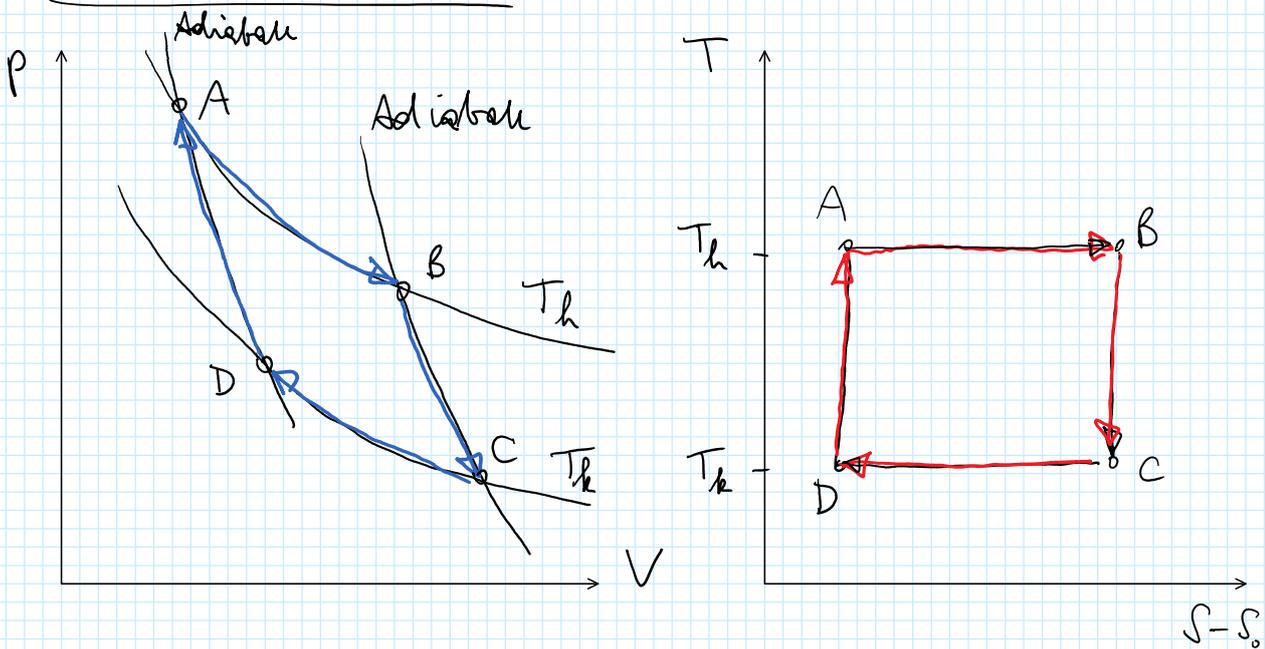


Grund ^{oder} Kreisprozess



4 Schritte:

A → B: isotherme Expansion (T_h)

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{Q_{A \rightarrow B}}{T_h}$$

B → C: adiabatische Expansion ($Q = 0$)

$$\Delta S = 0$$

C → D: isotherme Kompression (T_k)

$$\Delta S = \frac{Q_{C \rightarrow D}}{T_k}$$

D → A: adiabatische Kompression ($Q = 0$)

$$\Delta S = 0$$

S ist eine Zustandsfunktion $\Rightarrow \oint dS = 0$ | = Änderung von S
keine

Umlauf)

$$\oint dS = 0$$

$$\oint dS = \frac{Q_{A \rightarrow B}}{T_h} + \frac{Q_{C \rightarrow D}}{T_h} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\frac{Q_h}{T_h} = - \frac{Q_h}{T_h}$$

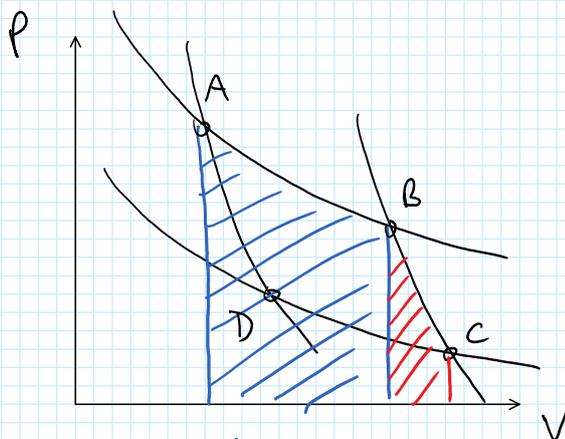
$$\boxed{\frac{Q_h}{Q_h} = - \frac{T_h}{T_h}}$$

U ist eine Zustandsgröße $\Rightarrow \oint dU = 0$

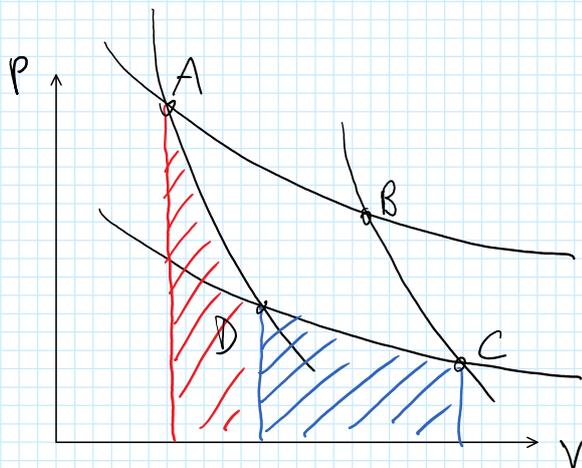
$$(1. HS: dU = \delta W + \delta Q)$$

W_o (Arbeit nach einem Umlauf) = $-Q_o$ (Wärmeaustausch nach einem Umlauf)

$$\boxed{W_o = -Q_o}$$

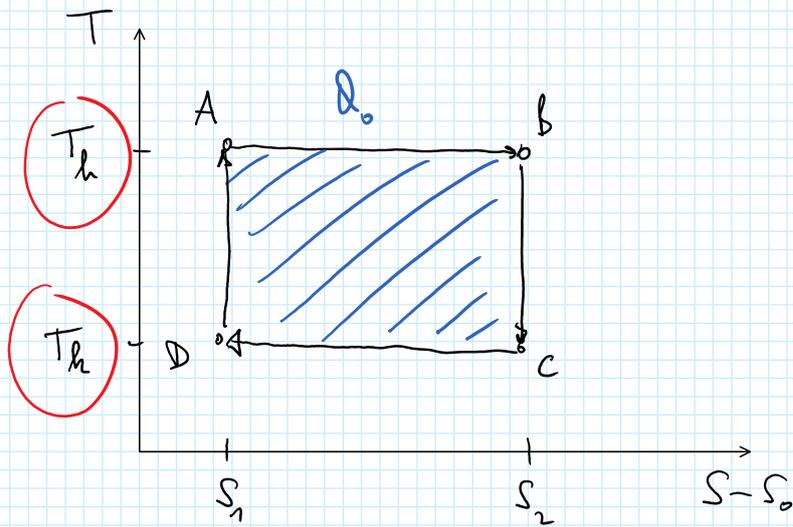


$$W_{A \rightarrow B} \quad W_{B \rightarrow C}$$



$$W_{D \rightarrow A} \quad W_{C \rightarrow D}$$

$$|W_{abgegeben}| > |W_{eingekollt}|$$



$$Q_0 = (T_h - T_k) \cdot (S_2 - S_1)$$

$$-W_0 = (T_h - T_k) (S_2 - S_1)$$

$$(S_2 - S_1) = nR \left(\frac{3}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

(s. oben VL)

weil $T_1 = T_2$ ($\ln 1 = 0$)
 entropie isolierender Zustandsänderung
 $S_1 \rightarrow S_2$

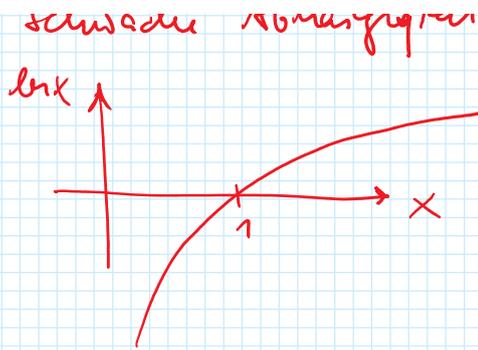
$$(S_2 - S_1) = nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$-W_0 = nR (T_h - T_k) \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

entscheidend

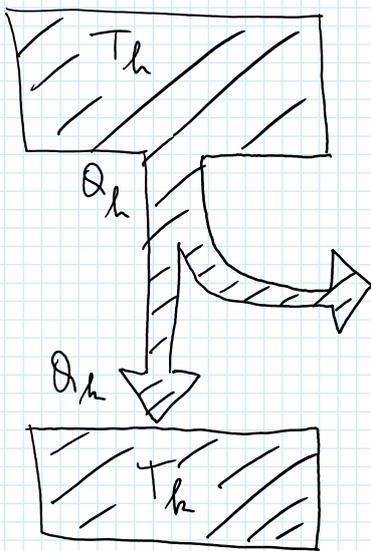
schwache Abhängigkeit
 $\ln x$

entscheidend



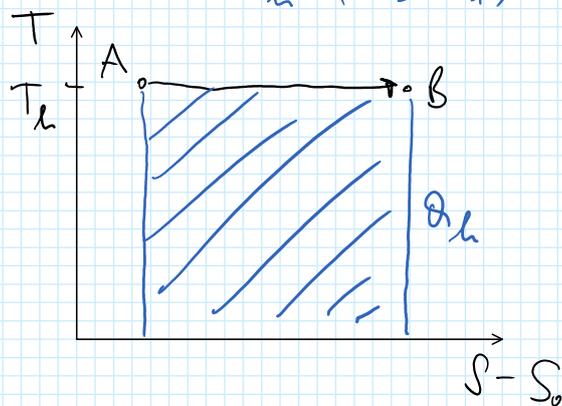
Ann. (s. Herleitung Entropie nach Clausius):

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \longrightarrow \frac{V_2}{V_1} \text{ kann also für beide} \\ \text{Temperaturen gelten}$$



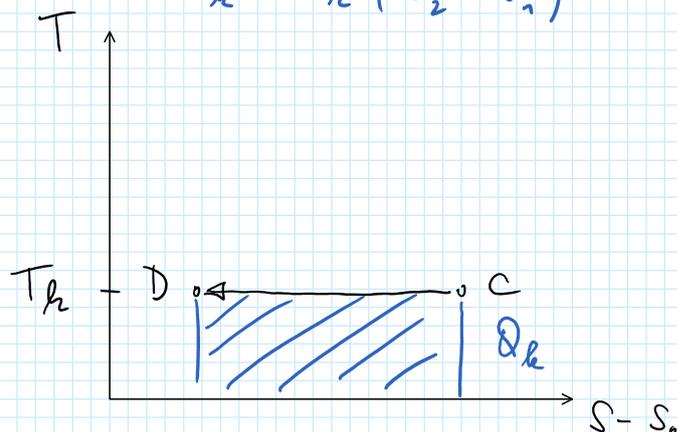
A → B: Q_h wird aufgenommen

$$Q_h = T_h \cdot (S_2 - S_1)$$



C → D: Q_h wird abgegeben

$$Q_h = T_h (S_2 - S_1)$$



$$|Q_h| > |Q_k|$$

$$|W_o| = |Q_h| - |Q_k|$$

Differenz der aufgenommenen Wärme ($|Q_h|$) und der abgegebenen Wärme ($|Q_k|$) wird in Arbeit umgewandelt.

Wirkungsgrad $\eta = \frac{|W_o|}{|Q_h|}$ $\left(\frac{\text{abgegebene Arbeit}}{\text{hineingekommene Wärme}} \right)$

$$\frac{|W_o|}{|Q_h|} = \eta_{\text{rev}} = \frac{|Q_h| - |Q_k|}{|Q_h|} = \frac{(T_h - T_k) \cdot (\cancel{S_2} - \cancel{S_1})}{T_h (\cancel{S_2} - \cancel{S_1})}$$

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_k}{T_h}$$

max. Wert: $\eta_{\text{rev}} = 1$ (Widerspruch zum 2. HS)

Nachdem arbeitet umso besser je kleiner $\frac{T_k}{T_h}$ ist (großer Temperaturunterschied)

irreversibel: $Q_{\text{irrev}} < Q_{\text{rev}}$

$$\eta = \frac{|Q_h| - |Q_k|}{|Q_h|}$$

$$A \rightarrow B (T_h):$$

Wärme wird aufgenommen ($Q > 0$)

rev \rightarrow irrev. \Rightarrow $|Q_h|$ sinkt

$$C \rightarrow D (T_h):$$

Wärme wird abgegeben

rev \rightarrow irrev
 η sinkt!

η sinkt!

Wärme wird abgegeben
($Q < 0$)
 $n_{\text{rev}} \rightarrow \text{irrev.} \Rightarrow |Q_k| \text{ steigt}$

$$\eta_{\text{irrev}} < \eta_{\text{rev}}$$

$$\eta \leq 1 - \frac{T_k}{T_h}$$

= bei reversibel
< bei irreversibel

entspricht 2. HS der Wärmelehre
(kein Perpetuum Mobile 2. Art)

$$\eta = 1 - \frac{T_k}{T_h} = \frac{|W_o|}{Q_{\text{Hinzugeht}}}$$

optimale Fall ($\eta \rightarrow 1$): $T_k \ll T_h$
 $\frac{T_k}{T_h} \rightarrow 0$

$$\frac{|W_o|}{Q_{\text{Hinzugeht}}} = 1$$

||
Hinzugehete Wärme wird

vollständig in Arbeit umgewandelt!

↓ nicht erlaubt (2. HS)
weil...

T_h muss sehr klein sein

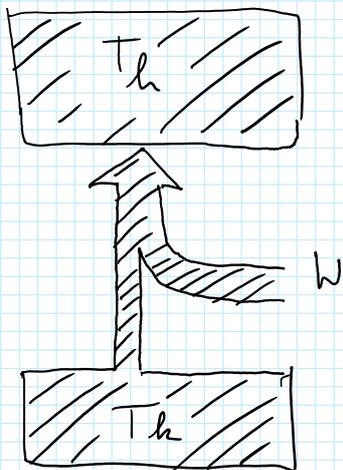
T_h viel größer als T_k

$$(T_h = 1 \text{ mK}, T_k = 800 \text{ K})$$

Umkehrung des Kreisprozesses

$$(A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A)$$

Arbeit hineingesteckt und Wärme ertragen



Kühlschrank
Klimaanlage

IV. 6 3. Hauptsatz der Thermodynamik

$$T = 0 \text{ K} : W = 1 \rightarrow S = k \cdot \ln W$$
$$S = 0$$

Nennst ^{also}

Wärmemesen:

$$\lim \Delta S = 0$$

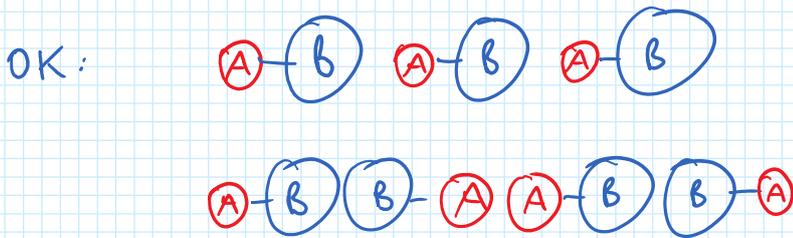
Nernst'sche Wärmekesseln: $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$

Die Entropie aller ideal kristallinen Stoffe ist Null bei $T = 0 \text{ K} \rightarrow S$ muss auch konstant sein

ABER: Molekül A-B mit Struktur



verschiedene Anordnungsöglichkeiten



$w > 1 \rightarrow S > 0$

Nullpunktentropie

Bsp.: $\text{H}_2\text{O} (s)$ (Wasseris)

2 Bindungen jedes O Atoms (O-H)

kurz und 2 Bindungen (O...H) lang

\rightarrow Nullpunktentropie = $3,4 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

V Kirchhoffsche Gesetze

(Statistische Beschreibung von Gas)

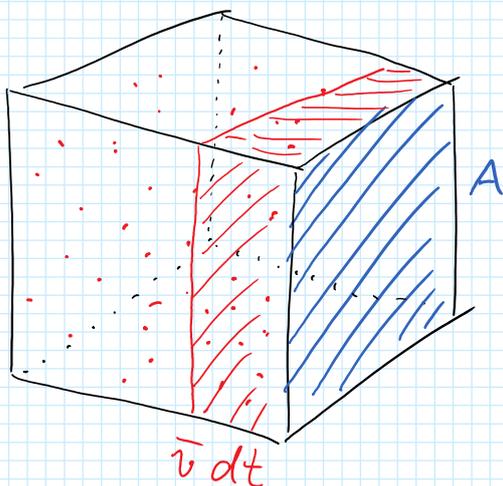


⇒ Atomare und makroskopische Größen verknüpfen ⇐

Annahmen:

- 1) Gas besteht aus Molekülen / Atomen, die ständig in zufälliger Bewegung
- 2) Moleküle sind klein gegen ihre mittlere Wegstrecke zwischen zwei Stößen: $\phi \ll \lambda$
- 3) keine Kräfte zwischen Teilchen
- 4) Teilchen sind kleine Kugeln
- 5) Bei Stößen gelten Energie- / Impulserhaltung

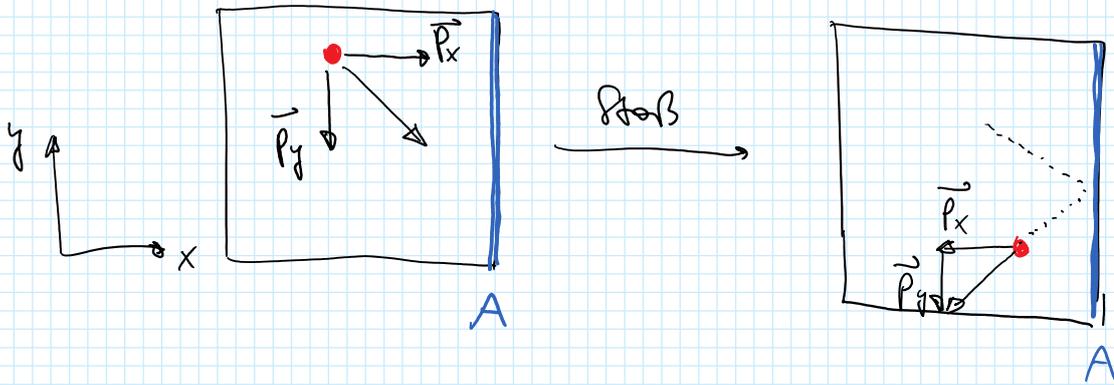
Wirkung des Stöße von Gaspartikeln auf die Wand A?



alle Teilchen haben die Geschwindigkeit \bar{v} (mittlere Geschwindigkeit)

$\frac{1}{3}$ der Teilchen bewegt sich entlang einer Raumrichtung

$\frac{1}{6}$ der Teilchen stößt mit A



\vec{p}_x kehrt sich um, \vec{p}_y bleibt gleich

Anzahl der Stöße mit A im Zeitraum dt :

trifft die Wand nicht in dt

trifft die Wand in dt

$$\frac{1}{6} N_D \cdot V_{\text{schiebe}}$$

$$N_D = \frac{2}{3} N$$

$$V_{\text{schiebe}} = \bar{v} dt \cdot A$$

Anzahl der Stöße: $\frac{1}{6} N_D \cdot A \bar{v} dt$