

Wärmemenge:

Thermische Energie kann nicht mehr beliebig in andere Energieformen umgewandelt werden.

Sie kann aber unter gewissen Voraussetzungen von einem Körper auf einen Anderen übertragen werden.

Dabei bezeichnet man sie als Wärmemenge ΔQ

Ändert ein Körper seine Temperatur um ΔT , dann hat er die Wärmemenge

$$\Delta Q = C \Delta T$$

aufgenommen (ΔT positiv) bzw. abgegeben (ΔT negativ).

Innere Energie:

Die gesamte in einem Körper gespeicherte Energie bezeichnet man als Innere Energie U des Körpers.

1. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Änderung der Inneren Energie eines Körpers setzt sich zusammen aus der zugeführten Wärmemenge und der am Körper geleisteten Arbeit ΔW .

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

Der Erste Hauptsatz ist ein Energieerhaltungssatz

Zustandsfunktion:

Man ändere den Zustand eines Systems vom Zustand A nach Zustand B, so langsam, dass immer thermodynamisches Gleichgewicht herrscht.

Dann hängt die dabei zugeführte Wärmemenge ΔQ von der Vorgehensweise bei der Zustandsänderung ab (Wegabhängigkeit von ΔQ).

Auch die aufgewendete Arbeit ΔW hängt vom Weg ab.

Die Änderung der Inneren Energie ΔU hängt aber nur vom Startpunkt (Zustand A) und vom Endpunkt (Zustand B) ab (wegunabhängig).

U nennt man deshalb eine Zustandsfunktion

Differentielle Schreibweise des ersten Hauptsatzes:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Anwendung des 1. Hauptsatzes auf ideale Gase

Die Innere Energie bei idealen Gasen hängt nicht vom Volumen ab, sondern nur von der Temperatur, da nur kinetische Energie der Teilchen relevant ist.

Isochore Erwärmung:

Erwärmung bei konstantem Volumen.

Es wird keine mechanische Arbeit geleistet: $\delta W = -p dV = 0$

Die zugeführte Wärmemenge geht vollständig in innere Energie über:

$$dU = \delta Q = C_V dT$$

Isobare Erwärmung:

Erwärmung bei konstantem Druck.

Das Gas dehnt sich aus und leistet dabei Volumenarbeit.

Die am Gas geleistete Arbeit ist also negativ $\delta W = -p dV$

Ein Teil der zugeführten Wärmemenge wird für die Volumenarbeit benützt, der Rest geht in innere Energie über.

Um die gleiche Temperaturerhöhung zu erzielen muss also eine größere Wärmemenge zugeführt werden.

$$\delta Q = C_p dT$$

C_p : Wärmekapazität bei konstantem Druck

Die Innere Energie hängt nur von der Temperatur ab, also

$$dU = C_V dT = C_p dT - p dV$$

daraus folgt:

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Index p bedeutet Ableitung bei konstantem Druck

Aus der Zustandsgleichung idealer Gase $pV = RT$ folgt (1 mol):

$$C_p - C_V = p \frac{R}{p} = R$$

Die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck ist wie erwartet größer:

$$C_p = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

bei atomaren Gasen

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R$$

bei zweiatomigen Molekülen

Adiabatische Erwärmung:

Erwärmung ohne Zu-/Abfuhr einer Wärmemenge durch Verkleinerung des Volumens (Kompression).

Es wird keine Wärmemenge zu-/abgeführt: $\delta Q = 0$

Aus dem 1. Hauptsatz folgt:

$$dU = \delta W = -p dV$$

Wegen der Änderung der inneren Energie ändert sich die Temperatur

$$C_V dT = -p dV$$

Druck, Temperatur und Volumen ändern sich bei dem Prozess

Es muss integriert werden vom Zustand $\{T_0, V_0\}$ zum Zustand $\{T, V\}$

Mit der Zustandsgleichung (für 1 mol)

$$p(V) = R \frac{T}{V}$$

erhält man

$$C_V dT = -RT \frac{dV}{V} \quad \Rightarrow \quad C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow C_V \int_{T_0}^T \frac{dT'}{T'} + R \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'} = 0 \quad \Rightarrow \quad C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} = 0$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T}{T_0} + \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{R}{C_V}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{R}{C_V}} = 1$$

Setzt man für die Gaskonstante $R = C_p - C_v$ und führt den Adiabatexponent $\kappa = C_p / C_v$ ein erhält man

$$TV^{\kappa-1} = T_0 V_0^{\kappa-1} = \text{const}$$

oder mit der Zustandsgleichung $T = pV/R$

$$\frac{pV}{R} V^{\kappa-1} = \frac{p_0 V_0}{R} V_0^{\kappa-1} = \text{const}$$

$$\Rightarrow pV^\kappa = \text{const}$$

Die Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen bei adiabatischer Zustandsänderung an.

Für Gase aus Atomen ist

$$\kappa = 1.666$$

Für Gase aus zweiatomigen Molekülen ist

$$\kappa = 1.4$$

$$\left. \begin{array}{l} \kappa = 1.666 \\ \kappa = 1.4 \end{array} \right\} \kappa = \frac{f + 2}{f}$$

Versuch: Messung des Adiabatenexponenten κ

Eine Kugel schwingt in einer Röhre auf dem „Luftpolster“
Druckänderungen sind so schnell, dass sie adiabatisch sind.

Bei einer Verschiebung um x aus der Ruhelage
ändert sich das Volumen um

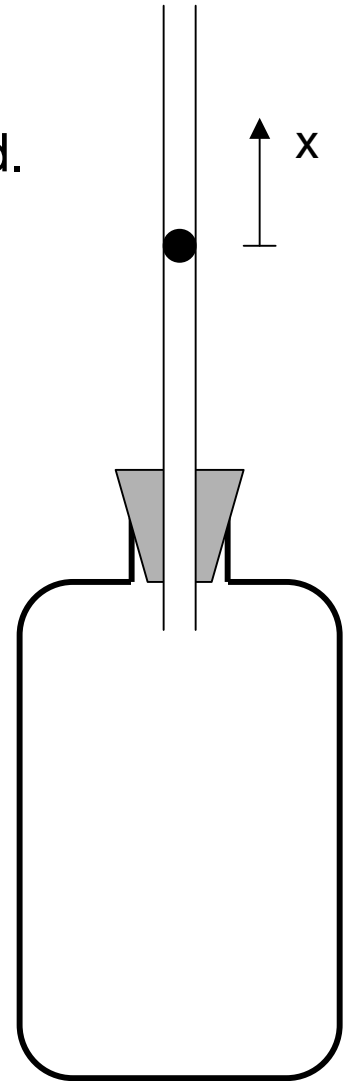
$$\Delta V = A x \quad A: \text{Querschnittsfläche Rohr}$$

Für den Druck gilt:

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

$$\frac{dp}{dV} = -\kappa \cdot \text{const} \cdot V^{-\kappa-1} = -\kappa \frac{\text{const} \cdot V^{-\kappa}}{V}$$

$$\Delta p \approx \frac{dp}{dV} \Delta V = -\frac{\kappa p}{V} \Delta V = -\frac{\kappa p}{V} A x$$



Die Kraft auf die Kugel ist

$$F = A \Delta p = -\frac{\kappa p}{V} A^2 x$$

Mit Newton's Aktionsprinzip ergibt sich die Schwingungsgleichung

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\underbrace{\frac{\kappa p}{mV} A^2}_{=\omega^2} x$$

Die Kugel schwingt mit der Schwingungsdauer

$$t_s = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\kappa p A^2}}$$

Daraus ergibt sich der Adiabatenexponent

$$\kappa = \frac{4\pi^2 mV}{t_s^2 p A^2}$$

$$m = 16.5 \text{ g} = 0.0165 \text{ kg}$$

$$V = 10 \text{ liter} = 0.01 \text{ m}^3$$

$$p = 1010 \text{ mbar}$$

$$= 101000 \text{ Pa}$$

$$A = 2.01 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$t_s = 1.07 \text{ s}$$

$$\kappa = 1.394$$

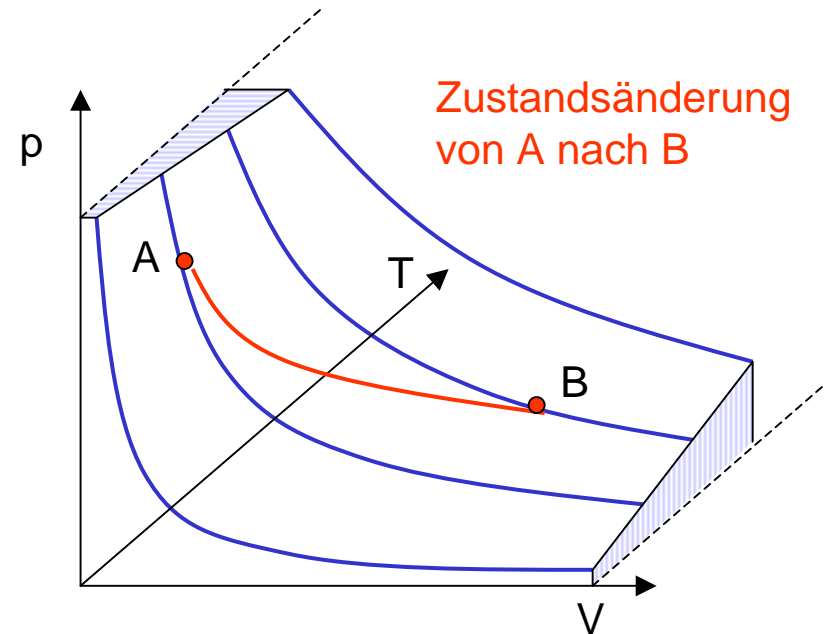
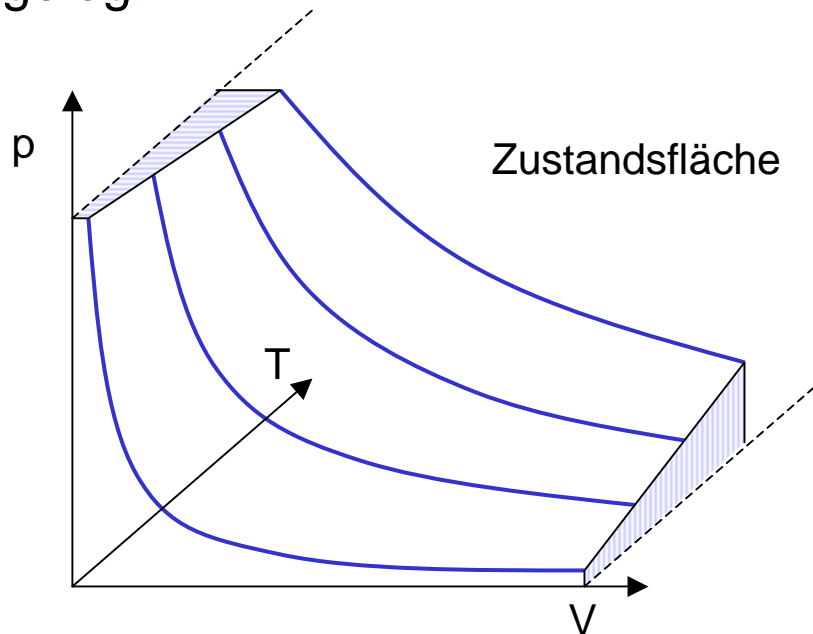
Darstellung der Zustandsänderungen

Zustandsfläche idealer Gase:

Durch die Zustandsgleichung (Stoffmenge = 1 mol)

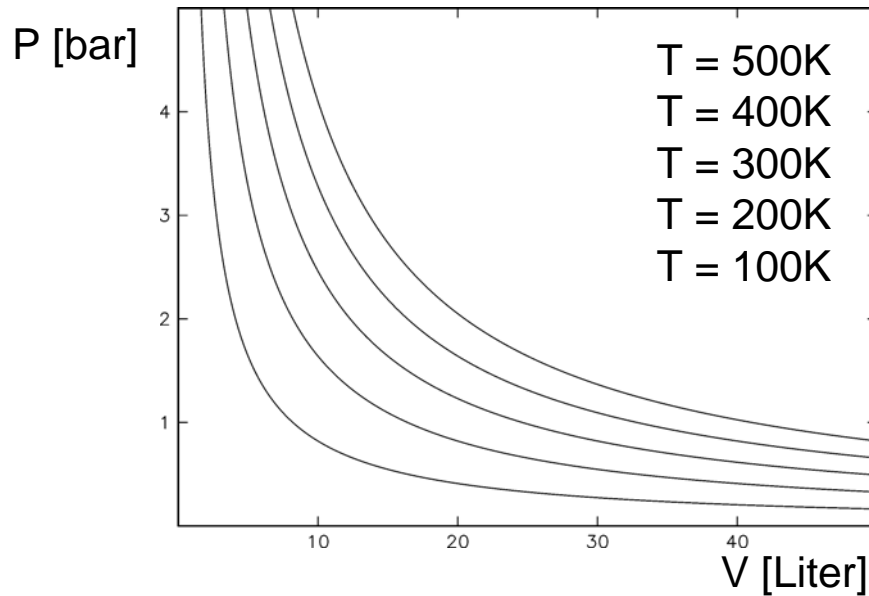
$$pV = R T$$

wird eine Fläche im 3-dimensionalen Raum der Zustandsvariablen p, V, T festgelegt.

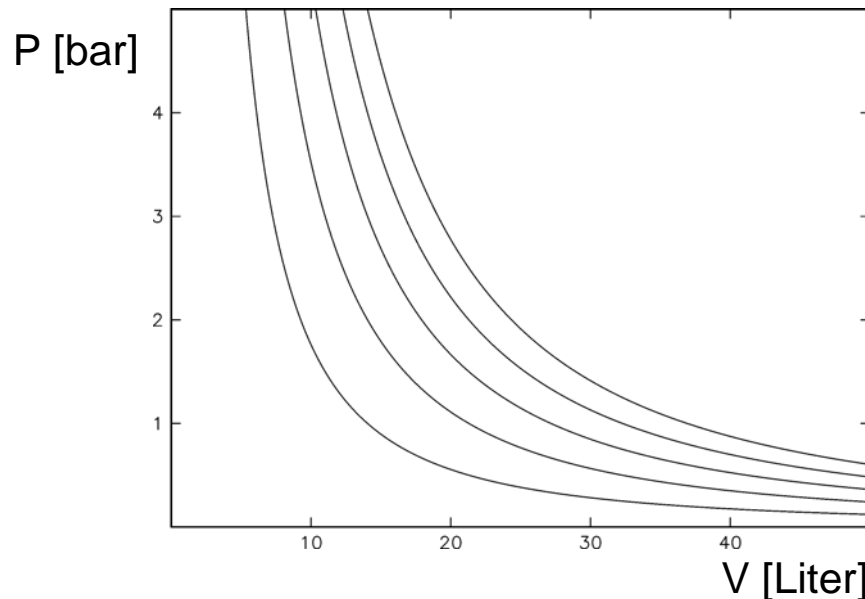


Zustände des Gases (im Gleichgewicht) sind nur auf dieser Fläche möglich

Wegen der Vereinfachung der Darstellung zeichnet man oft zweidimensionale Projektionen von Zustandsänderungen:

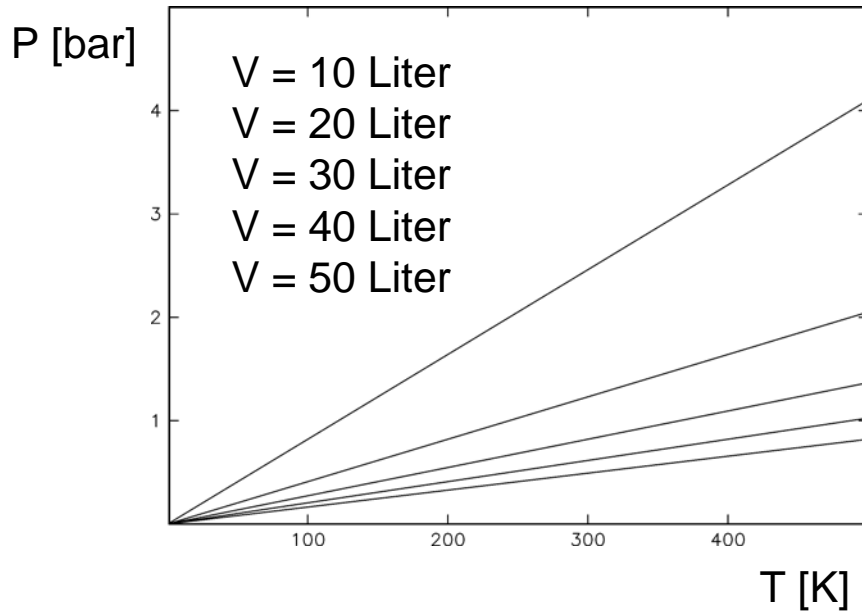


Isotherme Zustandsänderung
dargestellt für verschiedene
Temperaturen

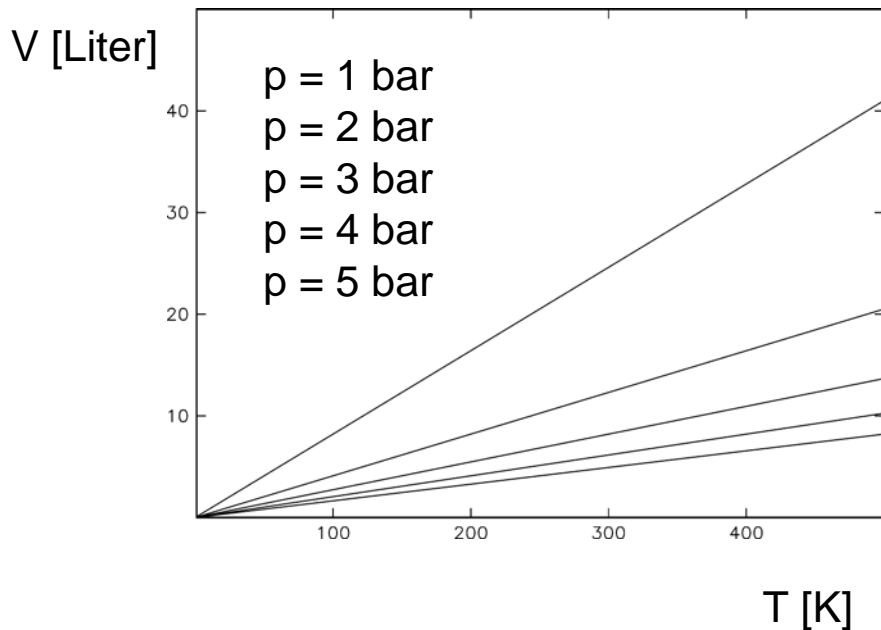


Adiabatische Zustandsänderung
dargestellt für verschiedene
Ausgangszustände.

Beachte: Temperatur ändert sich
auf jeder Kurve

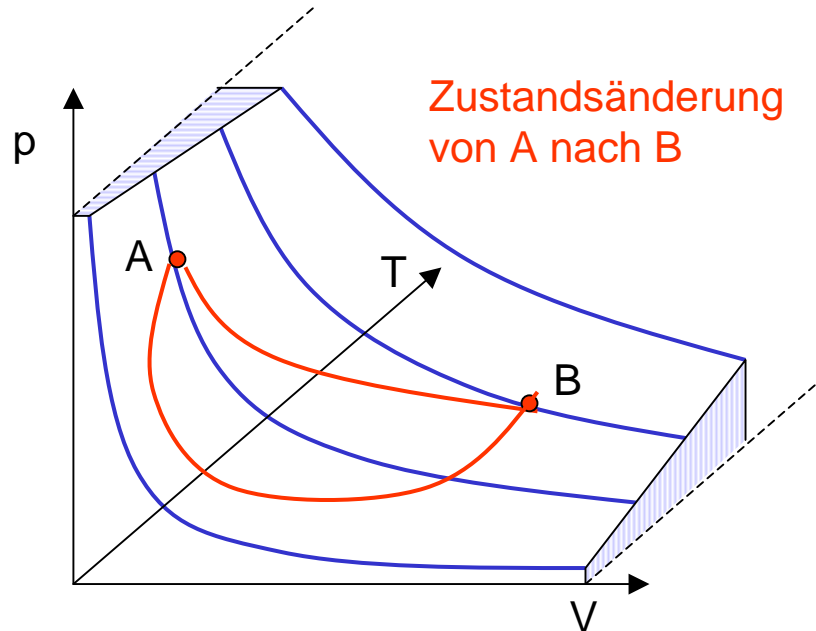


Isochore Zustandsänderung
dargestellt für verschiedene
Volumen



Isobare Zustandsänderung
dargestellt für verschiedene
Drücke

Zustandsänderungen sind auf verschiedenen Wegen möglich.
Dabei werden unterschiedliche Wärmemengen ausgetauscht und unterschiedlich viel Arbeit verrichtet



$$dU = \delta Q_1 + \delta W_1$$

$$dU = \delta Q_2 + \delta W_2$$

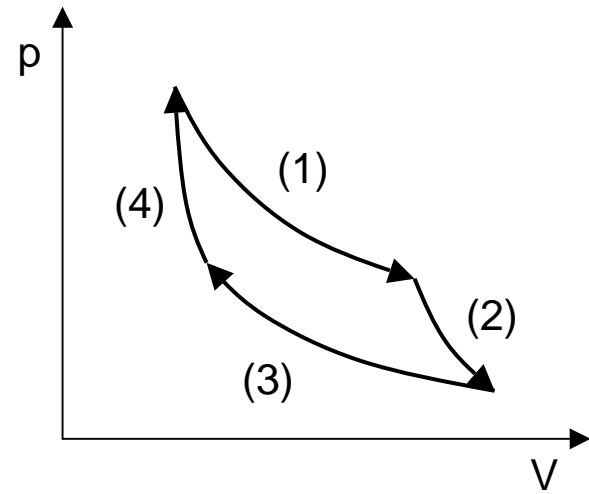
Geht man den einen Weg von A nach B hin und den anderen Weg zurück,
kann Wärme in Arbeit umgewandelt werden.

→ Kreisprozess

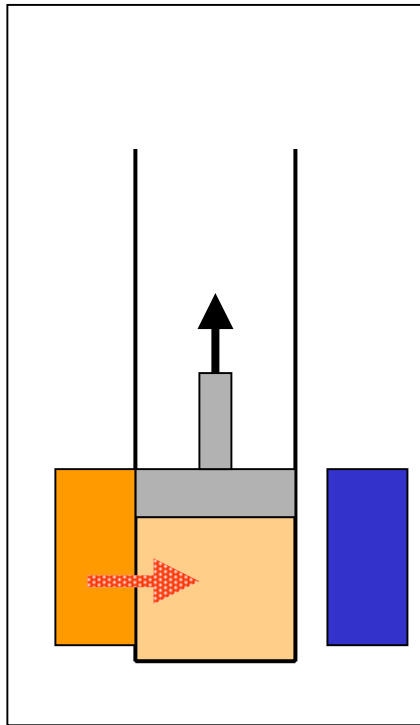
$$0 = \delta Q_1 + \delta W_1 - \delta Q_2 - \delta W_2$$

Wärmekraftmaschinen:

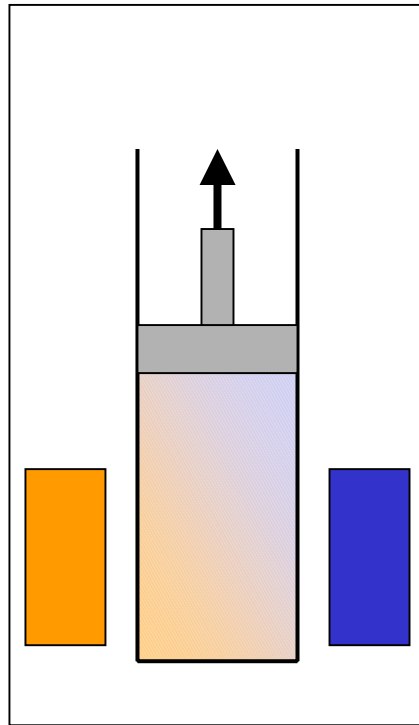
Carnotscher Kreisprozess



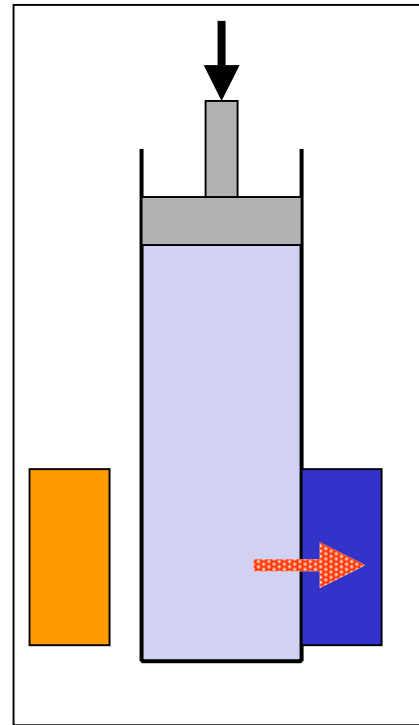
Isotherm bei T_1



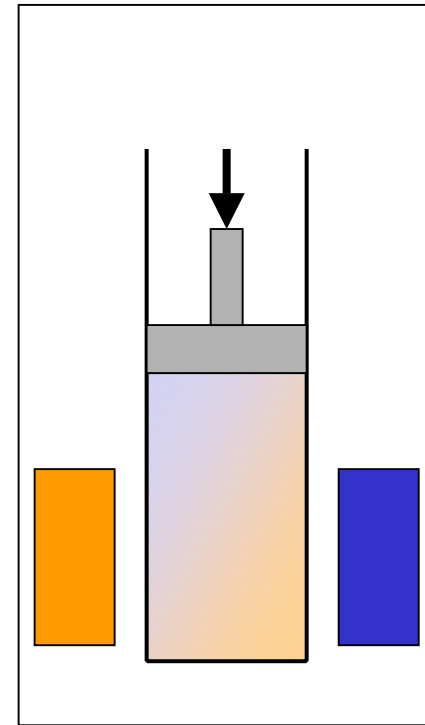
Adiabatische Abkühlung



Isotherm bei T_2



Adiabatisch Erwärmung



Schritt (1):

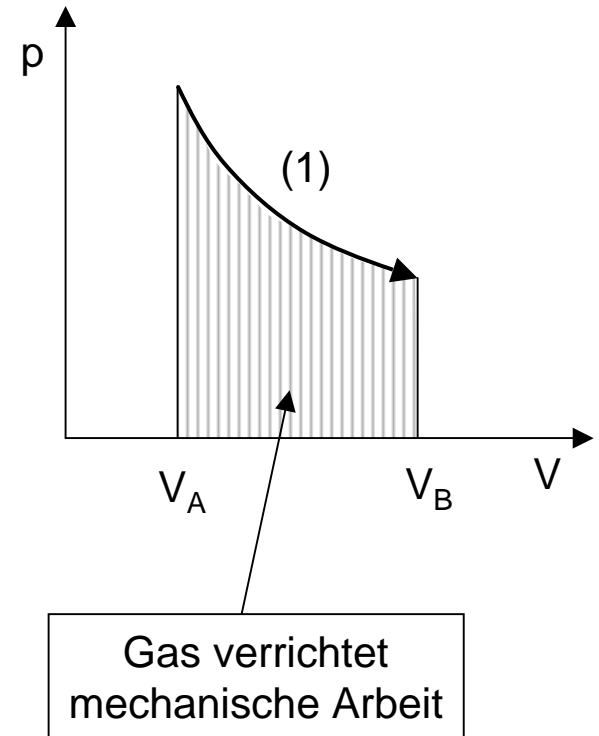
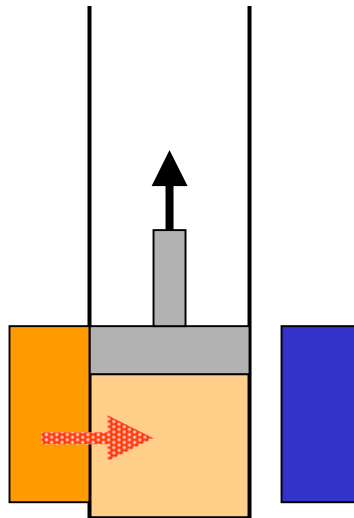
Die Temperatur bleibt konstant (isotherm): $dU = 0$

Aus dem 1. Hauptsatz folgt:

$$\delta Q = p dV$$

Die aus dem Reservoir aufgenommene Wärmemenge wird vollständig in mechanische Arbeit umgewandelt.

$$\begin{aligned}\Delta Q_1 &= -\Delta W_1 \\ &= \int_{V_A}^{V_B} p dV \\ &= RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}\end{aligned}$$



Schritt (2):

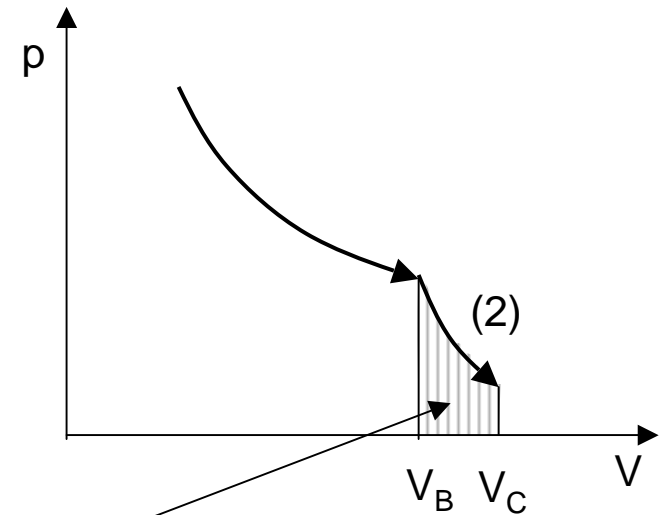
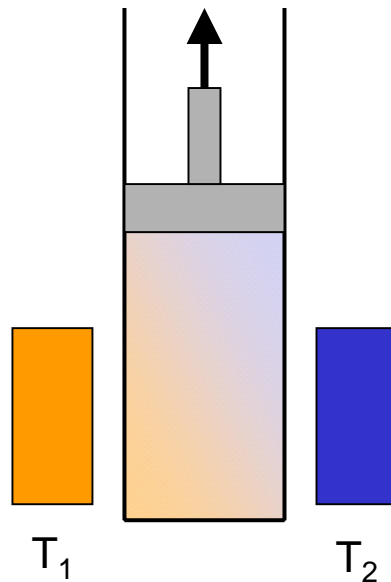
Kein Austausch von Wärmemenge (adiabatisch): $\delta Q = 0$

Adiabatische Abkühlung von T_1 auf T_2

Aus dem 1. Hauptsatz folgt:

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = \Delta W_2$$

Innere Energie wird in mechanische Arbeit umgewandelt.



Gas verrichtet
mechanische Arbeit

Schritt (3):

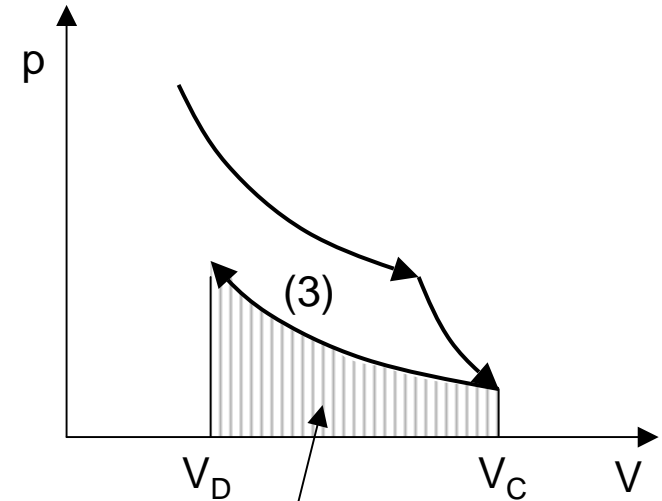
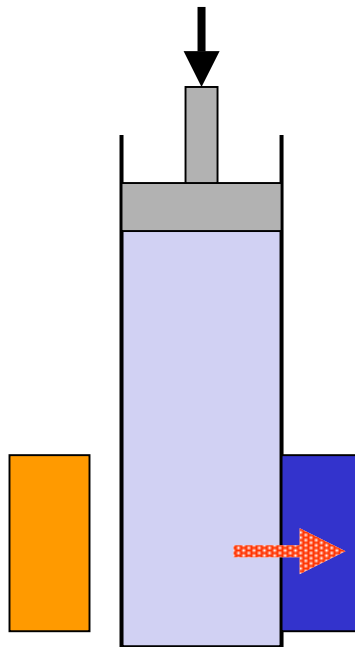
Die Temperatur bleibt konstant (isotherm): $dU = 0$

Aus dem 1. Hauptsatz folgt:

$$\delta Q = p dV$$

Am Gas verrichtete Arbeit wird vollständig als Wärmemenge an das kalte Reservoir abgegeben

$$\begin{aligned}\Delta Q_3 &= -\Delta W_3 \\ &= \int_{V_C}^{V_D} p dV \\ &= RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}\end{aligned}$$



Am Gas verrichtet mechanische Arbeit

Schritt (4):

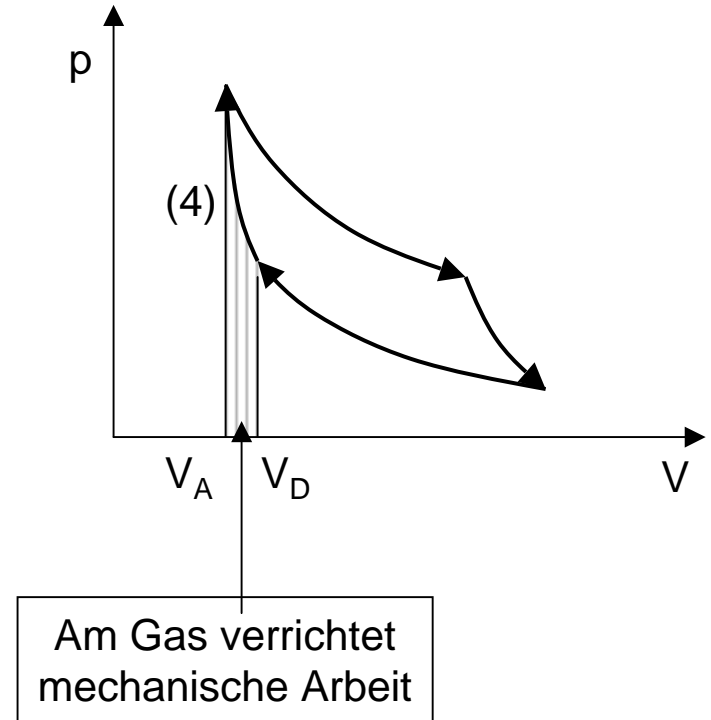
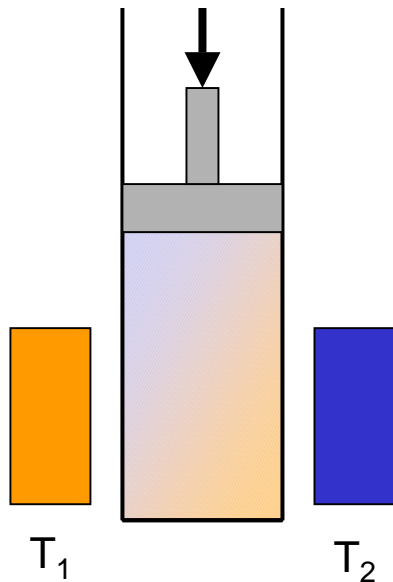
Kein Austausch von Wärmemenge (adiabatisch): $\delta Q = 0$

Adiabatische Erwärmung von T_2 auf T_1

Aus dem 1. Hauptsatz folgt:

$$\Delta U = C_V(T_1 - T_2) = \Delta W_4$$

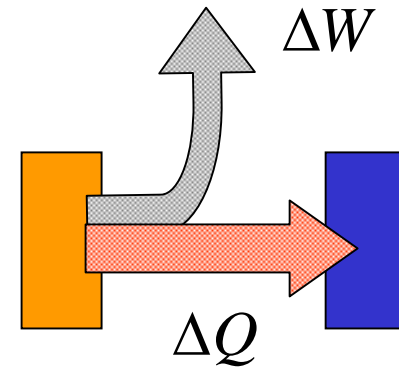
Die am Gas verrichtete mechanische Arbeit wird in innere Energie umgewandelt.



Bilanz für einen Zyklus

Wärmeenergie wurde in mechanische Energie umgewandelt.

Zusätzlich ist Wärmemenge vom heißen zum kalten Reservoir geflossen.



$$\Delta W_{\text{Zyklus}} = -RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + C_V (T_2 - T_1) - RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} + C_V (T_1 - T_2)$$

(1) (2) (3) (4)

Bei Schritt (2) und (4) gelten die Beziehungen

$$\begin{aligned} T_1 V_B^{\kappa-1} &= T_2 V_C^{\kappa-1} \\ T_1 V_A^{\kappa-1} &= T_2 V_D^{\kappa-1} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Es folgt

$$\Delta W_{\text{Zyklus}} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_A}{V_B}$$

Die bei dem Zyklus insgesamt aus dem heißen Reservoir aufgenommene Wärmemenge ist

$$\Delta Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Der Wirkungsgrad η des Carnotschen Kreisprozesses ist:
abgegebene Arbeit dividiert durch aufgenommene Wärmemenge

$$\eta = \frac{-\Delta W_{\text{Zyklus}}}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Der Wirkungsgrad ist umso höher, je größer die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Reservoiren ist.

Bei einem Kreisprozess kann aber nie die gesamte Wärmemenge in mechanische Energie umgewandelt.

Bei Schritt (1) war dies möglich, bei einem Kreisprozess ist es nicht möglich.

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik:

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts weiter bewirkt als Abkühlung eines Wärmereservoirs und Leistung mechanischer Arbeit.
(Perpetuum Mobile zweiter Art)

Thomson 1851

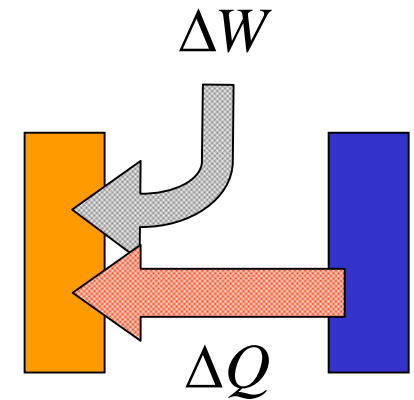
Beim Carnot-Prozess z.B. wird neben der Leistung von mechanischer Arbeit zusätzlich Wärmemenge vom heißen zum kalten Reservoir verschoben.

Optimaler Wirkungsgrad

Der Carnotsche Kreisprozess ist reversibel.

Man kann die Maschine rückwärts laufen lassen.

→ Wärmepumpe



Gäbe es eine Maschine mit höherem Wirkungsgrad als die Carnotsche, dann könnte die eine Arbeit leisten und die Zweite Wärme hochpumpen.

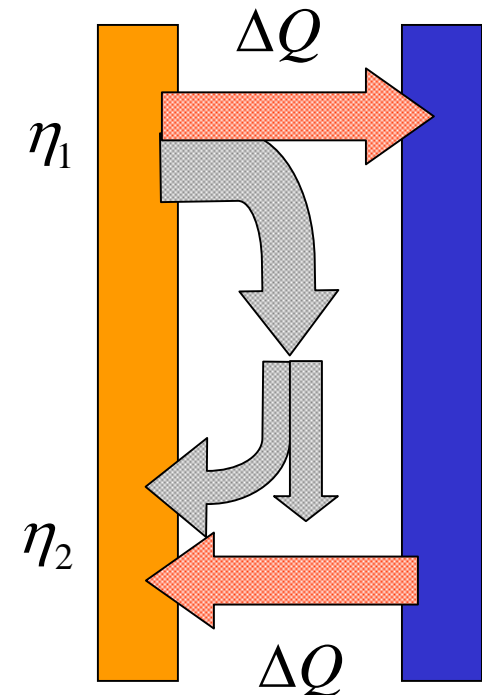
Diese Konstruktion wäre eine Perpetuum

Mobile zweiter Art

Folgerung:

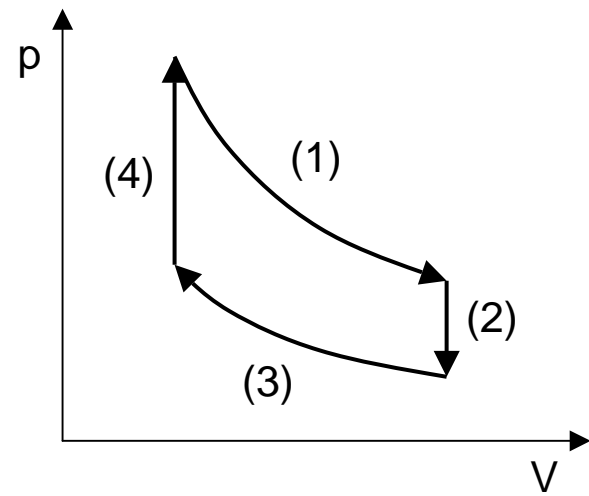
Es gibt keine Maschine mit einem höheren Wirkungsgrad als dem Carnotschen.

In der Praxis wird der optimale Wirkungsgrad nicht erreicht.

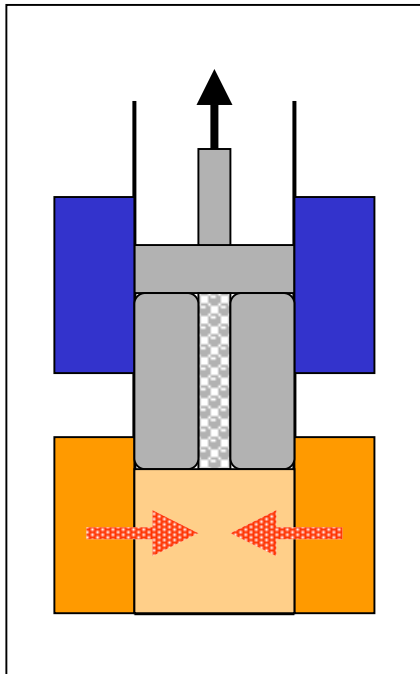


Andere Wärmekraftmaschinen:

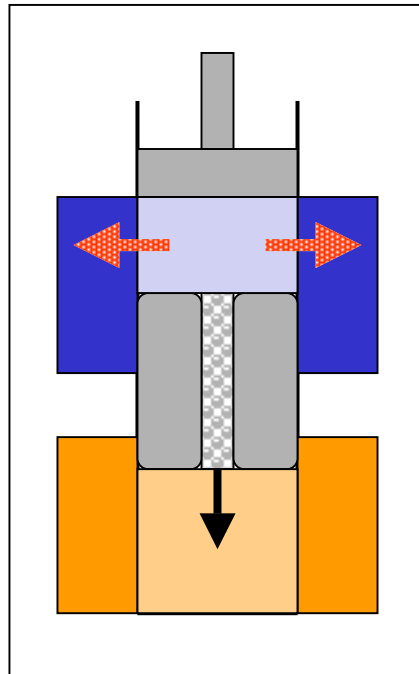
Stirling-Motor



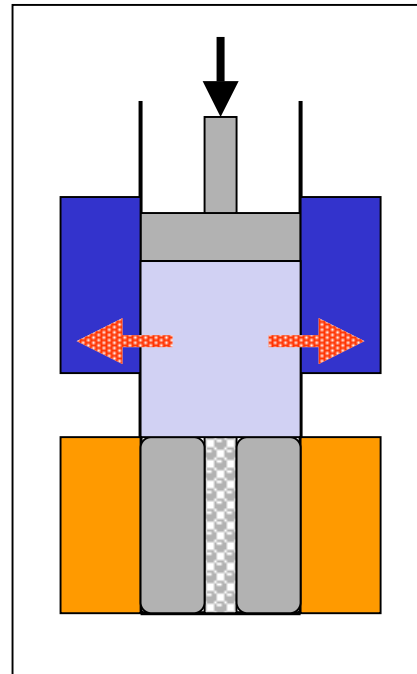
Isotherm bei T_1



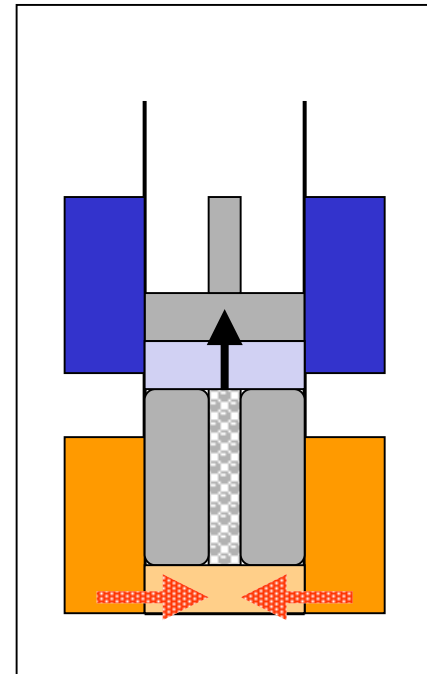
Isochore Abkühlung



Isotherm bei T_2

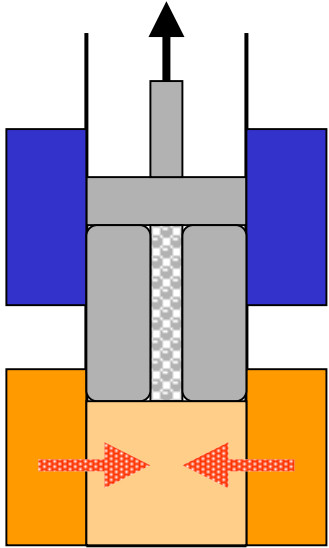


Isochore Erwärmung



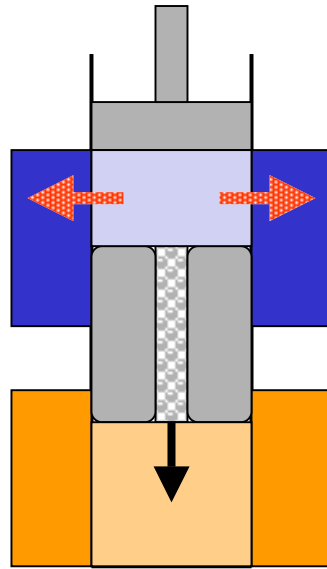
Wirkungsgrad des Stirling-Motors

Isotherm bei T_1



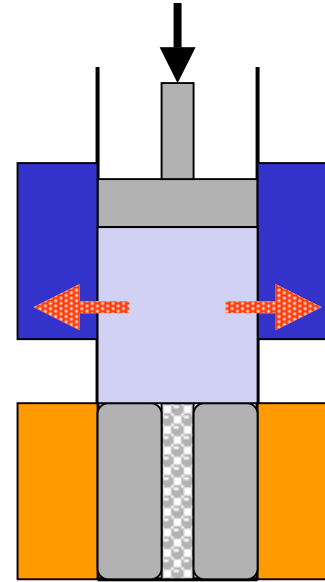
$$\begin{aligned}\Delta Q_1 &= -\Delta W_1 \\ &= \int_{V_A}^{V_B} p dV \\ &= RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}\end{aligned}$$

Isochore Abkühlung



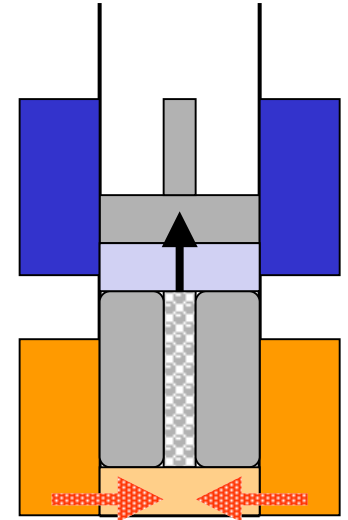
$$\begin{aligned}\Delta Q_2 &= C_V (T_2 - T_1) \\ \Delta W_2 &= 0\end{aligned}$$

Isotherm bei T_2



$$\begin{aligned}\Delta Q_3 &= -\Delta W_3 \\ &= \int_{V_B}^{V_A} p dV \\ &= RT_2 \ln \frac{V_A}{V_B}\end{aligned}$$

Isochore Erwärmung



$$\begin{aligned}\Delta Q_4 &= C_V (T_1 - T_2) \\ \Delta W_4 &= 0\end{aligned}$$

Bilanz für den Zyklus beim Stirling-Motor:

Die insgesamt am System geleistete Arbeit ist

$$\Delta W_{\text{Zyklus}} = \underbrace{-RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}}_{(1)} + \underbrace{0}_{(2)} - \underbrace{RT_2 \ln \frac{V_A}{V_B}}_{(3)} + \underbrace{0}_{(4)}$$

Es folgt:

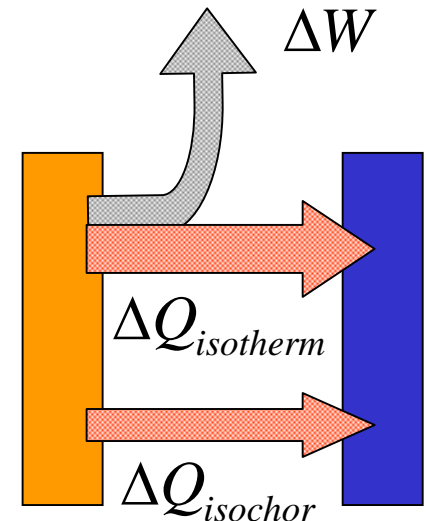
$$\Delta W_{\text{Zyklus}} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_A}{V_B}$$

Die insgesamt aufgenommene Wärmemenge ist

$$\Delta Q = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + C_V (T_1 - T_2)$$

größer als beim Carnot-Prozess.

Damit ist der Wirkungsgrad kleiner als beim Carnot-Prozess.



Stirling-Motor als Kältemaschine

Bei den isothermen Prozessen kehren sich die Vorzeichen um.
(Ebenso wie beim Carnot-Prozess)

Bei den isochoren Zustandsänderungen findet ein Wärmefluss vom warmen zum kalten Reservoir statt.

Dieser Wärmefluss ist der Wärmepumpe entgegengerichtet und verringert den Wirkungsgrad auch hier.

Der Gesamtprozess ist also nicht reversibel.

Beim Carnot-Prozess ist das zusätzliche $\Delta Q = 0$,
da die Änderungen adiabatisch sind.

Deshalb hat der Carnot-Prozess den optimalen
Wirkungsgrad.

