$$dS^{RAQ} = 0 \quad (4.26)$$

- Quelle oder Senke für Arbeit. Bsp: Kolben und Hebelsystem einer Dampfmaschine.
- Mechanik: Alle Systeme werden als RAQ angesehen.

ii) Reversible Wärmequelle RWQ

- Starre Wände, mit solch kurzer Relaxationszeit, dass alle Prozesse quasistatisch ablaufen:

$$dU^{RWQ} = đQ = TdS \quad (2.27)$$

- Dient als Wärmequelle oder -senke.

iii) Wärmereservoir

- Sehr große RWQ mit $T = T(U, V, N_1 .. N_r)$ und

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V, N_1 \dots N_r} = 0 \quad \text{für } U, V, N_i \to \infty \quad (4.28)$$

aufgrund der Homogenität vom Grad -1

- Also gilt $T = \text{const}$ für jeden Wärmefluss.

iv) Volumenreservoir

- Sehr große RAQ mit $P = P(U, V, N_1 .. N_r)$ und

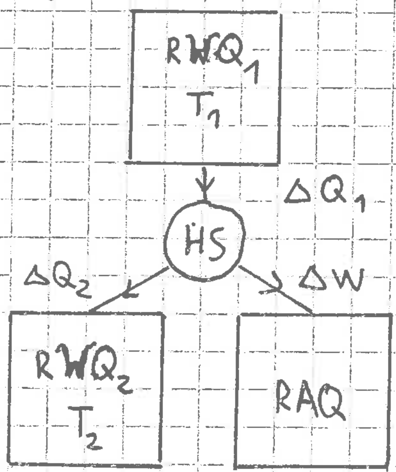
$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_{V, N_1 .. N_r} = 0 \quad (4.29)$$

- $P = \text{const}$ wenn Arbeit geleistet wird.
- Beispiel: Atmosphäre ist Wärme- und Volumenreservoir.

19.6.

4.5 Der Carnotprozess

a) Bemerkungen



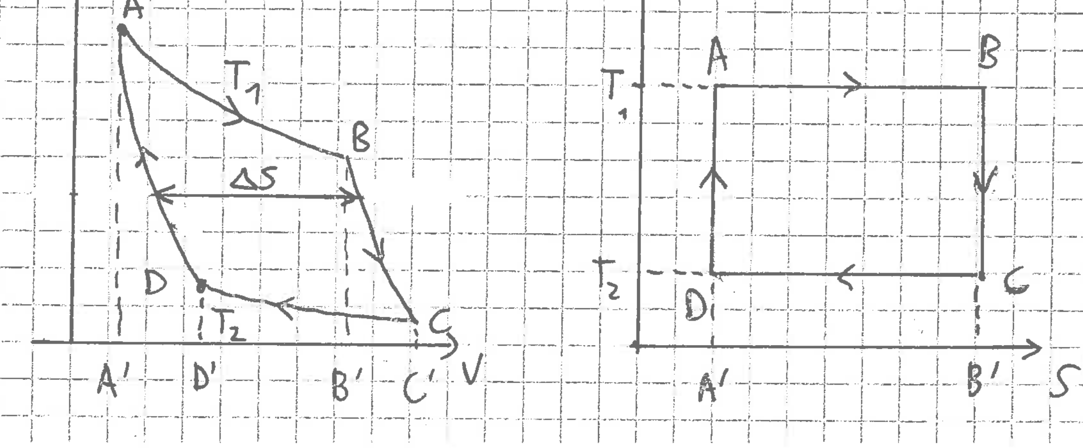
- Frage: Welche Prozesse gestatten eine reversible Verteilung von ΔQ_1 nach ΔQ_2 und ΔW?

- Antwort: Zyklische Prozesse, vermittelt durch ein Hilfssystem („Motor"), z.B. ein Gaszylinder mit Kolben und thermischer Kopplung.

- Nicola Léonard Sadi Carnot 1796 – 1832
  1824: „Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propre à developper cette puissance". /6

b) Schritte

- P–V und T–S Diagramme für HS:



- Isotherme $P \propto \frac{1}{V}$, Adiabaten $P \propto \frac{1}{V^\gamma}$

$A \to B$: HS an RWQ_1 gekoppelt und RAQ, isotherme Expansion

$\int_A^B PdV$ von HS nach RAQ : Fläche $ABB'A'$

$\Delta Q_1 = T_1 \Delta S$ von RWQ_1 nach HS: Fläche $ABB'A'$

$B \to C$ HS an RAQ gekoppelt, adiabatische Expansion

$\int_B^C PdV$ von HS nach RAQ: Fläche $BCC'B'$

$\Delta S = 0$

$C \to D$ HS an RWQ_2 und RAQ, isotherme Kompression,

$-\int_C^D PdV$ von RAQ nach HS: Fläche $DCC'D'$

$\Delta Q_2 = T_S \Delta S$ von HS nach RWQ_2 : Fläche $DCB'A'$

$D \to A$ HS an RAQ, adiabatische Kompression

$-\int_D^A PdV$ von RAQ nach HS: Fläche $ADD'A'$

$\Delta S = 0$

c) Bilanz

- Wärmeabsorption von HS aus RWQ_1: $\Delta Q_1 = T_1 \Delta S$
- Wärmeemission von HS nach RWQ_2: $\Delta Q_2 = T_2 \Delta S$
- Arbeitsabgabe von HS nach RAQ:

$\Delta W \overset{1.HS}{=} \Delta Q_1 - \Delta Q_2 = (T_1 - T_2)\Delta S$: Fläche $ABCD$

· Effizienz:

$$\boxed{\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}} \qquad (4.30)$$

d) Folgerungen

i) Nach dem „Prinzip der maximalen Arbeit" gilt wegen
$\Delta W_{rev} > \Delta W_{irr}$ immer $\eta_{rev} > \eta_{irr}$

ii) $\frac{\Delta Q_2}{T_2}$ wird als Entropie Kompensation benötigt.

Je kleiner T_2, desto kleiner der zurückzuführende Wärmefluss, umso höher die Effizienz.

iii) Da $\frac{\Delta Q_1}{T} = \frac{\Delta Q_2}{T}$ kann man $\frac{T_2}{T_1}$ messen.

5. Thermodynamische Potenziale

5.1. Legendretransformationen

a) Ziel

- Drücke die grundlegenden Relationen in Abhängigkeit von den intensiven Größen T, P, μ_K aus, da diese besser zu kontrollieren sind als die extensiven S, V, N_K

b) Problem

- Gegeben:

$$dU(S,V,N) \overset{(2.1)}{=} T(S,V,N)\,dS - P(S,V,N)\,dV + \mu(S,V,N)\,dN \qquad (5.1)$$

- Ersetze S durch T durch Inversion von

$$T = T(S,V,N) \rightarrow S = S(T,V,N) \qquad (5.2)$$

in $U = U(S(T,V,N),V,N) = U(T,V,N) \qquad (5.3)$

- (5.2) in differenzieller Form:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} dN \qquad (5.4)$$

- Eingesetzt in (5.2):

$$dU = \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}}_{C_V} dT - \underbrace{\left(P - T\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}}_{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}} dV + \underbrace{\left(\mu + T\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V}}_{\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}} dN \qquad (5.5)$$

- Problem: Aus $U(T,V,N)$, (5.3) und (5.5) kann man die Entropie nicht mehr zurückerhalten. Ersetzen von S durch T führt zu Informationsverlust!

23.06.2015