

# Experimentalphysik II: Thermodynamik

Ferienkurs Wintersemester 08/09

William Hefter

23/02/2009

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>2</b>
1.1	Temperatur, Wärme und Arbeit . . . . .	2
1.1.1	Erster Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	3
1.1.2	Wärmeübertragung . . . . .	3
1.2	Kinetische Gastheorie . . . . .	4
1.2.1	Grundbegriffe . . . . .	4
1.2.2	Statistische Mechanik . . . . .	5
1.3	Adiabatische Prozesse . . . . .	8
1.4	Zusammenfassung der Prozesse . . . . .	8
1.5	Reale Gase . . . . .	9
1.6	Entropie und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	10
1.6.1	Zur Berechnung von $\Delta S$ . . . . .	10
1.6.2	Kreisprozesse . . . . .	11

# 1 Thermodynamik

## 1.1 Temperatur, Wärme und Arbeit

**Kelvin-Skala:** Absolute Skala, definiert über Helium-Druck.

$$0\text{K} \triangleq -273,15^\circ\text{C}$$

**Celsius-Skala:** An alltägliche Bedürfnisse, über Schmelz- und Siedepunkt von Wasser angepasste Skala.

**Thermische Ausdehnung** Aufgrund der Molekularbewegung stoßen sich Atome bei höheren Temperaturen stärker ab, was zur Ausdehnung des Materials führt.

$$\begin{aligned}\Delta L &= \alpha L \Delta T & \alpha: \text{Längenausdehnungskoeff.} \\ \Delta V &= \beta V \Delta T & \beta: \text{Volumenausdehnungskoeff.}\end{aligned}$$

wobei im Allgemeinen  $\beta \approx 3\alpha$  gilt.

**Bemerkung:**  $\alpha$  und  $\beta$  müssen nicht konstant sein, siehe z.B. Wasser:  $\beta < 0$  für  $0^\circ\text{C} < T < 4^\circ\text{C}$ .

**Wärme** ist thermische Energie, oder genauer

Wärme ist aufgrund einer Temperaturdifferenz zweier Körper zwischen ihnen übertragene Energie.

**Konvention:**  $\Delta Q > 0$ , wenn dem System Wärme zugeführt wird.

$\Delta Q < 0$ , wenn dem System Wärme entzogen wird.

**Wärmekapazität** bezeichnet die benötigte Wärmemenge pro Temperaturerhöhung, d.h.:  $\Delta Q = C \Delta T$ ,  $[C] = \text{J/K}$ . Praktischer sind materialspezifische Größen:

- Spezifische Wärmekapazität:

$$\Delta Q = mc \Delta T \quad [c] = \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

- Molare Wärmekapazität:

$$\Delta Q = n c_{mol} \Delta T \quad [c_{mol}] = \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

**Latente Wärme** Bei Phasenübergängen nimmt ein Stoff Wärme auf bzw. gibt sie ab, ohne seine Temperatur zu ändern. Die Energie wird aufgewendet, um den Stoff z.B. nach und nach verdampfen zu lassen (Verdampfungsenergie) oder wird nach und nach entzogen, wobei der Stoff erstarrt (Kristallisationsenergie). Dabei ändert sich die Temperatur nicht. Diese Energie nennt man die **latente Wärme**  $L_w$  mit der Einheit  $\frac{\text{J}}{\text{kg}}$ .

Zum Beispiel bleibt die Temperatur beim Einfrieren von Wasser solange bei  $0^\circ\text{C}$ , bis das ganze Wasser gefroren ist, und sinkt erst dann weiter ab.

**Arbeit** Ein Gas kann bei einer Volumenänderung Arbeit verrichten, bspw.: hebt ein Gas durch Ausdehnung einen Zylinderdeckel an, wird für einen infinitesimalen Weg  $ds$  die Arbeit

$$dW = -F ds = -pA ds = -p dV$$

verrichtet. Dieses Ergebnis gilt auch ganz allgemein, woraus folgt:

$$\Delta W = \int dW = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Es muss also "nur" die Druckfunktion des Systems bekannt sein. Es gilt analog zur Wärme

**Konvention:**  $\Delta W > 0$ , wenn an dem System Arbeit verrichtet wird.  
 $\Delta W < 0$ , wenn das System Arbeit leistet.

### 1.1.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Die **innere Energie**  $\Delta U$  eines Systems setzt sich ausschliesslich zusammen aus der Änderung der Wärme des Systems,  $\Delta Q$  und der am System verrichteten Arbeit bzw. der vom System verrichteten Arbeit  $\Delta W$ .

**Erster Hauptsatz:**

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

$$(dU = dQ + dW)$$

Aus den Konventionen für die Vorzeichen von Wärme und Arbeit ergibt sich:

$\Delta U > 0$ , wenn dem System Energie zugeführt wird.  
 $\Delta U < 0$ , wenn dem System Energie entzogen wird.

Wichtige Spezialfälle:

- **Adiabatische Expansion:** Ein Prozess wird so schnell oder so thermisch isoliert ausgeführt, dass keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird:  $\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta U = \Delta W$ .
- **Isochose Zustandsänderung:** (konstantes Volumen)  $p dV = 0 \Rightarrow \Delta U = \Delta Q$ .
- **Kreisprozess:** Der Ausgangszustand wird immer wieder hergestellt, also  $\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta Q = -\Delta W$ .

### 1.1.2 Wärmeübertragung

Es gibt drei Arten der Wärmeübertragung: **Leitung, Konvektion und Strahlung.**

**Wärmeleitung** Zwei Stoffe sind über einen Wärmeleiter der Dicke  $L$ , Kontaktfläche  $A$  und Wärmeleitkoeffizient  $\lambda$  verbunden. Dann gilt für die übertragene Wärmeleistung:

$$P = \left| \frac{dQ}{dt} \right| = \lambda \frac{A}{L} (T_{heiss} - T_{kalt})$$

mit dem

**Wärmeleitkoeffizient**  $\lambda$       $[\lambda] = \frac{W}{mK}$

**Bemerkung:** analog zum Ohmschen's Gesetz und Widerstand definiert man auch einen *Wärmewiderstand*  $R_Q = \frac{L}{\lambda A} \Rightarrow \Delta T = R_Q \frac{dQ}{dt}$  ("U = RI").

**Konvektion** Wärmetransport durch Auftrieb in Stoffen unterschiedlicher Dichten, die aus einem Temperaturunterschied entstanden sind. Im Unterschied zu Wärmeleitung wird hier Materie transportiert.

**Wärmestrahlung** Jeder Körper mit  $T > 0\text{K}$  strahlt Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung aus. Das Spektrum dieser Strahlung ist gegeben durch das Planck'sche Strahlungsgesetz. Integriert man dieses über das gesamte Frequenzspektrum, so findet man das

**Stefan-Boltzmann-Gesetz**

$$P_{rad} = \sigma \epsilon A T_K^4$$

mit der **Stefan-Boltzmann-Konstante**  $\sigma = 5,67 \cdot 10^8 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4}$ , der Fläche  $A$  des strahlenden Körpers, dessen Temperatur  $T_K$  und dem **Emissionsgrad**  $\epsilon \in [0, 1]$ . Für  $\epsilon = 1$  liegt ein **Schwarzer Körper** vor.

Nach dem Kirchoff'schen Strahlungsgesetz sind **Emissions- und Absorptionsgrad gleich**. Ein schwarzer Körper ist also gleichzeitig ein perfekter Strahlung ein Absorber (unsere Sonne ist ein sehr gutes Beispiel).

Analog **absorbiert** ein Körper Strahlung aus einer Umgebung mit Temperatur  $T$  gemäß

$$P_{abs} = \sigma \epsilon A T_{Umgebung}^4$$

Die Differenz der abgestrahlten und absorbierten Leistung ist also:

$$\Delta P = \sigma \epsilon A (T_K^4 - T_{Umgebung}^4)$$

Das Maximum der Strahlungskurve - die Wellenlänge, die die meiste Strahlung des Körpers hat - verschiebt sich mit der Temperatur gemäß dem:

**Wien'sches Verschiebungsgesetz**

$$\lambda_{max} = \frac{2898,7 \mu\text{mK}}{T}$$

## 1.2 Kinetische Gastheorie

### 1.2.1 Grundbegriffe

**Avogadro-Zahl** Anzahl der Teilchen pro Mol:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

**Stoffmenge** Molmenge einer Probe:

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}$$

**Ideales Gas** ist definiert als

- punktförmige Moleküle
- keine Wechselwirkung der Teilchen untereinander bis auf
- elastische Stöße

Aus den Beobachtungen  $pV = const.$  (Boyle-Marriotte) und  $p/T = const.$  (Gay-Lussac) folgt (für "geringe" Dichten)

**Ideales Gasgesetz**

$pV = nRT$ $= Nk_B T$
-----------------------

mit

$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	<b>allgemeine Gaskonstante</b>
$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,23 \cdot 10^{23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$	<b>Boltzmann – Konstante</b>

Für ideale Gase ergibt sich damit schon mal:

- Arbeit bei isothermen Prozessen ( $T = const.$ ):

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

$$= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- Arbeit bei isochoren Prozessen ( $V = const.$ ) ist immer noch:

$$W = 0$$

- Arbeit bei isobaren Prozessen ( $p = const.$ ):

$$W = -p\Delta V$$

**1.2.2 Statistische Mechanik**

Die Teilchen eines Gases haben nicht alle diesselbe Geschwindigkeit. Die tatsächlichen Geschwindigkeiten sind statistisch verteilt; diese Verteilung ist die **Maxwell-Verteilung** und kann als Wahrscheinlichkeitsverteilung aufgefasst werden:

**Maxwell-Verteilung:**

$P(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left( \frac{m}{k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$
---

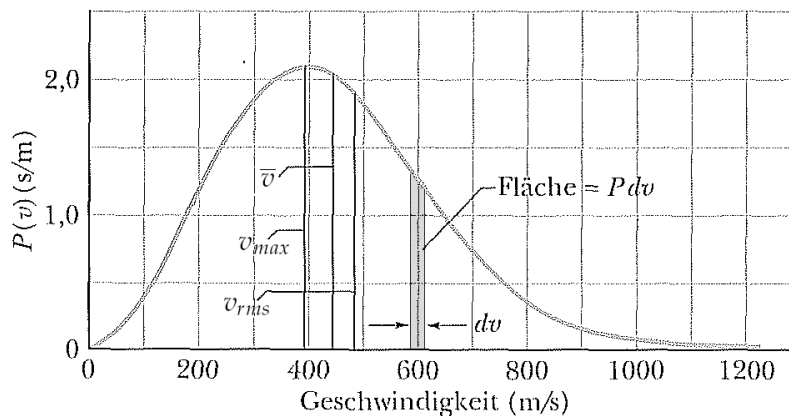


Abbildung 1: Maxwell-Verteilung für eine Temperatur T.

$P(v)$  macht eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit, dass ein betrachtetes Teilchen die Geschwindigkeit  $v$  hat. Für einen konkreten Wert muss allerdings immer ein *Interval*  $dv$  oder  $[v_1, v_2]$  betrachtet werden. Weiterhin sagt  $P(v)$  nur etwas über *Beträge* von Geschwindigkeiten aus.

Diese Verteilung ist *normiert*:

$$\int_0^{\infty} P(v)dv = 1$$

Das kann man auch ausdrücken als:

Das Teilchen muss irgendeine Geschwindigkeiten zwischen 0 und  $\infty$  haben.

Weiterhin lernen wir:

$P(v)dv$  ist der relative Anteil der Moleküle im Interval  $dv$  um  $v$ .

Für den relativen Anteil der Moleküle im Geschwindigkeitsbereich  $[v_1, v_2]$  ergibt sich:

$$\int_{v_1}^{v_2} P(v)dv$$

Die tatsächliche, absolute Anzahl von Teilchen erhält man einfach durch Multiplikation mit der Gesamtteilchenzahl  $N$ :

$$\begin{aligned} dN &= NP(v)dv \\ N_{[v_1, v_2]} &= N \int_{v_1}^{v_2} P(v)dv \end{aligned}$$

Mit der Maxwell-Verteilung lassen sich einige nützliche Größen einfach ausrechnen:

- **Durchschnittliche Geschwindigkeit**

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} vP(v)dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

Zur Berechnung des Durchschnitts wird also jede Geschwindigkeit mit ihrem Anteil an der Verteilung gewichtet.

- **Mittleres Geschwindigkeitsquadrat bzw. rms-Geschwindigkeit** (root mean square)

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \int_0^{\infty} v^2 P(v)dv = \frac{3RT}{M} \\ \Leftrightarrow v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \end{aligned}$$

Wichtiger als die Durchschnittsgeschwindigkeit, da in der kinetischen Energie das Geschwindigkeitsquadrat auftritt.

- **Wahrscheinlichste Geschwindigkeit:** findet sich im Maximum von  $P(v)$ , d.h.  $\frac{d}{dv}P(v) \stackrel{!}{=} 0$

$$v_w = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

Damit lassen sich weitere, zentrale Größe bestimmen, z.B. die

**Energie eines idealen Gases.** Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat  $v_{rms}$  kann zur Berechnung der mittleren **kinetischen Energie** eines Gasteilchens sowie der Summe aller kinetischen Energien, der **inneren Energie**, benutzt werden:

**Kinetische Energie eines idealen Gasteilchens:**

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

**Innere Energie eines idealen Gases:**

$$U = N E_{kin} = \frac{3}{2} n R T = \frac{3}{2} N k_B T$$

Die letzte Gleichung lässt eine wichtige Folgerung zu:

Die innere Energie eines Gases hängt nur von seiner Temperatur ab.

**Spezifische molare Wärmekapazität** Betrachtet man ein ideales Gas in einem festen Volumen ( $\Delta W = 0$ ), so ist die **molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen** (für einatomige Gase) die Änderung der inneren Energie mit der Temperatur, pro Mol, also

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R$$

Bei **konstantem Druck** ist die Arbeit  $\Delta W = -p\Delta V$  und damit

$$\begin{aligned} \Delta U &= n C_V \Delta T = \Delta Q + \Delta W = n C_p \Delta T - p \Delta V = n C_p \Delta T - n R \Delta T \\ &= n (C_p - R) \Delta T \end{aligned}$$

damit ergibt sich auch eine Beziehung für die **molare Wärmekapazität bei konstantem Druck** (für einatomige Gase):

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2} R$$

**Wichtig:** Die Änderung der inneren Energie ist *immer*  $\Delta U = n C_V \Delta T$  (nur abhängig von  $C_V$ !) da bei nicht-konstantem Volumen die "überschüssige" Energie in Arbeit umgesetzt wird.

**Freiheitsgrade** Bisher wurden ideale, einatomige Gase behandelt. Zwei- oder mehratomige Gase besitzen mehr als nur drei translatorische Freiheitsgrade, bei höheren Temperaturen werden sie zu Rotationen und Schwingungen angeregt, die ihrerseits wieder Energie "benötigen" bzw. speichern. Mit steigender Anzahl der Freiheitsgrade (diese werden bei bestimmten Temperaturen "freigeschaltet") steigt also auch die Wärmekapazität eines Gases. Eine Aussage dazu liefert der Maxwell'sche **Gleichverteilungssatz**:

Jeder Freiheitsgrad besitzt im Mittel eine Energie von  $\frac{1}{2} k_B T$ .

Damit folgt für die Wärmekapazitäten bei  $f$  Freiheitsgraden:

$$C_V = \frac{f}{2} R$$

$$C_p = \left( \frac{f}{2} + 1 \right) R$$

Beispiel ideales Gas: punktförmig, 3 translatorische Freiheitsgrade  $\Rightarrow C_V = \frac{3}{2} R$  bekannt.

### 1.3 Adiabatische Prozesse

Für sehr schnelle Zustandsänderungen oder für solche, die komplett thermisch isoliert von der Umgebung ablaufen, kann man  $\Delta Q = 0$  setzen. Es gelten die **Adiabatengleichungen**:

$$\begin{array}{l} pV^\gamma = \text{const.} \quad \text{bzw.} \quad p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \\ TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \end{array}$$

mit dem **Adiabatenkoeffizienten**

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Die Arbeit bei adiabatischen Prozessen kann nur aus der inneren Energie stammen!

**Bsp.:** der weisse Dampf in einer Champagnerflasche direkt nach dem Öffnen. Die Luft dehnt sich schlagartig aus und kühlt sich ab, was zur Kondensation der Feuchtigkeit führt.

### 1.4 Zusammenfassung der Prozesse

Aus allen vorhergehenden Abschnitten kann man nun folgende Tabelle zusammentragen:

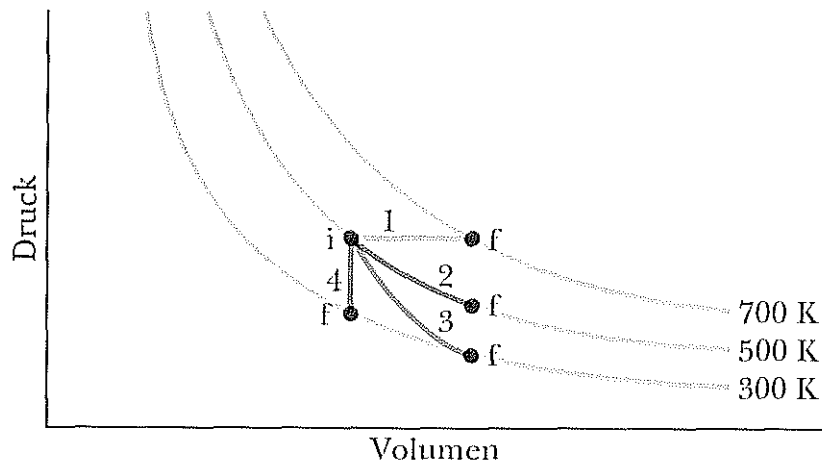


Abbildung 2: Zustandsänderungen im p-V-Diagramm

Für *alle* Prozesse gilt:

$$\cdot dU = dQ + dW$$

$$\cdot dU = nC_V dT$$



Zustandsänderungen			
Pfad	const.	Bezeichnung	Relationen
1	$p$	isobar	$dQ = nC_p dT$ $dW = -pdV$
2	$T$	isotherm	$dU = 0$ $dW = -\frac{nRT}{V}dV$
3	$pV^\gamma, TV^{\gamma-1}$	adiabatisch	$dU = dW$ $dQ = 0$
4	$V$	isochor	$dU = dQ$ $dQ = nC_V dT$

### 1.5 Reale Gase

In realen Gasen haben die Gasteilchen eine endliche Ausdehnung und anziehende/abstoßende Wechselwirkung.

Das Verhalten dieser Gase lässt sich in guter Näherung durch die **Van-der-Walls-Gleichung für reale Gase** beschreiben:

$$\left(p + \frac{n^2}{V^2}a\right)(V - bn) = nRT$$

Dies entspricht der idealen Gasgleichung mit Korrekturfaktoren  $a$  und  $b$ ,  $a$  beschreibt den Binnendruck, also die Wechselwirkung der Teilchen untereinander;  $b$  beschreibt das Eigenvolumen der Teilchen.

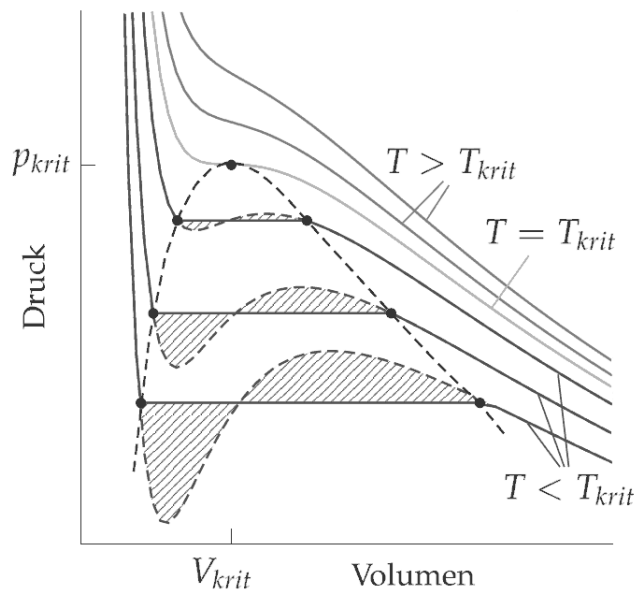


Abbildung 3:  $p$ - $V$ -Diagramm eines realen Gases.

Für Drücke, Volumina und Temperaturen unterhalb des sog. **kritischen Punktes** sagt diese Gleichung unphysikalisches Verhalten voraus (Volumenzunahme bei Druckerhöhung, siehe Abbildung). Tatsächlich koexistieren in diesem Bereich gasförmige und flüssige Phase und der Druck bleibt konstant, da der Stoff verflüssigt wird. Im Diagramm sind dies die geraden Linien unterhalb des kritischen Punktes.

## 1.6 Entropie und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Kaffee wird immer kälter, nie wärmer; Popcorn schrumpft nicht zum Maiskorn zurück und Gebäude bauen sich nicht wieder von alleine auf: Die Zeit hat eine Richtung. Also muss es eine Größe geben, die nicht erhalten ist und mit der Zeit immer größer wird - die **Entropie**  $S$ .

Es ist sinnlos, die abstrakte Größe der Entropie absolut zu betrachten, weshalb immer **Entropieänderungen** betrachtet werden:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = S_f - S_i$$

Eine Aussage über  $\Delta S$  macht der **zweite Hauptsatz der Thermodynamik**:

$$\Delta S \geq 0$$

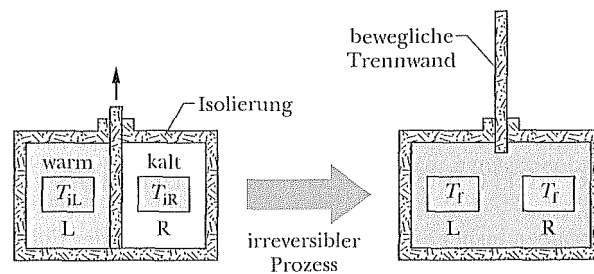
Die Entropieänderung in einem geschlossenen Systems ist niemals negativ!

Oder auch "Der Saustall nimmt immer von alleine zu."

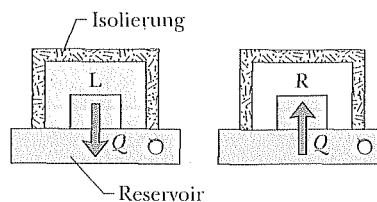
### 1.6.1 Zur Berechnung von $\Delta S$

Bei irreversiblen Prozessen ist die Verbindungslinie von Anfangs- und Endzustand im  $p$ - $V$ -Diagramm nicht bekannt. Da  $\Delta S$  aber nur von Anfangs- und Endpunkt abhängt, kann man den Prozess durch einen reversiblen Prozess ersetzen, der dieselben beiden Punkt im  $p$ - $V$ -Diagramm verbindet und für den die Zustandfunktionen bekannt sind.

**Beispiel:** Zwei Kupferbleche ( $c \equiv c_{\text{Kupfer}} = 386 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}$ ) mit  $T = 20^\circ\text{C}$  bzw  $T = 60^\circ\text{C}$  und jeweils eine Masse von  $m = 1,5\text{kg}$  werden zusammengebracht, sodass sich der Gleichgewichtszustand räumlich konstanter Temperatur einstellt.



Mann kann diesen Prozess durch zwei reversible Prozesse ersetzen, indem die beiden Kupferbleche einfach auf zwei Heizplatte mit jeweils genau  $40^\circ\text{C}$  stellt:



Diese Prozesse sind einfach zu beschreiben; für beide gilt:

$$dQ = mc dT \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

woraus für die gesamte Entropieänderung folgt

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_L + \Delta S_R \\ &= mc \left( \ln \frac{313\text{K}}{333\text{K}} + \ln \frac{313\text{K}}{293\text{K}} \right) \\ &= -35,86 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 38,23 \frac{\text{J}}{\text{K}} \\ &= 2,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

### Wichtig:

- Die Entropie ist im Gegensatz zur Energie nicht erhalten!
- Einzelne Teilprozesse können sehr wohl eine negative Entropieänderung besitzen (siehe oben), jedoch niemals ein abgeschlossenes Gesamtsystem.
- Prozesse, bei denen keine Wärme übertragen wird ( $dQ = 0$ ) haben auch Entropieänderung  $\Delta S = 0$ .
- Wird ein System durch einen **reversiblen** Prozess verändert und dann in den Ursprungszustand zurückgesetzt, ist die Entropieänderung für das System  $\Delta S = 0$ .

Für reversible Prozesse in einem geschlossenen System ist auch die Entropie eines idealen Gases eine Zustandsfunktion und nur abhängig von Anfangs- und Endpunkt; somit berechenbar:

$$\begin{aligned}dQ &= dU - dW = nC_V dT + p dV = nC_V dT + nRT \frac{dV}{V} \\ \Rightarrow \Delta S &= \int \frac{dQ}{T} = \int nC_V \frac{dT}{T} + \int nR \frac{dV}{V} \\ &= nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

### 1.6.2 Kreisprozesse

Bei Kreisprozessen wird immer derselbe Weg im  $p$ - $V$ -Diagramm abgelaufen. Die eingeschlossene Fläche entspricht der verrichteten Arbeit.

**Der Carnot-Prozess** ist solch ein Kreisprozess und hier zur Veranschaulichung und Untersuchung von Kreisprozessen gedacht. Er ist ein **idealer Kreisprozess** und hat als solcher auch keine Verluste, z.B. durch Reibung.

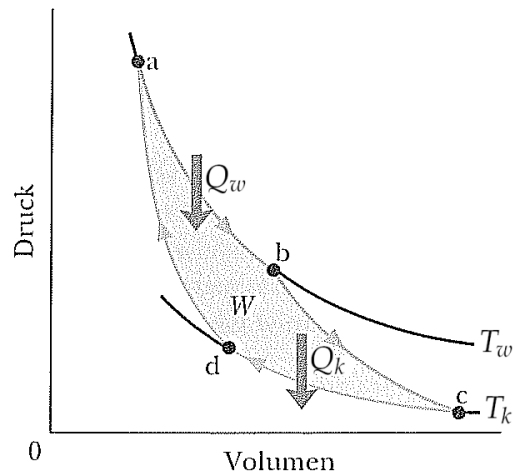


Abbildung 4: Carnot-Prozess:  $a \rightarrow b$  isotherme Expansion,  $b \rightarrow c$  adiabatische Expansion,  $c \rightarrow d$  isotherme Kompression,  $d \rightarrow a$  adiabatische Kompression

Dieser Prozess ist charakterisiert durch zwei Wärmebäder mit den Temperaturen  $T_w$  und  $T_k$ , bei denen die zwei isothermen Prozesse unter Austausch der Wärmemengen  $Q_w > 0$  und  $Q_k < 0$  ablaufen, und zwei Adiabaten. Die bei einem Umlauf aufgenommene Wärmeenergie ist  $dQ = |Q_w| - |Q_k|$ .

Daraus lassen sich berechnen:

- **Arbeit:** Da ein Kreisprozess vorliegt, ist  $dU = 0$  für einen vollen Durchlauf und somit

$$dW = -dQ = |Q_k| - |Q_w|$$

- **Entropie:** Hier tragen nur die isothermen Prozesse ( $dQ \neq 0$ ) bei:

$$\Delta S = \Delta S_w + \Delta S_k = \frac{|Q_w|}{T_w} - \frac{|Q_k|}{T_k}$$

- **Effizienz:** Ganz allgemein lässt sich die thermische Effizienz definieren als

$$\epsilon = \frac{\text{Energie bekommen}}{\text{Energie bezahlt}} = \frac{|W_{\text{gesamt}}|}{|Q_w|}$$

Beim Carnot-Zyklus ist  $|W_{\text{gesamt}}| = |dW| = |Q_w| - |Q_k|$  und damit ergibt sich für die **Effizienz des Carnot-Zyklus** mit den Temperaturbädern  $T_w$  und  $T_k$ :

$$\epsilon = 1 - \frac{T_k}{T_w}$$

Mit Hilfe der letzten Definition lässt sich der zweite Hauptsatz auch anders formulieren:

Es gibt keine periodisch zwischen den Temperaturen  $T_w$  und  $T_k$  arbeitende Maschine, die einen höheren Wirkungsgrad hat als eine Carnot-Maschine mit diesen Temperaturen.

**Der Stirling-Motor** Ähnlich dem Carnot-Zyklus, aber  $dQ \neq 0$  für alle vier Teilprozesse, weswegen die Effizienz i.A. niedriger ist als beim Carnot-Prozess. Im Idealfall, d.h. bei Vorhandensein eines Wärmespeichers, der  $Q_2$  aufnimmt und als  $Q_4$  wieder in das System einbringt, ist die Effizienz gleich der des Carnot-Prozesses.

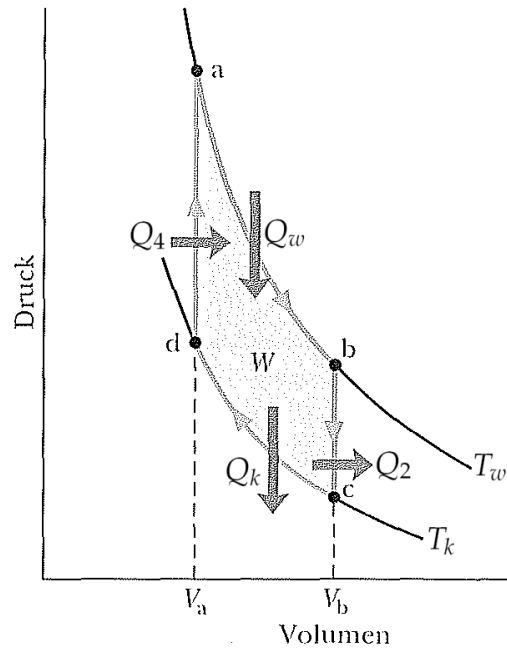


Abbildung 5: Stirling-Prozess:  $a \rightarrow b$  isotherme Expansion (Arbeitstakt),  $b \rightarrow c$  isochore Expansion,  $c \rightarrow d$  isotherme Kompression,  $d \rightarrow a$  isochore Kompression