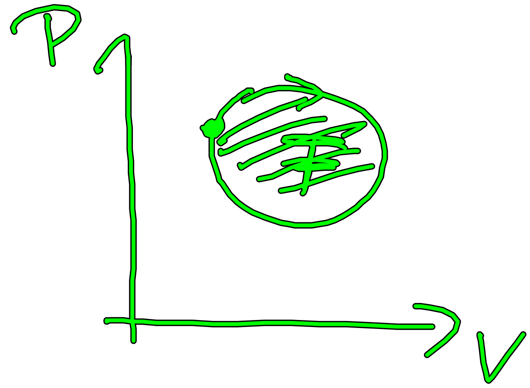
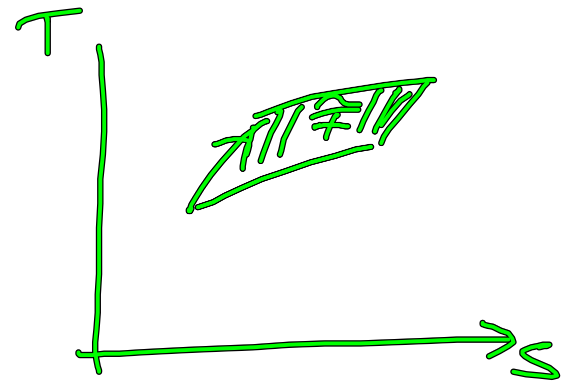
Wh: Kreisprozess:





Fläche Arbeit

$$F = W = \oint P\,dV$$

geleistete Arbeit

$$\hat{F} = Q = \oint T\,dS$$

aufgenommene Wärme

mit 1. HS $\Rightarrow$ $\Delta E = Q - W = 0$ da Kreisprozess!

$$Q = W$$

$$\Leftrightarrow F = \hat{F}$$

Bemerkung

Es ist unmöglich einen periodischen thermodynamischen 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

$$\Delta S = \Delta S^{\text{Reservoir}} + \underbrace{\Delta S^{\text{Maschine}}}_{\text{Null, wenn Kreisprozeß!}} + \underbrace{\Delta S^{\text{Feder}}}_{\approx 0}$$

vernachlässigbar, da es nur wenig Freiheitsgrade

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

messbar

Q Wärme, die an die Maschine geht

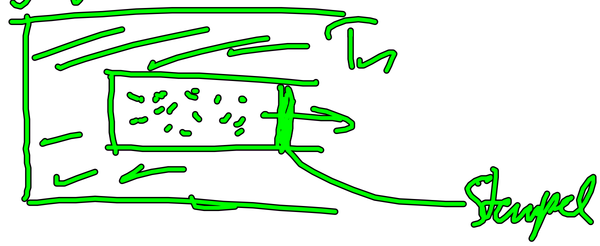
Ausweg: Maschine wird an 2 Reservoir (Wärmebäder) gekoppelt.

Paradebeispiel: Carnot-Prozeß

Zyklus in vier Schritten:

Ausgangspunkt: System ($\triangleq$ Maschine) hat Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T_1. Das Ausgangsvolumen ist V_1

1) Isotherme Expansion

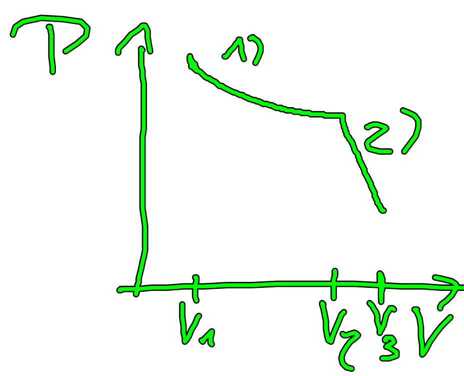


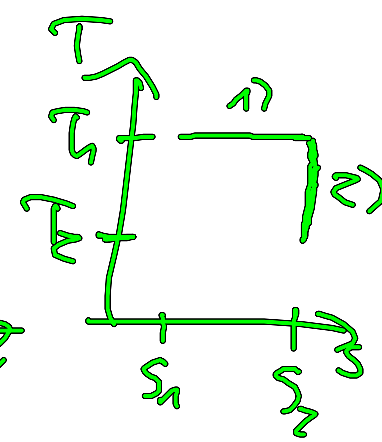
$$V_1 \longrightarrow V_2 > V_1$$

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

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

$$> 0$$





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 $V_3 \longrightarrow V_4 < V_3$ (verrichtete Arbeit am System)

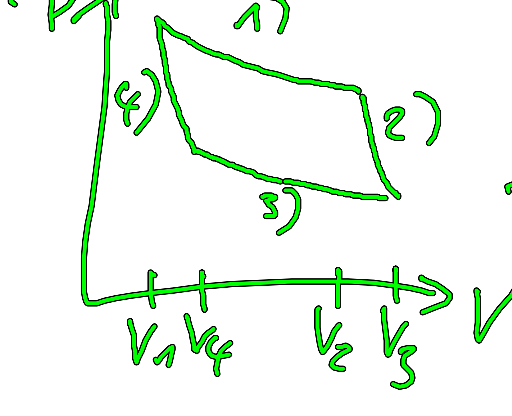
{ Volumen V_4 ist so eingestellt, dass die Entropie nach der Kompression wieder den Ausgangswert S_1 erreicht!

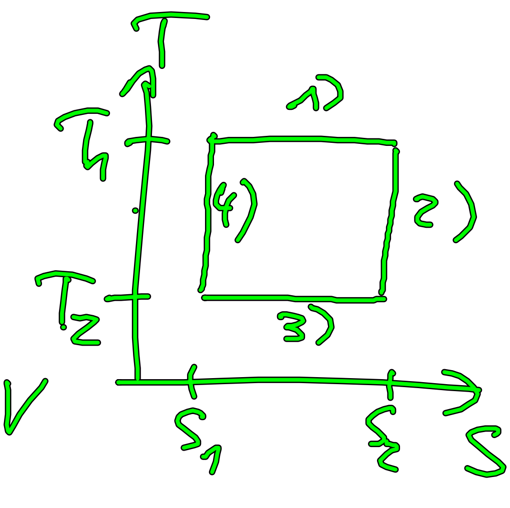
- Wärme, die das System durch die Kompression abgibt:

$$Q^{(IK)} = T_2 \left(S^{\text{nachher}} - S^{\text{vorher}} \right)$$

$$= T_2 \left(S(V_4, T_2) - S_2 \right)$$

$$= T_2 \left(S_1 - S_2 \right) < 0$$





4) Adiabatische Kompression

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

Gesamte vom System ~~aufg~~ aufgenommene Wärme

$$Q = Q^{(IE)} + Q^{(IK)}$$

$$= T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_1 - S_2)$$

$$= \underbrace{(T_1 - T_2)}_{>0}\underbrace{(S_2 - S_1)}_{>0} > 0$$

Die gesamte vom System geleistete Arbeit ist

$$W = Q \qquad (\text{da } \Delta E = 0 \text{ Kreisprozeß!})$$

Frage: Was ist mit der gesamten Entropieänderung (ist der Carnot-~~Proz~~ Prozeß konsistent mit dem 2.HS ?)

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

$$-\frac{Q^{(IE)}}{T_1} - \frac{Q^{(IK)}}{T_2} = -\frac{\cancel{T_1}(S_2-S_1)}{\cancel{T_1}} - \frac{\cancel{T_2}(S_1-S_2)}{\cancel{T_2}}$$

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

Definition des Wirkungsgrades

allgemein (für beliebige Kreisprozesse, also nicht zwingend Carnot)

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

W ← insgesamt geleistete Arbeit

Q' ← Wärme, die dem heißeren Bad entnommen wurde

speziell für den Carnot-Prozeß

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

$$\boxed{T_1 > T_2}$$

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

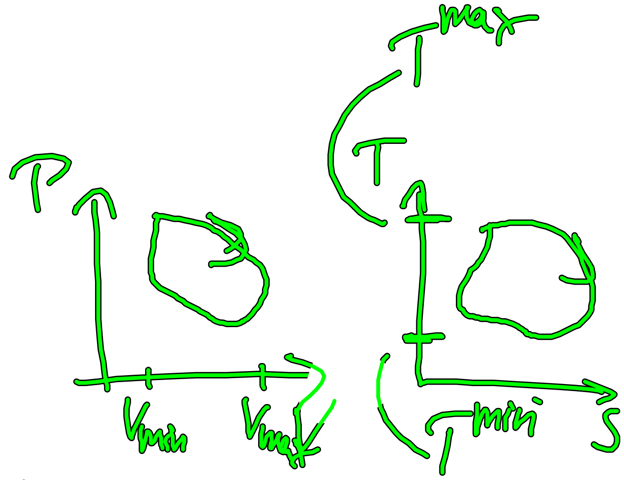
Der Wirkungsgrad ist also immer kleiner als eins, da man ~~Zwei~~ ~~Zwei~~ zwei Bäder haben muss

verschiedener Temperatur

(das sonst Verletzung des 2.HS !!)

Anmerkung zum Wirkungsgrad

betrachte allgemeinen Kreisprozess



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

insgesamt geleistete Arbeit — Abschnitt mit Wärmezufuhr — Abschnitt mit Wärmeabgabe — positiv — negativ

$$\overset{\text{insgesamt geleistete Arbeit}}{W} = Q - \overbrace{\int_{dQ>0} dQ}^{\text{Abschnitt mit Wärmezufuhr}} + \overbrace{\int_{dQ<0} dQ}^{\text{Abschnitt mit Wärmeabgabe}} = \overset{\text{positiv}}{Q_2} + \overset{\text{negativ}}{Q_1}$$

Kreisprozess — insgesamt aufgenommene Wärme

Entropieänderung des Systems

$$\underbrace{\Delta S^{\text{System}}}_{\text{Null, da Kreisprozess}} \underbrace{\geq}_{\text{berücksichtigt irreversible Prozesse (2. HS)}} \oint \frac{dQ}{T} \geq \overbrace{\frac{Q_2}{T_{max}} + \frac{Q_1}{T_{min}}}^{\text{untere Schranke}}$$

T — die für einen Abschnitt aktuelle Temperatur

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

Wirkungsgrad

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

Man sieht:

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

b) Wärmeübertrag läuft nur ~~[illegible]~~ in zwei Teilschritten des Prozesses, nämlich bei T_{min} und T_{max} ab!

→ Der Carnotprozess liefert den optimalen Wirkungsgrad

V. Reale Gase und Flüssigkeiten (klassisch)

Klassische Behandlung ⟺ Quanteneffekte vernachlässigbar!

Wann ist ~~[illegible]~~ das der Fall?

qualitativ: mittlere Teilchenabstand ≫ Ausdehnung des Wellenpakets, mit dem das quantenmechanische Teilchen beschrieben wird

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

$$\left(\rho = \frac{N}{V}\right) \text{ Teilchendichte}$$

Ein Maß dafür ist die thermische 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 $\left(p = \hbar k,\ \hbar = \frac{h}{2\pi} \right.$ $\left. |k| = \frac{2\pi}{\hat{\lambda}} \right)$

benutze

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

↑ kinetische Energie

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

Das heißt: Klassische Behandlung ist gerechtfertigt, falls

$$\rho^{-\frac{1}{3}} \gg \lambda$$

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