (\text{isentropisch})$$

anstausch mit
der Umgebung,
aber Zustand
vor mech., el.,
magn. Energie zuge-
lassen,

Def.: isoliertes System $\Leftrightarrow \delta Q = \delta W = 0$

4. Formulierung des 2. Hauptsatzes

Es gibt eine Zustandsfkt. S mit $dS = \frac{\delta Q_r}{T}$,
die sich in revers. adiabat. Prozessen
nicht ändert. Bei irreversiblen adiabat.

Prozessen in adiabat. abgeschlossenen
Systemen gilt $dS > 0$, d.h. die Entropie
nimmt zeitlich zu.

Weitere äquivalente Formul. des 2. HS:

5. Wärmeleitung ist ein inneo. Prozess
6. Erzeug. von Reibungswärme ist ein inneo. Prozess
7. Expansion eines Gases ohne Arbeitsleistung ist ein inneo. Prozess

2. HS beinhaltet die Ex. irreversiblen Prozesse