Ergebnis:

1. Prozess-Schritt: $\Delta U = 0$ , $|\Delta Q| = |\Delta W|$

Expansion bei T = const

$$\Delta Q_1 = n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta W_1 = - n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2. Prozess-Schritt: $\Delta Q = 0$ $\Delta U = \Delta W$

Expansion adiabatisch

$$\Delta W_2 = n C'_V (T_2 - T_1) \qquad T_1 > T_2$$

3. Prozess-Schritt: analog zum 1. Pr.-Schritt

Kompression bei T = Const

$$\Delta Q_3 = - n R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\Delta W_3 = n R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

4. Prozess-Schritt: analog zu 2. Pr.-Schritt

$\Delta U = \Delta W$

Kompression adiabatisch

$$\Delta W_4 = n C'_V (T_1 - T_2)$$

Ergo:
Die Teilschritte 2 & 4 heben sich gegenseitig auf. Das ist vernünftig, weil
(a) nur in diesen Schritten die innere Energie geändert wird und
(b) nach Durchlaufen des Kreisprozesses das Medium im gleichen Zustand sein muss.

Damit beschreibt der Prozess eine **Wärmekraft-maschine**, deren Arbeitsmedium unverändert bleibt, während Arbeit und Wärme mit der Umgebung „ausgetauscht“ werden.

Bei der hier betrachteten Prozessführung gilt:

$|\Delta W_1| > |\Delta W_3|$, d.h. es wurde Netto eine Arbeit verrichtet (dazu wurde Wärme zugeführt)

Definition:
Das Verhältnis von (nach außen) geleisteter Arbeit und (von außen) zugeführter Wärmemenge nennt man den Wirkungsgrad.

$$\eta = \frac{-\sum_i \Delta W_i}{\sum_j \Delta Q_j^{\text{zugef.}}}$$

für den Carnot-Prozess (reversible isotherm. und adiabat. Prozess-Schritte am idealen Gas)

$$\eta_{\text{Carnot}} = -\frac{\Delta W_1 + \Delta W_3}{Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_3}{\Delta Q_1}$$

Beachte:
- Es wird in der Definition die nach außen geleistete Arbeit als positiv angesetzt.
- Nur im ersten Schritt wird Wärme zugeführt.
- Im dritten Schritt wird Arbeit am System verrichtet und Wärme freigesetzt. (Die Ingenieure nennen das auch Verlustwärme, weil sie nicht genutzt werden kann.)

$$\eta_{Carnot} = \frac{n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - n R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Mit Poisson-Gleichung

$$\eta_{Carnot} = \frac{n R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\boxed{\eta_{Carnot} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}}$$

$$T_1 > T_2$$

Beachte:
- $T_1 > T_2$ , entsprechend der Herleitung !
- Der Wirkungsgrad der Carnotschen Wärmekraft-maschine ist groß, wenn $T_1 >> T_2$ (Dampfmaschine, Verbrennungsmotoren)
- Definition der thermodynamischen Temperaturskala (Kelvin): Die Temperaturen zweier Wärmereservoirs lassen sich vergleichen, wenn man die beim Carnot-Prozess übertragenen Wärmemengen oder den Wirkungsgrad misst: ~~Mit dem Tripelpunkt des Wassers als Fixpunkt (273,16 K) wird so die thermodynamische Temperatur definiert.~~

Durchläuft eine Wärmekraftmaschine den Kreisprozess in der umgekehrten Richtung, so wird Arbeit am System verrichtet und Wärme an das Reservoir mit höherer Temperatur abgegeben.

d.i. eine **Wärmepumpe**

Für die Leistungszahl einer Wärmepump gilt:

$$\varepsilon_{WP} = \frac{\text{abgegebene Wärme (bei } T \text{ hoch)}}{\text{an das System geleistete Arbeit}}$$

für WP nach Carnot-Prozess:

$$\boxed{\varepsilon_{WP}^{\text{Carn.}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta}}$$

Andererseits wird bei dem Prozess dem Wärmereservoir bei niedrigerer Temperatur Wärme entzogen,

d.i. **Kältemaschine**.

Für die Leistungszahl gilt:

$$\varepsilon_{K} = \frac{\text{aufgenommene Wärme (bei } T = \text{tief)}}{\text{an System geleistete Arbeit}}$$

für KM nach Carnot:

$$\varepsilon_{K}^{\text{Carnot}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

## E) 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ist ein Erfahrungssatz. Er schränkt den ersten Hauptsatz auf Vorgänge ein, die in der Natur auch beobachtbar sind.

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts anderes bewirkt als Erzeugung mechanischer Arbeit und Abkühlung eines Wärmebehälters.
„Unmöglichkeit eines Perpetuum Mobiles 2. Art“

Daraus folgt:

- Es gibt keine Wärmekraftmaschine, die einen höheren Wirkungsgrad hat als die Carnotsche Maschine.
- Alle reversibel arbeitenden Maschinen haben den gleichen Wirkungsgrad. Die Carnotsche Maschine kann als Synonym für reversibel arbeitende Maschinen verstanden werden.
- Der Wirkungsgrad der Carnotschen Maschine ist immer < 1 ! Das heißt aber andererseits, dass es nicht möglich ist Wärme vollständig in Arbeit zu verwandeln.
- Für irreversibel arbeitende Maschinen gilt

$$\eta_{irr} < \eta_{Carnot}$$

Für die Carnotsche Maschine gilt (s.o.):

$$\eta_{Carn.} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Daraus folgt:

$$\boxed{\frac{\Delta Q_{1\,rev}}{T_1} + \frac{\Delta Q_{2\,rev}}{T_2} = 0}$$

$\Delta Q_{rev} \hat{=}$ reversibel zu- oder abgeführten Wärmemengen

**ΔQ/T** nennt man reduzierte Wärme(menge)

und für die irreversibel arbeitende Maschine
(Wärmeaustausch bei $T_1$ & $T_2$)

$$\eta_{irr} < \eta_{rev}$$

$$\frac{\Delta Q_{1\,irr} + \Delta Q_{2\,irr}}{\Delta Q_{1\,irr}} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\Delta Q_{1\,irr}}{T_1} + \frac{\Delta Q_{2\,irr}}{T_2} < 0}$$

Es lässt sich allgemein zeigen (durch Zerlegung in beliebig viele Carnot-Prozesse), dass für jeden **reversiblen** Kreisprozess gilt:

$$\boxed{\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0}$$