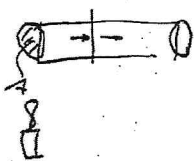


19/9) Transport von Wärmeenergie

Drei Prozesse:

- a) Wärmeleitung:
- Medium erforderlich
 - kein Transport von Materie



$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx}$$

Wärmeleitungs-gl.

$\frac{dQ}{dt}$: Wärmestrom

λ : Wärmeleitfähigkeit des Materials

A : Querschnittsfläche

- b) Konvektion:
- Medium erforderlich
 - Transport von Materie
- wegen $\rho = \rho(T)$

Bsp.: warme Luft steigt nach oben

- c) Wärmestrahlung:
- kein Medium erforderlich
 - Körper emittiert umso mehr (elektromagnet.) Wärmestrahlung, je größer T .
- Anten: Wärmestr. im sichtbaren Bereich

20/1) Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Wärmeenergie fließt von selbst

- ①
- immer aus dem wärmeren zum kälteren Körper, nie jedoch umgekehrt!

2. Hauptsatz der Thermodynamik

(ein Erfahrungssatz, d.h. nicht beweisbar).

Äquivalente Formulierung:

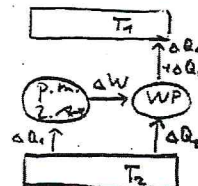
Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts anderes tut, als einem Reservoir Wärmeenergie zu entziehen und diese in mechanische Arbeit umzuwandeln.

oder Rörers:

②a) Ein perpetuum mobile 2. Art ist unmöglich.

Wieso sind ②a und ②b zu ① äquivalent?

Gäbe es eine solche Maschine, könnte sie eine Wärmepumpe antreiben, die Energie ΔQ von T_2 nach T_1 pumpt, was Φ widerspricht.



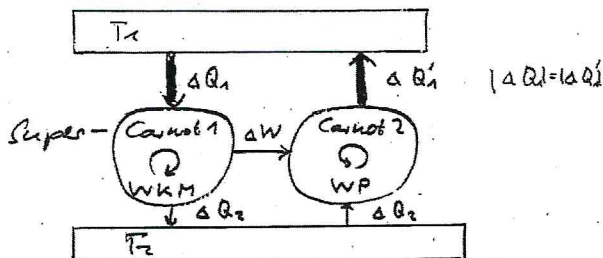
3

Es gilt sogar:

① Es gibt keine Wärmekraftmaschine, die einem höheren Wirkungsgrad hat als die Carnot-Maschine.

z.B.

Beweis: 2 ideale Carnot-Maschinen, eine als Wärmekraftmaschine, eine als Wärmepumpe.



Wegen $\eta_{WM} = \frac{1}{\eta_{WP}}$ sehen sich die Tätigkeiten dieser Maschinen gerade an.

Ersetze jetzt Carnot 1 gegen Maschine mit größerem η

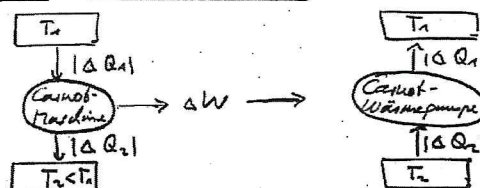
$\Rightarrow$ es wird mehr Wärme aus dem Res. gepumpt, als diesem entzogen wird

$\Rightarrow$ Widerspruch zu Formulierung ①!

20/2) Reversible und irreversible Prozesse

(= umkehrbar) (= unumkehrbar)

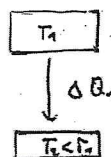
Beispiel: reversibler Prozess



Wieso reversibel?

2d kann jederzeit ΔW wieder verwenden, um ΔQ_2 und ΔQ_1 "zurückpumpen" mit einer Carnot-Wärmepumpe ohne Energiebedarf etc. von außen.

Beispiel: irreversibler Prozess:



Keine Maschine mit ideal (z.B. reibungsfrei) gibt es in der Praxis. Keine völlig reversiblen Prozesse.

4

5/3) Reduzierte Wärme und Entropie

a) gefragt: ein (quantitativer) Maß für die Reversibilität eines Kreisprozesses.

Lösung: reduzierte Wärmemenge $\frac{\Delta Q}{T}$

ΔQ : ausgetauschte Wärmemenge

T : Temp., bei der der Austausch stattfand.

$$dS := \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad \text{bei reversiblen Prozessen !!}$$

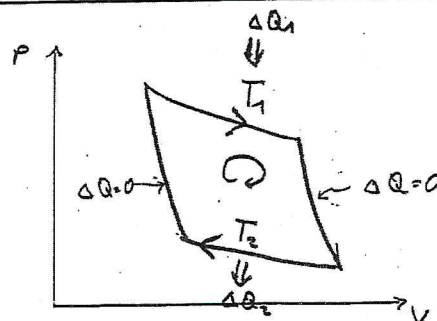
Entropie S : wird definiert als eine Größe, deren Änderung $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ beträgt.

Folge: falls $\Delta Q_{\text{rev}} = 0$, ist $\Delta S = 0$

Keine Entropieänderung ΔS bei (rev.) adiabatischen Prozessen:

Adiabaten sind Linien konstanter Entropie, sog. Isentropen (bei rev. Proz.)

6) red. Wärme und Entropie beim Carnot-Prozess



Wie fanden:

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \Leftrightarrow \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta S_c = 0$$

Die Summe aller Entropieänderungen bei 1 Zyklus des Carnot-Prozesses ist Null.

(gilt für beide Umlaufrichtungen).

$\Rightarrow$ Entropie S ist Zustandsgröße

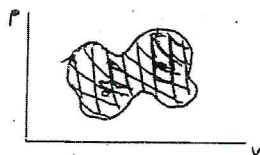
(hängt nur vom Zustand ab, nicht jedoch vom Weg, auf dem man erreicht wurde).

7) Entropieänderung bei rev. und irrev. Kreisprozessen

Man findet allgemein:

Bei reversiblen Kreisprozessen ist $\Delta S = 0$

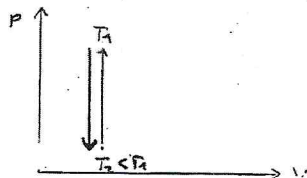
Beweis: jeder ^{rev.} Kreisprozess läßt sich durch Überlagerung $\Rightarrow$ viele (unfinitesimal) kleine Carnot-Prozesse darstellen.



Ferner gilt:

Bei irreversiblen Kreisprozessen nimmt die Entropie zu, d.h. $\Delta S > 0$

Beispiel: statt Carnot-Prozess direkt von oben abkühlen auf T_2 und anschließend Erwärmen auf T_1 : ein ^{irrev.} Kreisprozess



8) Nullpunkt der Entropie und 3. Hauptsatz

Bis jetzt: unsere Berechnung von ΔS , nicht von S .

Wo liegt der Nullpunkt von S ?

Am absoluten Nullpunkt $T = 0\text{ K}$ gilt: $S = 0$ (für reine Stoffe).

3. Hauptsatz der Thermodynamik



$$c_v \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0$$



Es ist prinzipiell unmöglich, den absoluten Temperatur-Nullpunkt zu erreichen.

Bei reversiblen Kreisprozessen ist $\Delta S_{\text{ges}} = 0$, bei irreversiblen Kreisprozessen nimmt die Entropie zu, d.h. $\Delta S_{\text{ges}} > 0$.

$$p \cdot V = n R \cdot T \Leftrightarrow p = \frac{n R T}{V}$$

$$dU = \alpha W$$

$$C_V dT = -p dV = -\frac{n R T}{V} dV \quad | : T$$

$$C_V \frac{dT}{T} = -R \cdot \frac{dV}{V} \quad | \int_{T_1}^{T_2}$$

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V} = \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-R}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-R}$$

$$\frac{T_2^{C_V} \cdot V_2^R}{T_1^{C_V} \cdot V_1^R} = 1 \Leftrightarrow T_2^{C_V} \cdot V_2^R = T_1^{C_V} \cdot V_1^R$$

Poisson-Gleichungen

$$\Rightarrow T^{C_V} \cdot V^R = \text{const}$$

mit $R = C_P - C_V$:

$$T^{C_V} \cdot V^{C_P - C_V} = \text{const} \quad | C_V - R \text{ Werd}$$

$$T \cdot V^{\frac{C_P - C_V}{C_V}} = T \cdot V^{\frac{C_P}{C_V} - 1} = \text{const}$$

Adiabaten-Gleichungen

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{C_P}{C_V}} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-1} \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{C_P}{C_V}} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \text{const}$$

$$\Rightarrow p \cdot V^{\kappa} = \text{const} \quad \kappa = \frac{C_P}{C_V}$$

1) polytrope Zustandsänderung

* isotherm: ideale Anheftung an Wärmebad mit $T = \text{const.}$

$$\Rightarrow p \cdot V^1 = \text{const}$$

perfektes Wärmeaustausch

* adiabatisch: keine Wärmeaustausch mit Wärmebad

$$\Rightarrow p \cdot V^{\kappa} = \text{const}$$

$\kappa_{\text{gas}} > 1$

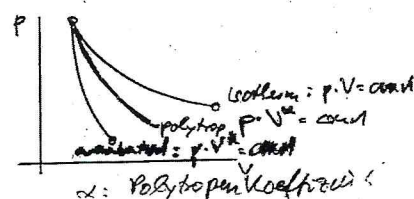
Adiabaten verlaufen im pV -Diagramm steiler als Isothermen (weil $\kappa = \frac{C_P}{C_V} > 1$)

* polytrop: Zwischenfall (oder Realfall):

$$\Rightarrow p \cdot V^{\alpha} = \text{const}$$

mit $1 < \alpha < \kappa$

(unvollständ. Wärmeaustausch)



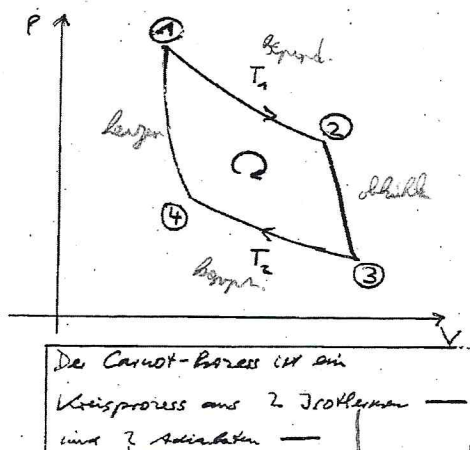
4) Der Carnotsche Kreisprozess

a) Kreisprozess

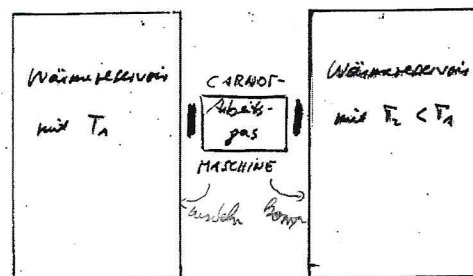
* Eine Abfolge thermodynamischer Prozesse, an denen sich ein System wieder dem Ausgangszustand (gleich p, V, T wie am Anfang) annähert, heißt Kreisprozess.

* Kann ein Kreisprozess in beiden Richtungen verlaufen, so heißt er reversibel.

b) Ablauf des Carnot-Prozesses



2 → 3 / 4 → 1 → 1 → 2 / 3 → 4



Wärmereservoir sind riesige Wärmespeicher mit ("fast") unendlicher Wärmekapazität und gleichbleibender Temperatur.

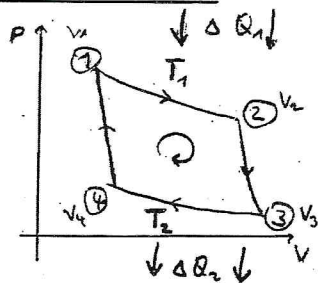
Man macht den Carnot-Prozess folgender:

① → ② isotherme Expansion bei isothermer Anheftung an Wärmeres. T_1

③ → ④ isotherme Komp. bei isothermer Anheftung an Wärmeres. $T_2 < T_1$

② → ③ } Adiab. Expansion bzw. Kompression, d.h. $Q = 0$, d.h. Abheftung von beiden Wärmebädern, kein Wärmeaustausch.

c) Die 4 Teilschritte des Carnot-Prozesses

① → ② Isotherme Expansion bei T_1

$$T = \text{const} \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

Das bei T_1 zugeführte ΔQ_1 wird vollständig wieder in Form von mechan. Arbeit abgegeben.

② → ③ Adiab. Expansion von V_2 auf V_3

$$\Delta Q = 0$$

$$\Delta W_{23} = \Delta U = U(T_2) - U(T_1) < 0$$

Die beim Expansion nach außen "abgegebenen" / verrichtete Arbeit stammt aus innerer Energie des Systems → Abkühlung auf T_2

③ → ④ Isotherme Kompression bei T_2

$$T = \text{const} \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Delta Q_2 = -\Delta W_{34} = \int_{V_3}^{V_4} p \, dV = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0$$

Die bei der isotherm. Kompression am System verrichtete mechan. Arbeit fließt vollständig in das kalte Reservoir ab.

④ → ① Adiabatische Kompression von V_4 auf V_1

$$\Delta Q = 0$$

$$\Delta W_{41} = \Delta U = U(T_1) - U(T_2) > 0$$

$$\text{Bemerkung: } \Delta W_{41} + \Delta W_{23} = 0$$

Adiab. Kompression erhöht das Arbeitspot. von T_2 auf T_1 .

für die beiden Adiabaten gilt ferner:

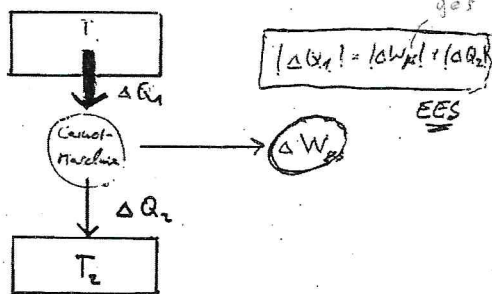
$$\textcircled{2} \rightarrow \textcircled{3} \quad T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1} \quad (\kappa) \text{ "reife" Adiabate}$$

$$\textcircled{4} \rightarrow \textcircled{1} \quad T_2 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1} \quad (\kappa\kappa) \text{ "junge" Adiabate}$$

$$(\kappa):(\kappa\kappa) \quad \left| \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \right| \quad \text{ein Carnot-Prozess} \quad (\kappa\kappa\kappa)$$

5) Energiebilanz und Wirkungsgrad der Carnot-Maschine

a) Energiebilanz



$$\Delta Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

(κκκκ)

$$\left. \begin{array}{l} \Delta Q_1 \\ \Delta Q_2 \\ - \Delta W_{\text{ges}} \end{array} \right\} = 0$$

$$\Delta W_{\text{ges}} = \Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41}$$

$$= -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$= \dots + nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\stackrel{(\kappa\kappa\kappa)}{=} \dots + nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\Delta W_{\text{ges}} = -nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

d.h. Arbeit wird vom System nach außen abgegeben: pro Umlauf: ΔW_{ges}

b) Wirkungsgrad

Ziel einer Wärmekraftmaschine:
Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Arbeit.

Dies gelingt allerdings auch bei der noch so idealen - reibungsfrei laufenden - Carnot-Maschine nie zu 100%.

Wirkungsgrad η einer Wärmekraftmaschine:

$$\eta = \frac{\text{pro Zyklus vom System verrichtete Arbeit } |\Delta W_{\text{ges}}|}{\text{pro Zyklus dem warmen Res. entnommene } |\Delta Q_1|}$$

$$\eta = \frac{|\Delta W_{\text{ges}}|}{|\Delta Q_1|}$$

für Carnot-Prozess

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

$$\eta_{\text{max}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

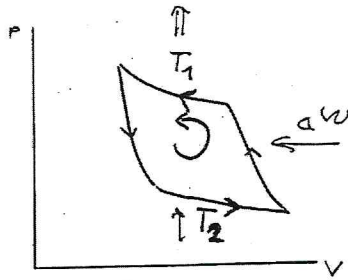
Wirk-ideale Maschine, Reibung etc. $\Rightarrow \eta < \eta_{\text{max}}$

9

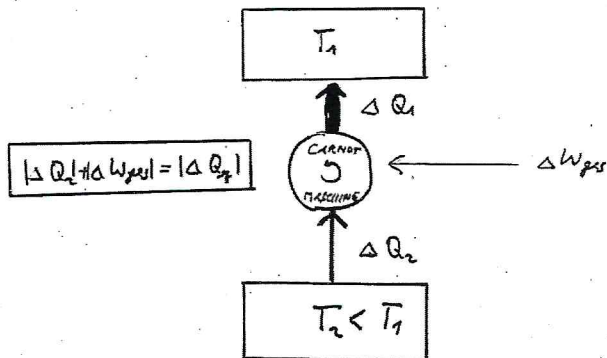
6) Die rückwärts laufende Carnot-Maschine

a) Energiebilanz

Kompression bei
hohen Temp.,
Expansion bei
tiefen Temp.;



Alle Energien wechseln Vorzeichen:



Unter Verzicht von mechan. Arbeit wird
Wärmeenergie ΔQ_2 dem kalten Reservoir
entzogen und in das wärmere Res. gepumpt.

10

b) Verwindung als "Kühlschrank", sog. Kältemaschine

Nutzen: unterem Res. wird ΔQ_2 entzogen.

Wirkungsgrad als Kältemaschine

$$\eta_k = \frac{|\Delta Q_2|}{|\Delta W_{ges}|} = \frac{nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\eta_k = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

η_k groß, falls $(T_1 - T_2)$ klein (klein).

c) Verwindung als Wärmepumpe

Nutzen: Energiezufuhr an das wärmere Res.

Wirkungsgrad als Wärmepumpe:

$$\eta_w = \frac{\Delta Q_1}{\Delta W_{ges}} = \frac{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

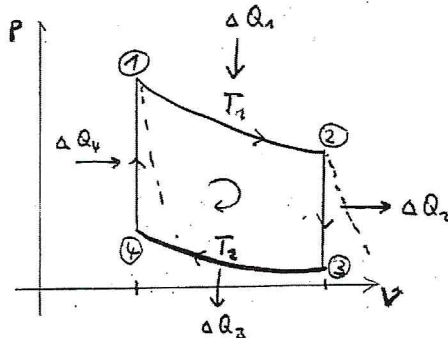
$$\eta_w = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} \geq 1 (!)$$

* Vorteil der Wärmepumpe im Vgl.
zu dieser Verwindung:

* η_w ist $\frac{1}{\eta_{max}}$ (Kehrwert von η der
Wärmeleistungsmaschine)

11

7) Stirling-Prozess und Heißluftmotor



Stirling-Prozess: Kreisprozess aus
zwei Isochoren und zwei Isothermen.

Im Gegensatz zum Carnot-Prozess
treten noch ΔQ_3 und ΔQ_4 auf

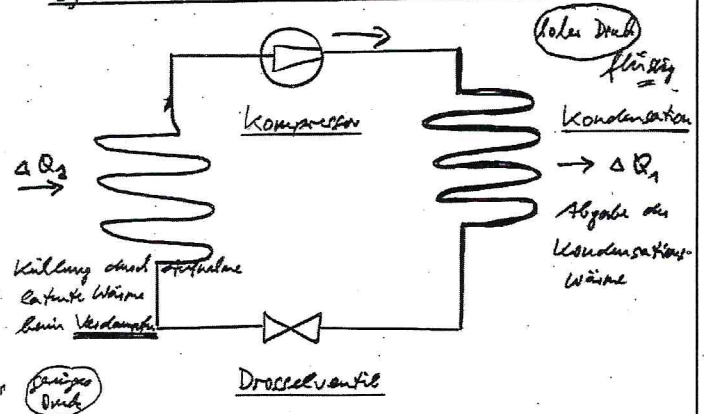
mit $\Delta Q_2 = -\Delta Q_4 = nC_v \cdot (T_2 - T_1)$

$$\eta_{St} \leq \eta_{Carnot}$$

Falls ΔQ_2 nicht vollständig
zurückgewonnen wird,
und als ΔQ_4 wieder zugeführt wird,
hat Stirling-Maschine geringeren
Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine.

Technische Realisierung mit (Helium)
Zwischenspeicherung von ΔQ_2 : Heißluftmotor
(ist kein Verbrennungsmotor)

8) Technische Kälteschleife und "Wärmepumpe" 12



* Verflüssigung durch Kompression

* Verdampfung und Entspannung beim
Drosselventil

3 Möglichkeiten für Kältemaschine

1) Lichte-Verfahren → flüssige Luft

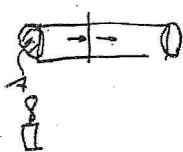
2) Wärmepumpe

3) Kältepumpe → kalte Wärme

13/9) Transport von Wärmeenergie

Drei Prozesse:

- a) Wärmeleitung: - Medium erforderlich
- kein Transport von Materie



$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \quad \text{Wärmeleitungs-gl.}$$

$\frac{dQ}{dt}$: Wärmestrom

λ : Wärmeleitfähigkeit des Materials

A : Querschnittsfläche

- b) Konvektion: - Medium erforderlich
- Transport von Materie
wegen $\rho = \rho(T)$
[Bsp.: warme Luft steigt nach oben]

- c) Wärmestrahlung: - kein Medium erforderlich
- Körper emittiert umso mehr (elektromagnet.) Wärmestrahlung, je größer T .
[Beispiel: Wärmest. im Vakuum Raum]

20/3) Reduzierte Wärme und Entropie

- a) gefragt: ein (quantitativer) Maß für die Reversibilität eines Kreisprozesses.

Lösung: reduzierte Wärmemenge $\frac{dQ}{T}$

dQ : ausgetauschte Wärmemenge

T : Temp., bei der der Austausch stattfindet.

$$dS := \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \text{bei reversiblen Prozessen !!}$$

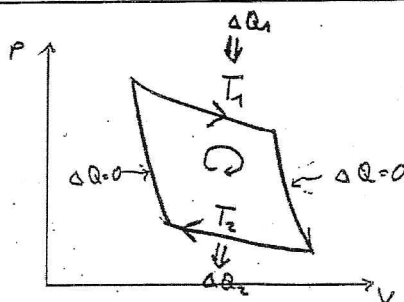
Entropie S : wird definiert als eine Größe, deren Änderung $\frac{dQ_{rev}}{T}$ beträgt.

Folge: falls $dQ_{rev} = 0$, ist $dS = 0$

keine Entropieänderung dS bei (rev.) adiabatischen Prozessen:

Adiabaten sind Linien konstanter Entropie, sog. Isentropen (bei rev. Proz.)

15) red. Wärme und Entropie beim Carnot-Prozess



Wie fanden:

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \Leftrightarrow \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta S_c = 0$$

Die Summe aller Entropieänderungen bei 1 Zyklus des Carnot-Prozesses ist Null.

(gilt für beide Umlaufrichtungen).

→ Entropie S ist Zustandsgröße

(hängt nur vom Zustand ab, nicht jedoch vom Weg, auf dem dieser erreicht wurde).

4) Nullpunkt der Entropie und 3. Hauptsatz

Besiegt: unsere Berechnung von dS , nicht von S .

Wo liegt der Nullpunkt von S ?

Am absoluten Nullpunkt $T = 0K$ gilt: $S = 0$ (für reine Stoffe).

3. Hauptsatz der Thermodynamik



$$C_v \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0$$



Es ist prinzipiell unmöglich, den absoluten Temperaturnullpunkt zu erreichen.

Bei reversiblen Kreisprozessen ist $\Delta S_c = 0$, bei irreversiblen Kreisprozessen nimmt die Entropie zu, d.h. $\Delta S_{ges} > 0$.