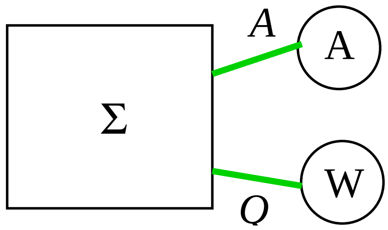
3.11.2005

5.5 Prozesse mit maximaler Arbeitsausbeute

Gegeben: System Σ mit Anfangs-/enzuständen $\underline{X}^a/\underline{X}^e$
$\Delta U_\Sigma := U^e - U^a$, $\Delta S_\Sigma := S^e - S^a$. Während $\underline{X}^a \to \underline{X}^e$ (ggf. ohne Gleichgewicht !): Energieaustausch: $\Delta U_\Sigma = A + Q$.
Frage: Wie maximiere ich die Arbeitsausbeute $-A$?

Modell:
Σ an Arbeitsquelle A und Wäremquelle W gekoppelt.
$A = -A_\mathrm{A}$, $Q = -Q_\mathrm{W}$ $\Rightarrow \Delta U_\Sigma = -A_\mathrm{A} - Q_\mathrm{W}$
Gesamt $\Delta S = \Delta S_\Sigma + \Delta S_\mathrm{W} + \underbrace{\Delta S_\mathrm{A}}_{=0} \geq 0$



Mit $\delta Q_\mathrm{W} = T\Delta S_\mathrm{W}$:

$$\begin{aligned}
-A &= A_\mathrm{A} = -\Delta U_\Sigma - Q_\mathrm{W} \\
&= -\Delta U_\Sigma - \int_{S^a_\mathrm{W}}^{S^a_\mathrm{W}+\Delta S_W} T_W dS_w \quad (\text{Wärmebad: } = -\Delta U_\Sigma - T_w \Delta S_\mathrm{W}) \\
&= -\Delta U_\Sigma - \int_{S^a_\mathrm{W}}^{S^a_\mathrm{W}+\Delta S-\Delta S_\Sigma} T_W dS_w \\
&= -\Delta U_\Sigma - \int_{S^a_\mathrm{W}}^{S^a_\mathrm{W}-\Delta S_\Sigma} T_W dS_w - \int_{S^a_\mathrm{W}-\Delta S_\Sigma}^{S^a_\mathrm{W}+\Delta S-\Delta S_\Sigma} T_W dS_w
\end{aligned}$$

Erste beide Summanden konstant $\Rightarrow$
$-A \to$ max $\to$ dritter Summand $= 0$
$\Rightarrow \Delta S = 0$ also bei reversibler Prozessführung (für das Gesamtsystem)

Analog: Arbeitszufuhr $A > 0$: Mindestens die reversible Arbeit

$$A = \Delta U_\Sigma + \int_{S^a_\mathrm{W}}^{S^a_\mathrm{W}-\Delta S_\Sigma} T_W dS_w$$

muss zugeführt werden.
Nichtreversible Prozessführung:
Mehr Arbeit wird zugeführt (genannt dissipative Arbeit).

Falls W Wärmebad (T_W =const)
$\Rightarrow$Arbeitsausbeute $\boxed{-A = -\Delta U_\Sigma + T_W \Delta S_\Sigma - T_w \Delta S \qquad (5.4)}$

5.6 Maschinen und Kreisprozesse

Maschine: wandelt eine Energieform in eine andere um, ohne sich dabei letzendlich zu verändern. Durchläuft Kreisprozess.

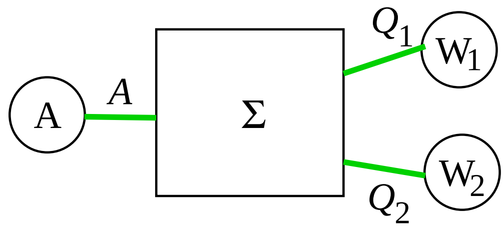
meistens: Arbeit $\to$ Wärme
Wärmepumpen: lassen Wärme vom kälteren zum wärmeren Reservoir fließen.

Falls nur eine Arbeitsquelle und ein Wärmebad:
Nach (⇒eq:arbeitsausbeute)

$$-A = -\underbrace{\Delta U_\Sigma}_{=0} + T_\mathrm{W}\underbrace{\Delta S_\Sigma}_{=0} - T_\mathrm{w}\Delta S = -T_\mathrm{W}\Delta S$$

Da $\Delta S \geq 0 \Rightarrow A \geq 0$ ($\Rightarrow Q \leq 0$)
Es ist möglich Arbeit direkt in Wärme umzuwandeln, aber nicht umgekehrt
Im ersten Fall wird die Gesamtentropie, also die Entropie von W um $\Delta S_\mathrm{W} = Q_\mathrm{W}/T_\mathrm{W} = -Q/T_\mathrm{W} = A/T_\mathrm{W}$ erhöht, sie wird im Prozess produziert, nicht zugeführt.

Gewünscht: Wärme in Arbeit umwandeln (Wärmekraftmaschinen=WKM)
⇒Die mit der Wärme zugeführte Entropie kann nicht vernichtet werden, kann nicht durch Arbeit abgegeben werden, es muss aber $\Delta S_\Sigma = 0$ gelten.
⇒Entropie muss durch zweites Wärmebad W_2 wieder abgegeben werden.
Wegen $dS = \delta Q/T \Rightarrow T_1 := T_{\mathrm{W}_1} > T_{\mathrm{W}_2} =: T_2$.



Bilanzen: $\Delta U_\Sigma = A + Q_1 + Q_2 = 0$
$\Delta S = \Delta S_{\mathrm{W}_1} + \Delta S_{\mathrm{W}_2} = -Q_1/T_1 - Q_2/T_2$
Aus $\Delta S \geq 0 \Rightarrow Q_2 \leq -Q_1 T_2/T_1$
⇒

$$A_\mathrm{A} = -A = Q_1 + Q_2 \leq Q_1 - Q_1\frac{T_2}{T_1} = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) Q_1 =: \eta_{TH} Q_1 \qquad (5.5)$$

Für $T_2 < T_1$ ist $A_\mathrm{A} > 0$ falls $Q_1 > 0$
Umgekehrt bei $T_2 > T_1$ ist $A_\mathrm{A} > 0$ falls $Q_1 < 0$.
Die Wärme muss bei höherer T aufgenommen werden $\to$ OK.
Bei reversibler Prozessführung $\Delta S = 0$ gilt Gleichheit in (5.5)
Für Wirkungsgrad

$$\eta := \frac{-A}{Q_1} = \frac{\text{abgegebene Arbeit}}{\text{bei höherer Temp. aufgenommene Wärme}} \qquad (5.6)$$

η_{TH} = maximaler Wirkungsgrad der WKM.

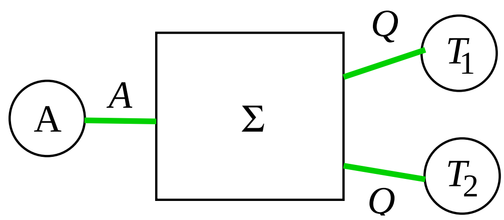
Wärmepumpen: Wärme wird von W^- nach W^+ transportiert ($T^- < T^+$).
Analog [AKTIVATOR!]: Man braucht dazu die Arbeit

$$A = -A_\mathrm{A} \geq \left(1 - \frac{T^-}{T^+}\right) Q^+$$

Kühlschrank: W^-=Kuhlfach, W^+=Umgebung.

Carnotscher Kreisprozess

Kreisprozess: $\underline{X}_0 \to \ldots \to \underline{X}_3 \to \underline{X}_0$
Kopple System dauerhauft mit Arbeitsquelle und bei $\underline{X}_0 \to \underline{X}_1$ sowie $\underline{X}_2 \to \underline{X}_3$ mit Wärmebad der Temperature T_1 bzw. T_2



Zunächst keine weiteren Vorraussetzungen über T_1, T_2, Expansionen/Kompressionen.

$$\underline{X}_0 \xrightarrow[\text{isotherm } T_1]{I} \underline{X}_1 \xrightarrow[\text{adiabatisch}]{II} \underline{X}_2 \xrightarrow[\text{isotherm } T_2]{III} \underline{X}_3 \xrightarrow[\text{adiabatisch}]{IV} \underline{X}_0$$

Bilanzgleichungen, alle Größen aus Sicht von Σ, bis auf ΔS_{W_1} und ΔS_{W_2}:
innere Energie:

I $\Delta U_I = Q_I + A_I = T_1 \Delta S_I + A_I$

II $\Delta U_{II} = A_{II}$

III $\Delta U_{III} = Q_{III} + A_{III} = T_2 \Delta S_{III} + A_{III}$

IV $\Delta U_{IV} = A_{IV}$

Entropie:

I $\Delta S_I > 0 \quad (\Delta S_I + \Delta S_{W_1} = 0)$

II $\Delta S_{II} = 0$ (nur Arbeit, keine Wärme)

III $\Delta S_{III} > (\Delta S_{III} + \Delta S_{W_2} = 0)$

IV $\Delta S_{IV} = 0$ (nur Arbeit, keine Wärme)

Durch Summation aller Terme, da Kreisprozess:
Aus $\sum_i \Delta U_i = 0 \quad \Rightarrow \quad A = \sum_i A_i = -Q_I - Q_{III} = -T_1 \Delta S_I - T_2 \Delta S_{III}$
Aus $\sum_i \Delta S_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_I + \Delta S_{III} = 0$

$\Rightarrow$

$$-A = T_1 \Delta S_I + T_2 \Delta S_{III} = (T_1 - T_2)\Delta S_I = (T_1 - T_2)\frac{Q_I}{T_1} = \eta_{TH} Q_I$$

das gleiche Ergebnis wie (5.5).

Annahme o.B.d.A: $T_2 < T_1$
Wenn die Maschine arbeite leisten soll: $-A > 0 \Rightarrow Q_I > 0 \Rightarrow Q_{III} < 0$

Anmerkung: Bisher: keinerlei Voraussetzungen über verwendete Substanzen.
(Unten werden wir sehen: deshalb Temperatur T messbar)
Genauere Aussagen, wie sich z.B. V, p ändern: System muss bekannt sein.

technische Thermodynamik: Konstruktion von Kreisprozessen.

5.7 Der zweite Haupsatz der TD

Drei äquivalente Formulierungen (A wurde schon gezeigt):

A Eine WKM hat den maximalen Wirkungsgrad $\eta = 1 - \frac{T^-}{T^+}$

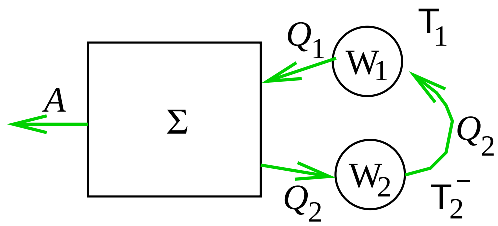
B1 Wärme kann nicht von selbst vom kälteren zum heißeren Körper fließen (Clausius)

B2 Es ist unmöglich eine periodisch arbeitende Maschine zu bauen, die nichts anderes tut, als einem Wärmereservoir Wärme zu entziehen und dabei Arbeit zu leisten (Planck, Kelvin)

(Unmöglichkeit eines perpetuum mobile (PM) II. Art)

Beweise der Äquivalenz:

<u>B2 ⇒B1</u>: Annahme ¬B1.
Dann Konstruktion: WKM + Wärmefluss $Q_2 < Q_1$ vom W$_2$ (T_2) nach W_2 ($T_1 > T_2$)



⇒netto wird nur W_1 Wärme entzogen
⇒PM II. Art (¬B2)

<u>B1 ⇒B2</u>: Annahme ¬B2
Man wandle Wärme aus einem WB W_2 (T_2) mit dem PM in Arbeit um.
Die Arbeit wandelt man in Wärme um (leicht, z.B. durch Reibung) und lässt sie einem WB W_1 ($T_1 > T_2$) zukommen
⇒¬B1