8 2. Hauptsatz der Thermodynamik

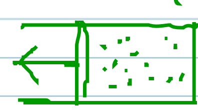
8.1 Vorbemerkung

a) Wärme <-> Arbeit

vollständige Umwandlung Arbeit -> Wärme möglich

" " Wärme -> Arbeit nur mit zusätzlichen Veränderungen möglich

Bsp. Isotherme Expansion ideales Gas



$T = const$
$\downarrow$
$dU = 0$

$dU = dq + dW \;\rightarrow\; dq = -dW$

↳ Umkehrung wird nicht beobachtet

Folgerung:
1. HS regelt Energetik aber nicht Richtung

b) Spontaner Ablauf irreversibler Prozesse

Relaxationsprozesse GG-Einstellung
z.B. Temperatur-, Druck-, Konzentrations-, Affinitätsunterschiede

Dissipative Prozesse: gerichtete Bewegung -> ungerichtete therm. Molekularbewegung

z.B. mechanische/elektr. Energie -> Wärme

Richtung: Zustand höherer Wahrscheinlichkeit
gesucht: quantitatives Maß hierfür

8. 2. Hauptsatz der Thermodynamik

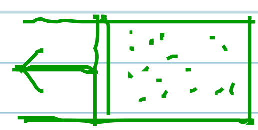
8.1 Vorbemerkung

a) Wärme $\leftrightarrow$ Arbeit

vollständige Umwandlung Arbeit $\rightarrow$ Wärme möglich

" " Wärme $\rightarrow$ Arbeit nur mit zusätzlichen Veränderungen möglich

Bsp. Isotherme Expansion ideales Gas



$T = const$

$\downarrow$

$dU = 0$

$dU = dq + dW \rightarrow dq = -dW$

↳ Umkehrung wird nicht beobachtet

Folgerung:

1. HS regelt Energetik aber nicht Richtung

b) Spontane Ablauf irreversibler Prozesse

Relaxationsprozesse: GG-Einstellung

z.B. Temperatur-, Druck-, Konzentrations-, Affinitätsunterschiede

Dissipative Prozesse: gerichtete Bewegung $\rightarrow$ ungerichtete therm. Molekularbewegung

z.B. mechanische/elektr. Energie $\rightarrow$ Wärme

Richtung: Zustand höherer Wahrscheinlichkeit

gesucht: quantitatives Maß hierfür

8.2 Formulierungen des 2. HS

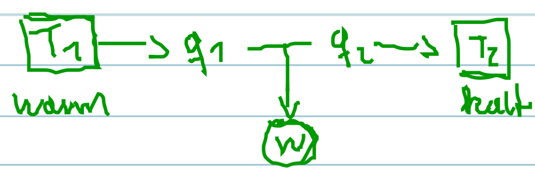
perpetuum mobile 2. Art

Ein perpetuum mobile 2. Art gibt es nicht
Das ist eine periodisch arbeitende Maschine, die nur Wärme in Arbeit umwandelt.

Carnot'sche Formulierung

Wärme fließt nicht von alleine von einem kalten zu einem warmen Körper.

Wärmekraftmaschine: Prinzip

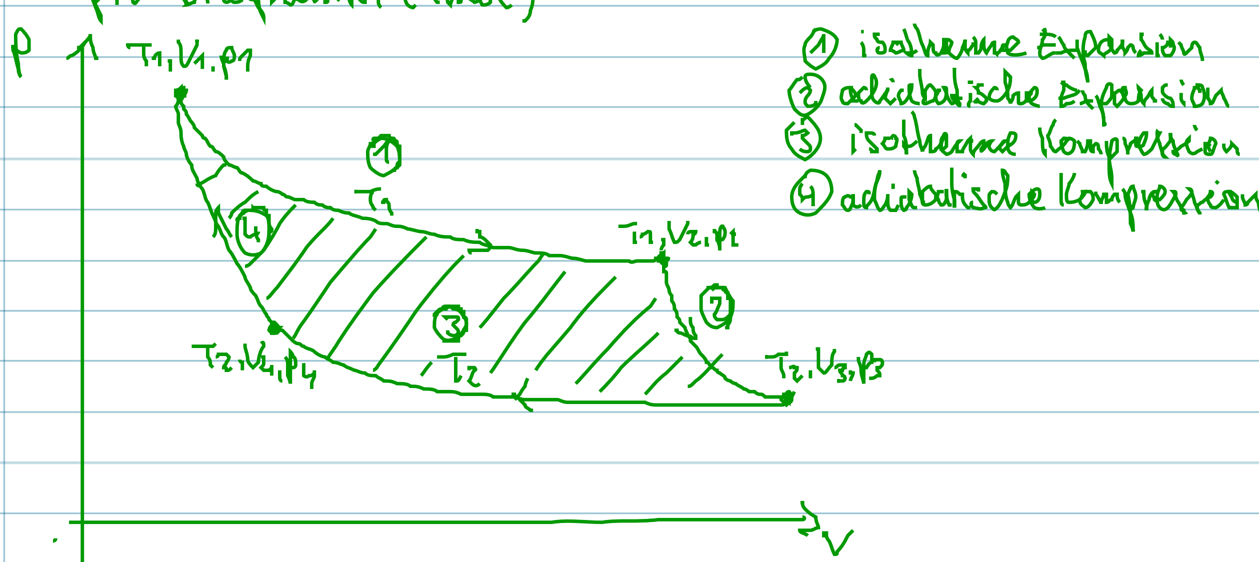


thermodynam. Wirkungsgrad

$$\epsilon = \frac{|W|}{q_1}$$

8.3 Carnotscher Kreisprozess

Simulation einer einfachen Wärmekraftmaschine, die periodisch arbeitet
vier Kreisprozess (ideales Gas)
↳ p.V-Diagramm (1 mol)



Realisierung: Gas in einem Kolben, das abwechselnd in Wärmebad getaucht bzw isoliert wird.

<u>Beziehung zw. Volumina</u> mit Poisson-Gl.

$$\left.\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_2 V_4^{\gamma-1} &= T_1 V_1^{\gamma-1} \end{aligned}\right\} \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

$$\hookrightarrow \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \; ; \; \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

<u>geleistete Arbeit?</u>

① isotherme Expansion

$$W_{12} = -q_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV = -nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V}\,dV = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

③ isoth. Kompression

$$W_{34} = -q_{34} = -\int_{V_3}^{V_4} p\,dV = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

$$= +nRT_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

② adiabatische Expansion $dq = 0 \rightarrow dU = dW = C_V\,dT$

$$W_{23} = +\int_{T_1}^{T_2} \underset{\uparrow \text{ konstant}}{C_V}\,dT = +C_V(T_2 - T_1)$$

④ adiabat. Kompression

$$W_{41} = +\int_{T_2}^{T_1} C_V\,dT = -C_V(T_2 - T_1)$$

geleistete Arbeit

$$W = W_{12} + \cancel{W_{23}} + W_{34} + \cancel{W_{41}}$$

$$= nR(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1}$$

↳ $\boxed{\varepsilon = \frac{|W|}{q_{12}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$ unabhängig vom Arbeitsmittel

$q_{12} \to q_1$

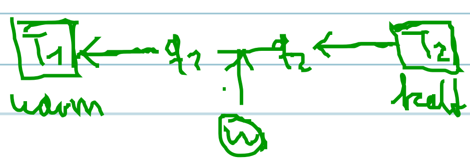
$\varepsilon = f(T_1, T_2)$

Bemerkungen:

1) $\varepsilon < 1$ $\quad T_2 = 0K$ nicht möglich → 3. HS
$\quad T_1 = \infty$ " " → keine Maschine

2) Reale Maschinen $\varepsilon_{irrev} \leq \varepsilon_{rev}$ (Reibung, Wärmeverluste etc.)
z.B. Dampfmaschine $\varepsilon \approx 0{,}1 - 0{,}2$

3) Wärmepumpe (Kühlmaschine



↳ Umkehrung der Vorzeichen!

9. Charakteristische Funktion des 2. HS

9.1 Entropie

a) thermodynamische Beschreibung

Def. $\boxed{dS = \frac{dq_{rev}}{T}}$ $\qquad \Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$

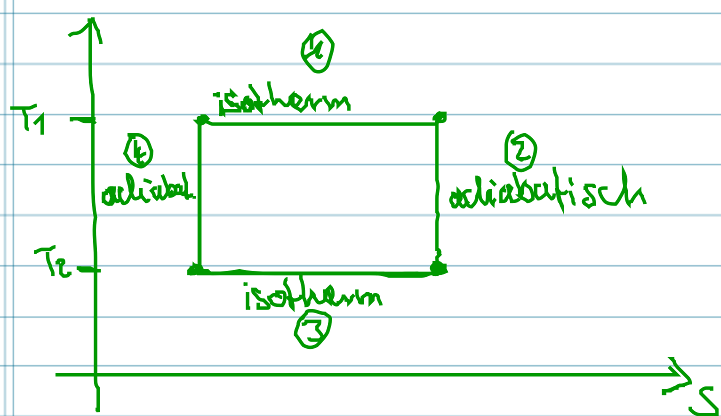
Anwendung rev. Carnot Prozess

① $\frac{q_{12}}{T_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

② $dq = 0 \rightarrow dS = 0$ isentropisch

③ $\frac{q_{34}}{T_2} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

④ $dq = 0 \rightarrow dS = 0$ isentropisch



$\sum \frac{W}{T} = \frac{q_{12}}{T_1} - \frac{q_{34}}{T_2} = 0$

↳ $\boxed{\sum dS = 0}$ S ist eine Zustandsfunktion
dS ist ein totales Differential