

15.10.

1. Hauptsatz der Thermodynamik  
Änderung aufgrund von mech. Arbeit  
 $dU = \int_i^f F dx = -p dV$   
Arbeit vom System: die Teilchen drücken den Kolben zurück



Wärme ist nicht gerichtet zugeführte Energie System ist nicht durch Wärme beschrieben (bei allen Temperaturen kann Wärme geändert werden)

Bindung aufgrund von Teilchenspannung

$p_i dV =$   
prop. Faktor  
chem. Potentiel  
(spez.)

Energie:  $\delta Q$

### Energieerhaltungssatz (1. Hauptsatz)

U: innere Energie (gesamte Energie eines therm. Systems)

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + dW + p dV \\ &= \delta Q - p dV \cdot p dV \\ &\quad \text{der nur verblebt} \\ &\quad \text{Arbeit am System} \end{aligned}$$

weitere: U: Zustandsgröße  
Q: keine Zustandsgr.  
→ und ~~hier~~ kombiniert

### 2. Hauptsatz

Entsprechend: Zustandsgröße der mit Zusammenhang mit Wärme steht

Q eignet sich nicht zum Angabe der Temperatur

↪ Temperaturen:

(Vorher mit anderen Systemen durch Temper. bekannt ist T)  
andere Systeme müssen Temperatur T bestimmen

⇒ Vergleich findet mit einem idealen Gas statt

↪ ideales Gas Themenübersicht

ideales Gas Zustandsgleichung:  $p = \frac{\alpha(U, T)}{V}$  → empirische Formel

$\alpha(U, T) \sim N$ ,  $\alpha(T)$  ist monoton steigend  
↪ man wählt  $\sim k_B \times T$

$$\Rightarrow p = \frac{N k_B T}{V}$$

$$\Leftrightarrow pV = N k_B T$$

Ergebnisse der Temperatur: Es gibt einen absoluten Nullpunkt (da p, V positiv)

Definition des Erreichens:  $1\% = \frac{T(\text{Siedepunkt Wärme}) - T(\text{Eisgangspunkt Wärme})}{100}$

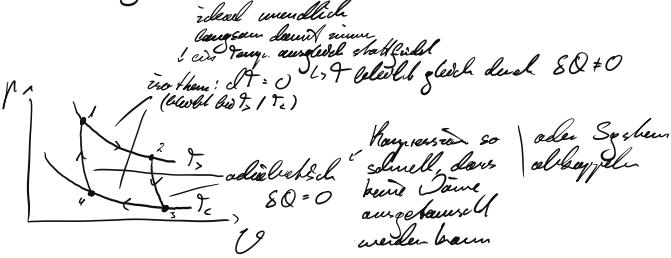
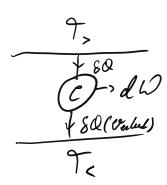
2. Hauptsatz (phänomenologisch): Ein therm. Zustandswandel kann einen einzigen Effekt haben

- 1) eine entnommene Wärme vollständig zu mech. Arbeit umzuwandeln
  - 2) eine Wärmemenge und von einem kaltenen Referenztemp.  $T_c$  zu einem warmen Referenztemp.  $T_s$  zugeführt
- ⇒ Umkehrbarkeit eines Prozesses möglich

## Kreisprozesse

-> Definition der Zustandsgröße:  $\oint d\varphi = 0$

Caust.-Prozess:



$$\text{Wirkungsgrad: } \eta = \frac{\text{verfügbare mech. Arbeit}}{\text{zugeführte Wärme}} = \frac{|\delta W_{\text{tot}}|}{\delta Q}$$

Bei allen Prozessen ändert sich das Volumen:  $dV_{ij} \neq 0 \quad \forall i,j$

$$\text{und } \delta U_{\text{tot}} = 0 = \delta Q_{\text{tot}} - |\delta W_{\text{tot}}| \Leftrightarrow \delta Q_{\text{tot}} = |\delta W_{\text{tot}}| \text{ Kreisprozess}$$

$$\delta Q_{\text{tot}} = \delta Q_{12} + \delta Q_{34} = \delta Q_{12} - \delta Q_{23}$$

$$\eta = 1 - \frac{\delta Q_{23}}{\delta Q_{12}} < 1, \text{ da } \delta Q_{23} > 0$$

Der Wirkungsgrad des Carnot-Prozess ist der maximale W.g. A Kreisprozesse zwischen zwei Reservoirn.  $T_c = \text{const.}, T_s = \text{const.}$   
↳ unabhängig vom Arbeitsmedium

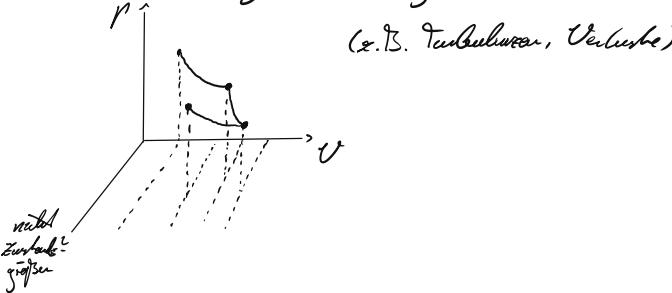
Beweis: Sei  $\eta_A > \eta_C$  (A Kreisprozess)

$$\begin{aligned} & \text{per Annahme:} \\ & \frac{0 < \delta Q_{12}^A + \delta W}{0 > \delta Q_{23}^A} \quad (\delta W \text{ ist gleich und durch } C \text{ übergeben}) \\ & \Leftrightarrow \frac{\delta Q_{12}^A}{\delta Q_{23}^A} > 1 \quad (\eta_A > \eta_C) \\ & \Leftrightarrow \delta Q_{12}^C > \delta Q_{12}^A \end{aligned}$$

-> Widerspruch zum 2. Hauptsatz: Dem  $T_s$  Reservoir wird mehr Wärme hinzugefügt als es eine größere Temp. hat.

18. 10.

irreversible Prozesse können ein p-V-Diagramm mit zurückkehrenden und - Zustandsgrößen dargestellt werden.

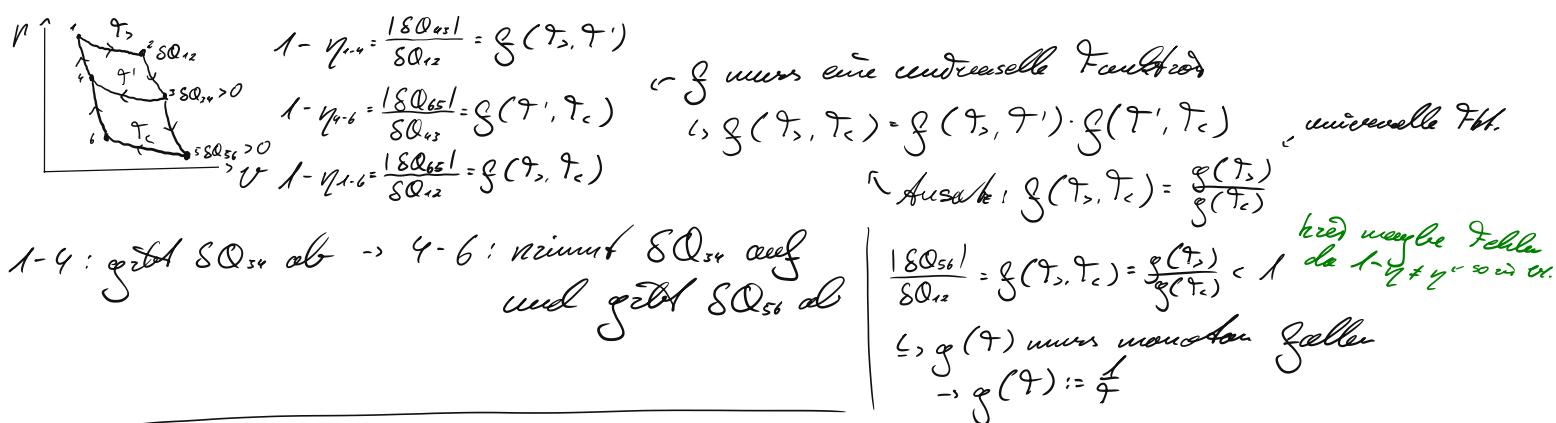


Die jeder Carnot-Prozess den selben Wirkungsgrad  $\eta$  hat, hängt  $\eta$  nur von den Zustandsgrößen des Arbeitsträgermediums ab.

$$\Rightarrow \eta = \eta(\text{Zustandsgrößen})$$

Carnot-Definition der Temperatur:  $1 - \eta = \frac{\delta Q_{23}}{\delta Q_{12}} = f(T_s, T_c)$

Seien 2 Carnot-Prozesse zwischen  $T_s > T' > T_c$



1-4: geht  $\delta Q_{54}$  ab  $\rightarrow$  4-6: nimmt  $\delta Q_{54}$  auf  
und geht  $\delta Q_{56}$  ab

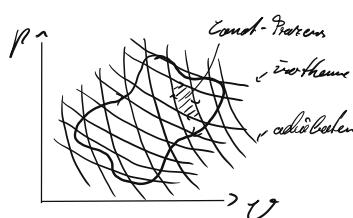
$$\frac{\delta Q_{56}}{\delta Q_{12}} = f(T_s, T_c) = \frac{f(T_s)}{f(T_c)} < 1$$

$\hookrightarrow f(T)$  muss monoton fallen  
 $\rightarrow f(T) := \frac{1}{T}$

Not  $f(T) = \frac{1}{T}$  ist der Wirkungsgrad:  $\eta = 1 - \frac{\delta Q_{56}}{\delta Q_{12}} = 1 - \frac{T_c}{T_s} < 1$

$T_s \neq T_c$ :  $\frac{\delta Q_{12}}{T_s} + \frac{\delta Q_{23}}{T_c} = 0$ ;  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$   
 $T$  und  $\delta Q$  ausgekennzeichnet und

Verallgemeinerung auf beliebige Kreisprozesse:



$\Rightarrow$  allgemeine Kreisprozesse können  
zu einzelne kleine Carnot-Prozesse  
aufgeteilt werden.

(sich berührende Carnot-Prozesse  
nehmen gleicheheue Wärme  
wieder auf (Berührung  
an Isothermen))

$\hookrightarrow$  dadurch haben sich beide  
Prozesse zu einem auf:

$$\Rightarrow \oint \frac{\delta Q(T)}{T} = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{\delta Q(T)}{T} = dS \text{ ist ein exakter}$$

Differential einer Zustandsgröße

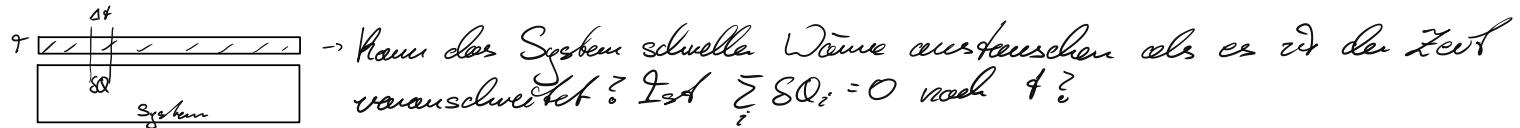
$$\Rightarrow S: \text{Extropie} \quad S = \int_C \frac{\delta Q(T)}{T}$$

beliebige Fläche, da  $\oint = 0$

reversibel; exg. interne Zustandsänderung

$\Leftrightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow$  zeitunabhängig

Dann ist der Prozess reversibel, wenn die aufgenommene Wärme wieder zurückgegeben werden: Wenn also keine Wärme aufgenommen wird, dann ist der Prozess immer reversibel  
 $\Leftrightarrow$  Zeitraum so klein, dass  $\delta Q = 0 \Rightarrow$  reversibel



irreversibel: Descriptiv Prozess der Wärme abgeben (z.B. Kühlung, endliche Zeit,...)

unabbrechbar: irreversibel < reversibel

$\Leftrightarrow$  Bei irrev. ist der Anteil  $Q$  der aus  $T_1$  extrahiert und in  $T_2$  umgesetzt und kleiner als der Optimale.

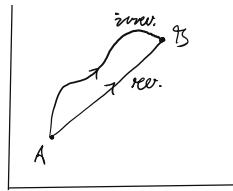
$$\eta^{\text{irrev.}} = 1 - \frac{18Q_{34}}{8Q_{12}} < \eta^{\text{rev.}} = \eta^c = 1 - \frac{q_c}{T_1}$$

erreicht durch

irrev. Prozesse und  $= 0$  (und bei rev.)

$$\Leftrightarrow \frac{18Q_{34}}{T_1} - \frac{8Q_{12}}{T_1} < 0$$

$$\Rightarrow \oint \frac{\delta Q^{\text{irrev.}}}{T} < 0 \quad \begin{matrix} *S, \text{ da } S \text{ un def. auf} \\ \text{rev. Pfaden} \end{matrix}$$



$$C = \int_A^B \frac{\delta Q^{\text{irrev.}}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q^{\text{rev.}}}{T} < 0$$

$$\Rightarrow C' : \int_A^B \frac{\delta Q^{\text{irrev.}}}{T} < \int_A^B \frac{\delta Q^{\text{rev.}}}{T} \stackrel{!}{=} \Delta S$$

$S$  ist unabhängig vom Weg  $\forall$  rev. Pfad

$$\text{Dre rev. : } \int_B^A \frac{\delta Q^{\text{rev.}}}{T} = - \int_A^B \frac{\delta Q^{\text{rev.}}}{T}$$

Irrev. Pfad 'Z': In einem therm. isolierten System ( $\delta Q^{\text{irrev.}} = 0$ ) kann der Entropy  $S$  bei einer Zustandsänderung nicht abnehmen, da  $\Delta S > \int_A^B \frac{\delta Q^{\text{irrev.}}}{T} = 0$  &  $\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q^{\text{rev.}}}{T} = 0$ .