

Gas-Gleichung

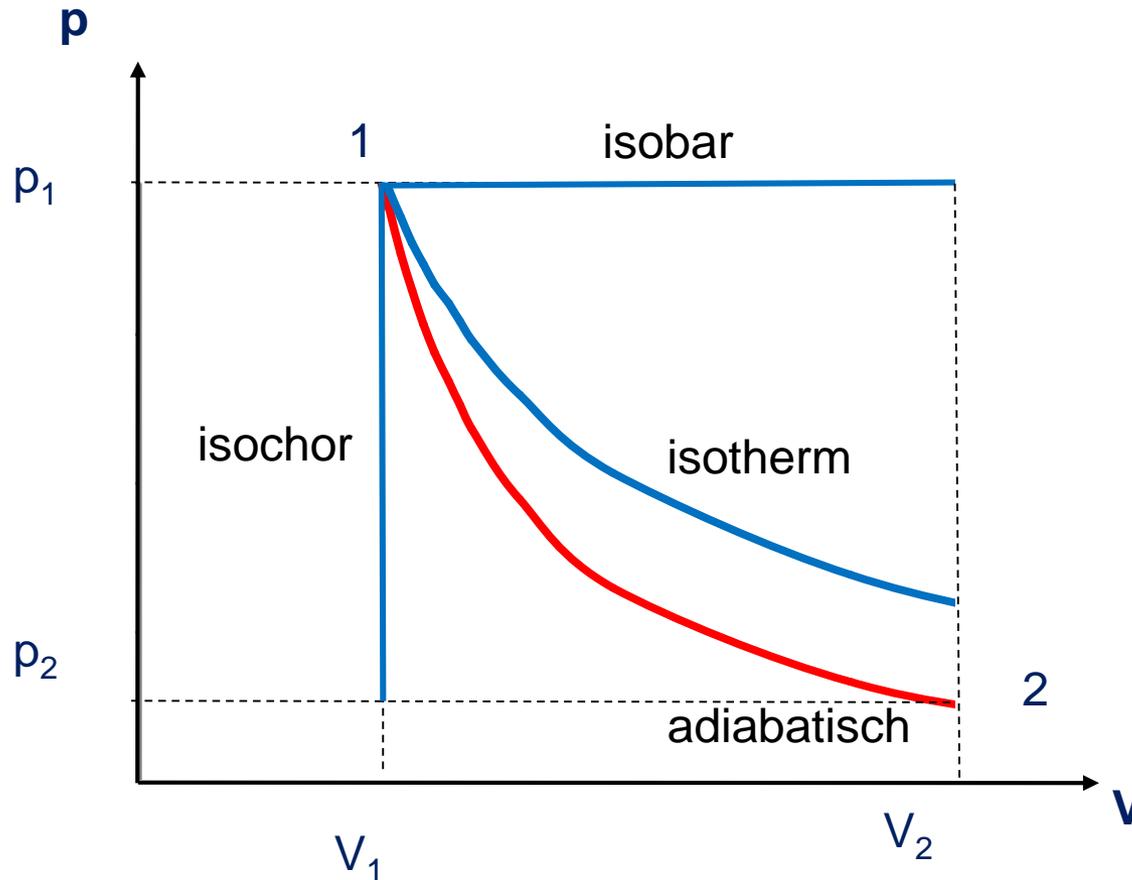
$$p V = N k_B T$$

1. Hauptsatz

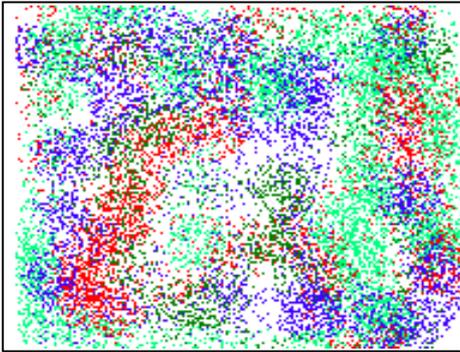
$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

# Wärmelehre

## Zustandsänderungen ideales Gases



**Bemerkung: Mischung verschiedener Gase (Dalton'sches Gesetz):**



Der **Gesamtdruck** ergibt sich aus den Partialdrücken der einzelnen Gaskomponenten:

$$p_{tot} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \frac{RT}{V} (v_1 + v_2 + v_3 + \dots)$$
$$= \frac{RT}{V} \sum_i v_i \quad \left[ \rightarrow \frac{RT}{V} = \frac{p_{tot}}{\sum_i v_i} \right]$$

**Partialdruck** jeder einzelnen Komponente:

$$p_i = \frac{RT}{V} \cdot v_i = \frac{p_{tot}}{\sum_i v_i} \cdot v_i = p_{tot} \cdot \frac{v_i}{\sum_i v_i}$$

$$\Rightarrow p_i = \underbrace{\frac{v_i}{\sum_i v_i}}_{\text{„Molfraktion“ } \gamma_i} \cdot p_{tot} = \gamma_i \cdot p_{tot}$$

**Bestandteile der Luft  
(Molfractionen)**

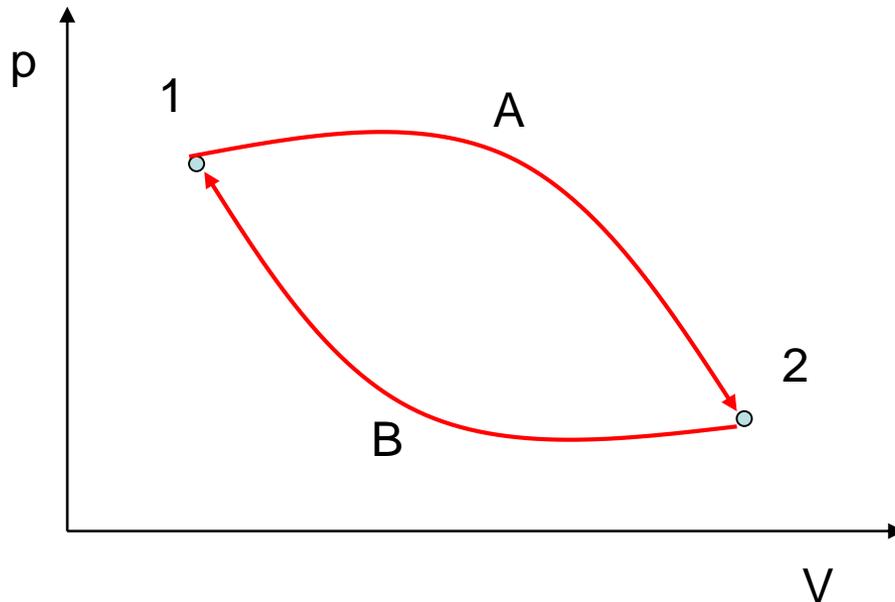
- N<sub>2</sub>: 78%,
- O<sub>2</sub>: 20.95%
- Ar: 0.93%
- CO<sub>2</sub>: 0.03%

# Wärme­kraft­ma­schinen

- die Effizienz der Umwandlung von Wärme in Arbeit wird besonders bei Kreisprozessen deutlich

Kreisprozess: ein periodisch ablaufender Prozess, der nach einer Reihe von Zustandsänderungen wieder den Ausgangszustand erreicht

- je nach "Laufrichtung" kann man zwei Arten unterscheiden: *Wärmepumpe* und *Wärme­kraft­ma­chine*



$$|W_B| < |W_A|$$



netto Umwandlung  $Q \rightarrow W$



netto Umwandlung  $W \rightarrow Q$

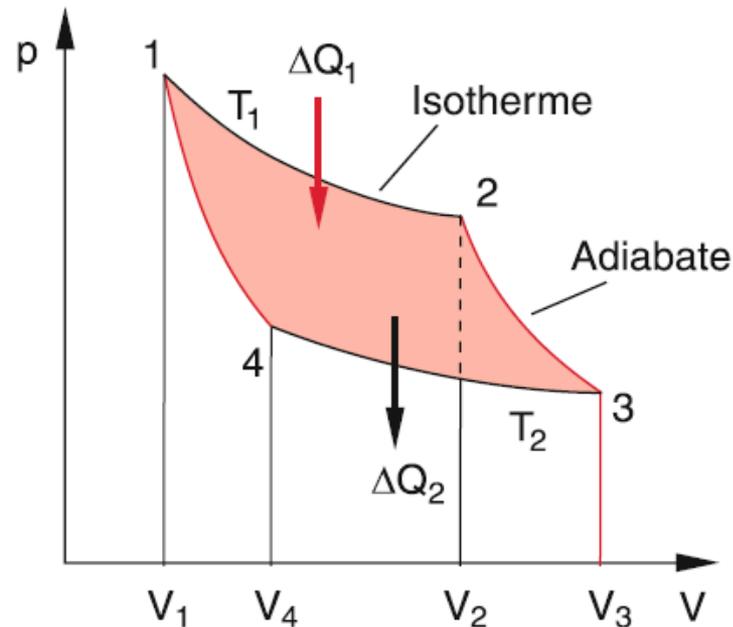
# Carnot-Prozess

- beim *Carnot'schen Kreisprozess* erzielt man den maximalen *Wirkungsgrad*
- bei diesem Prozess durchläuft ein ideales Gas eine zyklische Zustandsänderung, bestehend aus einer isothermen und adiabatischen Expansion und einer isothermen und adiabatischen Kompression

Wirkungsgrad:

$$\eta = \left| \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} \right| = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

(„eta“)



Demtröder, Experimentalphysik 1

## Hauptsätze der Thermodynamik

### Zweiter Hauptsatz, Entropie

Demtröder, Experimentalphysik I

**Frage: welcher Bruchteil der Wärmeenergie eines Systems wirklich in mechanische Energie umgewandelt werden kann?**

- die Energieerhaltung beschreibt nur die Gesamtenergie eines Systems als zusammengesetzt aus der Wärmemenge und der an dem System geleisteten Arbeit
- der Energieinhalt in Form von Wärme und Arbeit ist von unterschiedlichem Charakter, da Wärme Energie in der ungeordneten Bewegung der Gasteilchen speichert, während die Arbeit (zum Beispiel die Bewegung eines Kolbens) jeweils nur in eine Richtung abläuft
- im mikroskopischen Sinne ist die Temperatur auch immer Ausdruck für das Maß an *Unordnung* in einem System
- bewegen sich jedoch alle Teilchen in eine Richtung, so ist dieser Zustand der *Ordnung* gleichbedeutend mit einer sehr niedrigen Temperatur
- d.h. möchte man ein System in einen geordneten Zustand überführen, so muss es gekühlt werden
- die Umwandlung von Arbeit in Wärme (*Ordnung zu Unordnung*) kann zu 100% erfolgen
- die umgekehrte Umwandlung von Wärme in Arbeit (*Unordnung zu Ordnung*) kann allerdings nicht so ohne weiteres ablaufen

## Zweiter Hauptsatz → Entropie

- alle bisherige Erfahrung hat gezeigt, dass Wärme von selbst immer nur vom wärmeren zum kälteren Körper fließt, nie in umgekehrter Richtung
- ebenso stellt man fest, dass zwar mechanische Arbeit vollständig in Wärme umgewandelt werden kann (z.B. in Reibungswärme), dass aber beim umgekehrten Prozess nur ein Teil der Wärme in Arbeit umgeformt wird
- dieser durch Erfahrung gewonnene Sachverhalt wird als **zweiter Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet (Wärme fließt immer vom wärmeren zum kälteren Medium)
- der zweite Hauptsatz lässt sich mathematisch mit Hilfe der **Entropie** formulieren

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad \dots \text{auch reduzierte Wärme genannt}$$

- bei reversiblen Prozessen bleibt die Entropie konstant  $\Delta S_{\text{reversibel}} = 0$  → siehe Carnot
- während bei irreversiblen Prozessen die Entropie immer zunimmt → *Beispiel*
- Entropie ist eine Zustandsgröße
- Für ideales Gas: 
$$\Delta S = Nk_B \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{p_0}{p} \right) \right] \quad \dots \text{Herleitung}$$

# Wärmelehre

## „Nullter“ Hauptsatz der Thermodynamik

Zwei in Kontakt stehende Systeme haben genau dann **die gleiche Temperatur**, wenn sie sich im **thermischen Gleichgewicht** befinden.

## Erster Hauptsatz der Thermodynamik

**Innere Energie U** kann sich nur durch den Transport von Energie in Form von **Arbeit W** und/oder **Wärme Q** über die Grenze des Systems ändern.

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

oder

$$dU = \delta Q - pdV$$

NEU

## Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Es gibt **keine Zustandsänderung**, deren **einziges Ergebnis** die **Übertragung von Wärme** von einem Körper **niederer** auf einen Körper **höherer Temperatur** ist.

## Hauptsätze der Thermodynamik

### Thermodynamische Potentiale

- für die Beschreibung von Systemen und entsprechenden Zustandsänderungen lassen sich unterschiedliche Erhaltungsgrößen definieren, die sich in Abhängigkeit von den Variablen einstellen

Energie, Variablen  $S$  und  $V$ :  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$   
 $dU = \delta Q - pdV = TdS - pdV$

Enthalpie, Variablen  $S$  und  $p$ :  $H = U + pV$   
 $dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp$   
 $dH = TdS + Vdp$

Freie Energie, Variablen  $T$  und  $V$ :  $F = U - TS$   
 $dF = -SdT - pdV$

Freie Enthalpie, Variablen  $T$  und  $p$ :  $G = H - TS$   
(Gibbssches Potential)  $dG = Vdp - SdT$

## 3.4

Hauptsätze der Thermodynamik

## Thermodynamische Potentiale

- für die Berechnung des *Gleichgewichtszustandes* fordert man das Minimum der Energie
- diese Forderung muss allerdings in Abhängigkeit vom System unterschiedlich formuliert werden, da für jeden Fall das Minimum eines anderen *thermodynamische Potentials* gesucht wird

Konstant gehaltene Größen	Gleichgewichtsbedingung
Innere Energie $U$ und Volumen $V$	Maximum der Entropie $S(U, V, n_1 \dots n_r)$
Entropie $S$ und Volumen $V$	Minimum der inneren Energie $U(S, V, n_1 \dots n_r)$
Entropie $S$ und Druck $p$	Minimum der Enthalpie $H(S, p, n_1 \dots n_r)$
Temperatur $T$ und Volumen $V$	Minimum der freien Energie $F(T, V, n_1 \dots n_r)$
Temperatur $T$ und Druck $p$	Minimum der Gibbs-Energie $G(T, p, n_1 \dots n_r)$

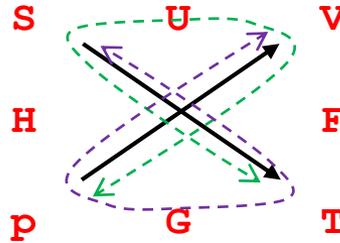
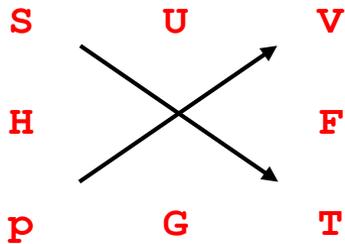
### 3.4 Hauptsätze der Thermodynamik

#### Thermodynamische Potentiale

Man kann aus den Potentialen Zustandsgrößen erhalten:

$$\left. \begin{aligned} dU &= T dS - p dV \\ dU &= \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V &= T \\ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S &= -p \end{aligned}$$

Merkschema:



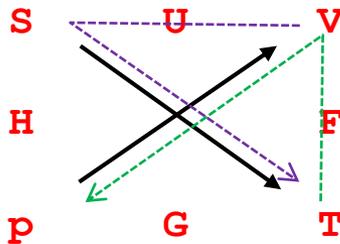
$$dU = T dS - p dV$$

Pfeile parallel:  
+ Vorzeichen

Pfeile  
antiparallel:  
- Vorzeichen

$$dG = V dp - S dT$$

**SUV** Hilft **F**ysikern **pe**i **G**roßen **T**aten



$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T$$

Pfeile parallel:  
+ Vorzeichen

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p$$

Pfeile  
antiparallel:  
- Vorzeichen

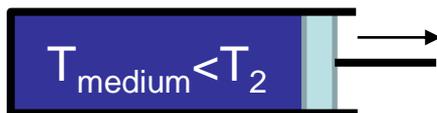
## 3.4 Hauptsätze der Thermodynamik

### Thermodynamische Maschinen

• *thermodynamische Maschinen* sind i.a. Apparate, in denen ein Medium einem Kreisprozess unterworfen wird, wobei Wärme aus einem Reservoir in mechanische Arbeit umgewandelt wird oder umgekehrt

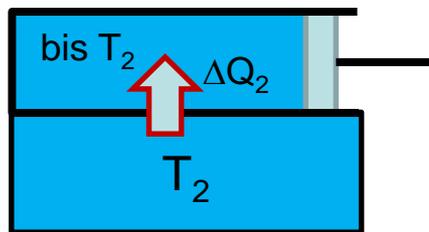
• *Wärmepumpe*

1)



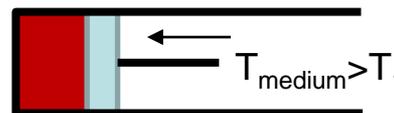
adiabatische  
Expansion

2)



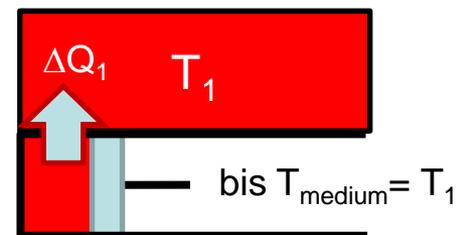
isochorische Erwärmung

3)



adiabatische  
Kompression

4)

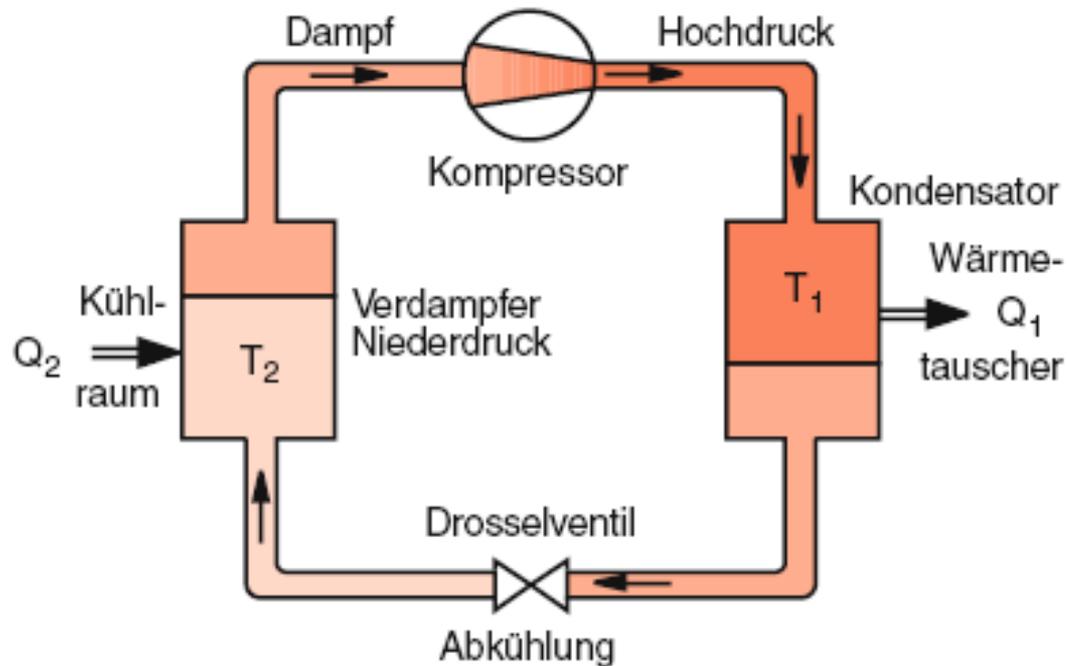


isochorische  
Abkühlung

## 3.4 Hauptsätze der Thermodynamik

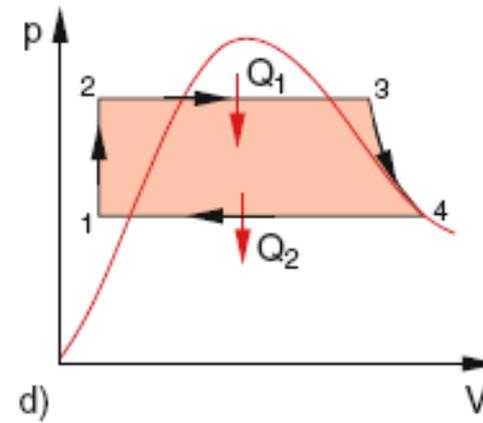
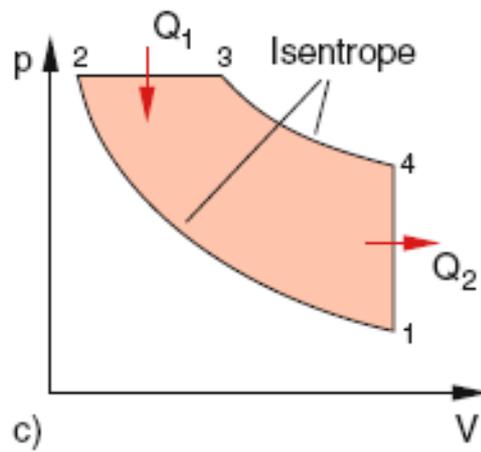
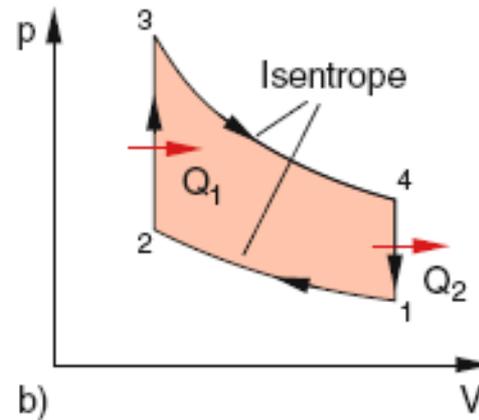
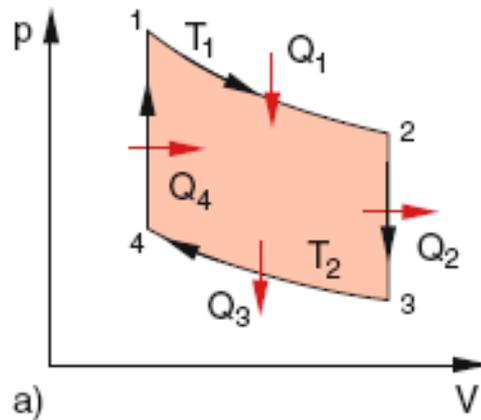
### Thermodynamische Maschinen

- *thermodynamische Maschinen* sind i.a. Apparate, in denen ein Medium einem Kreisprozess unterworfen wird, wobei Wärme aus einem Reservoir in mechanische Arbeit umgewandelt wird oder umgekehrt
- *Kältemaschine*



• *Stirling-Motor*

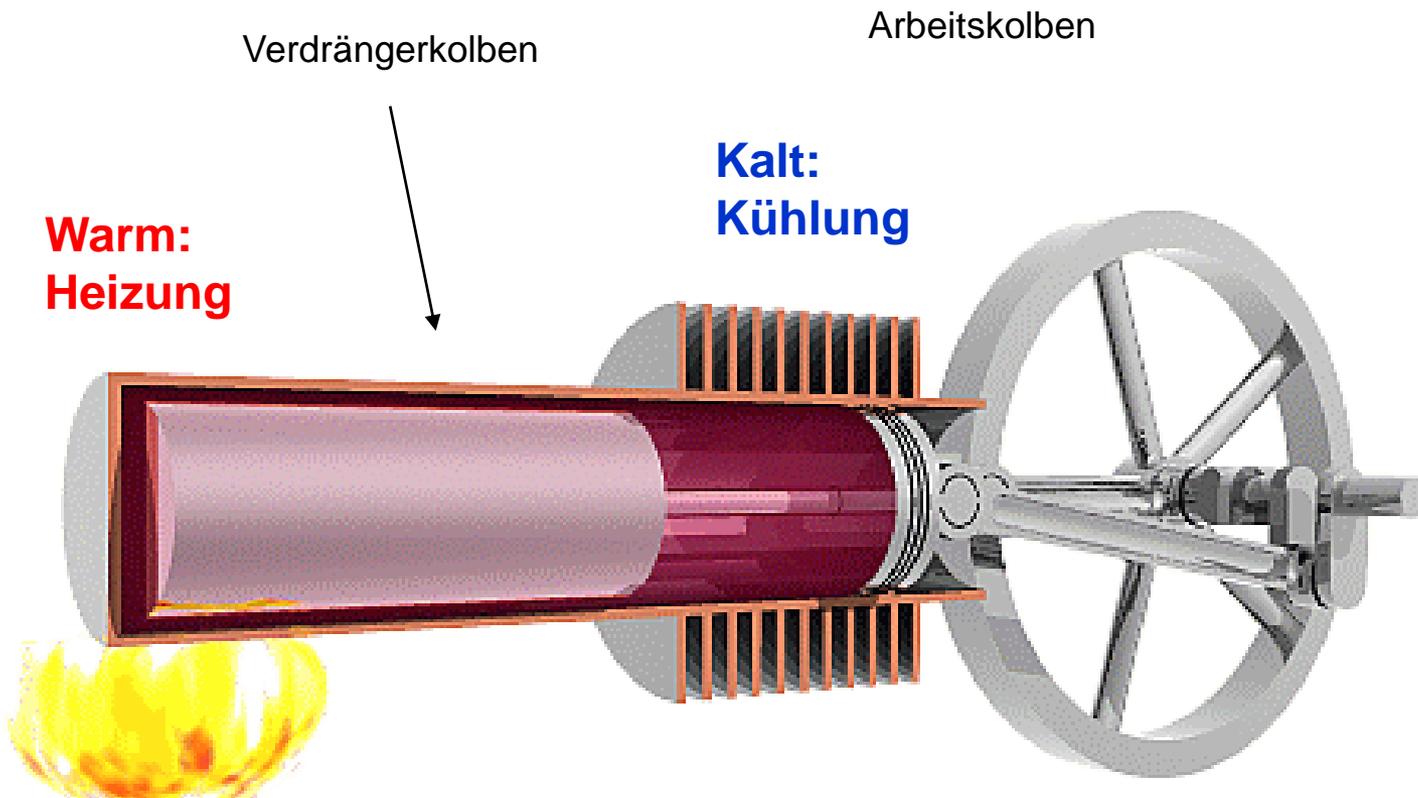
• *Otto-Motor*

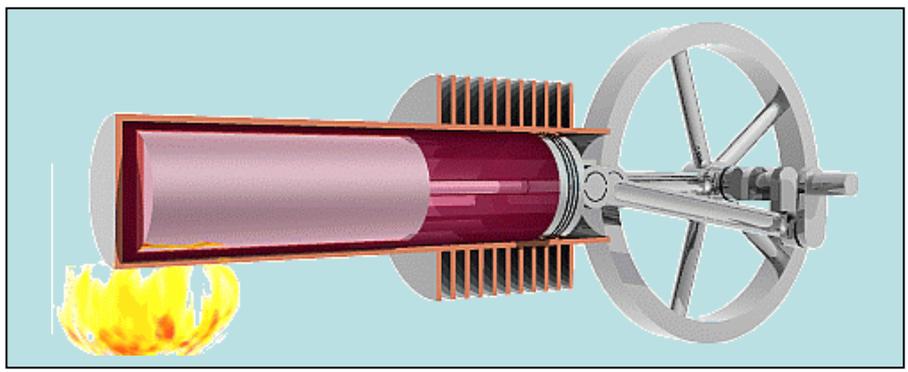
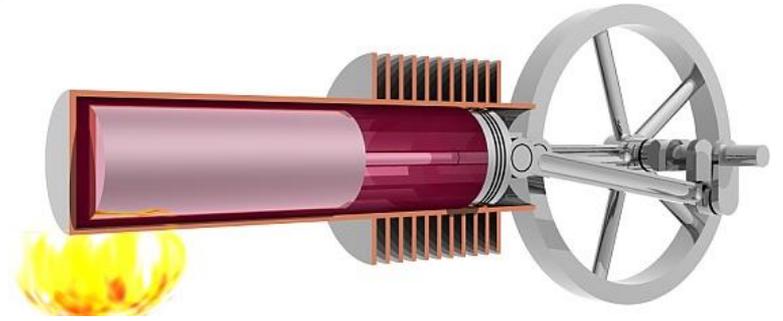
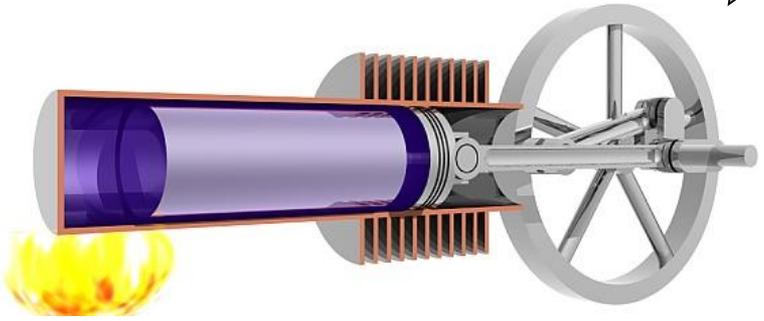
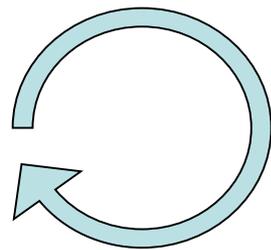
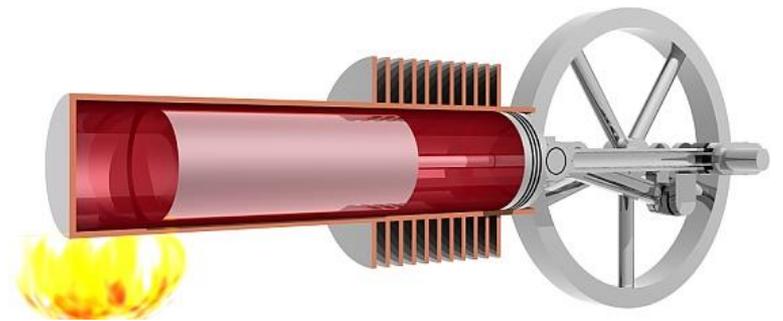
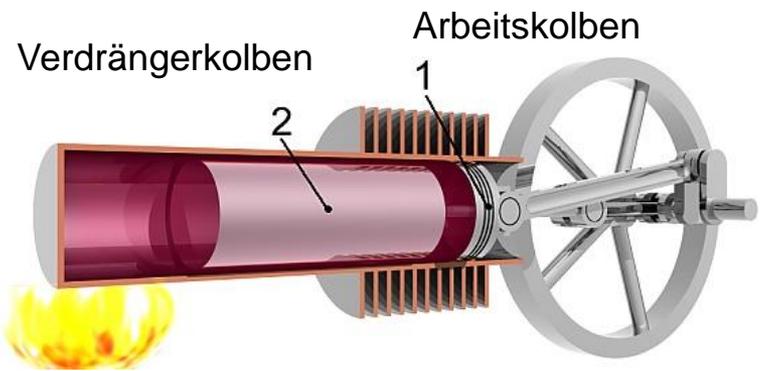


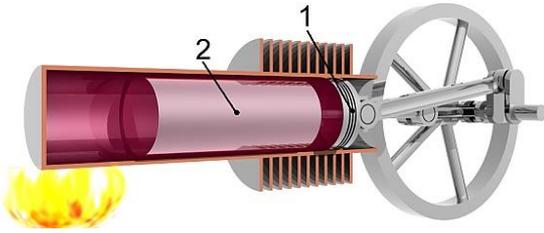
• *Diesel-Motor*

• *Dampfmaschine*

# Stirling-Motor





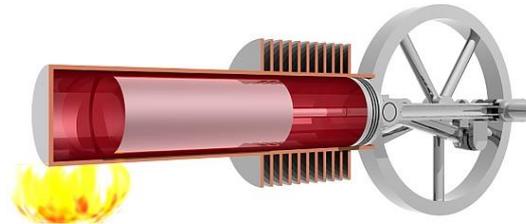
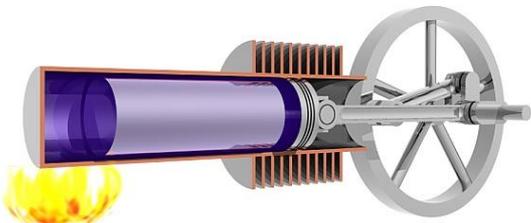
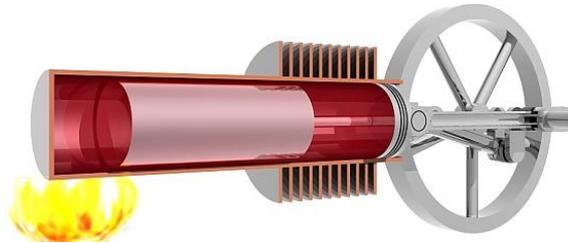
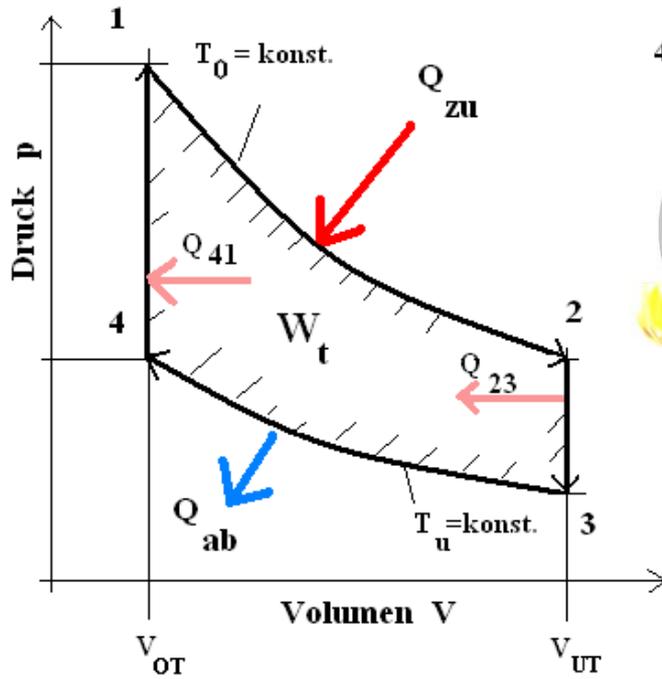


1 - 2 Isotherme Expansion Bild 1

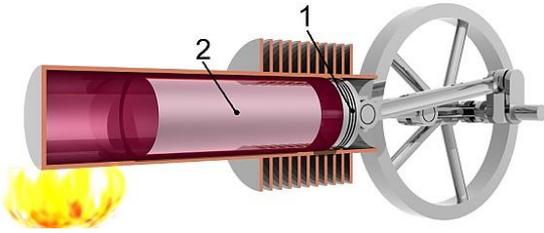
2 - 3 Isochore Wärmeabfuhr Bild 2

3 - 4 Isotherme Kompression Bild 3

4 - 1 Isochore Wärmezufuhr Bild 4



wikipedia



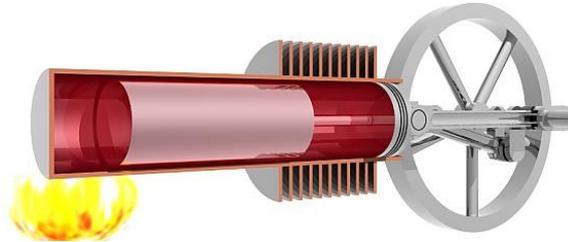
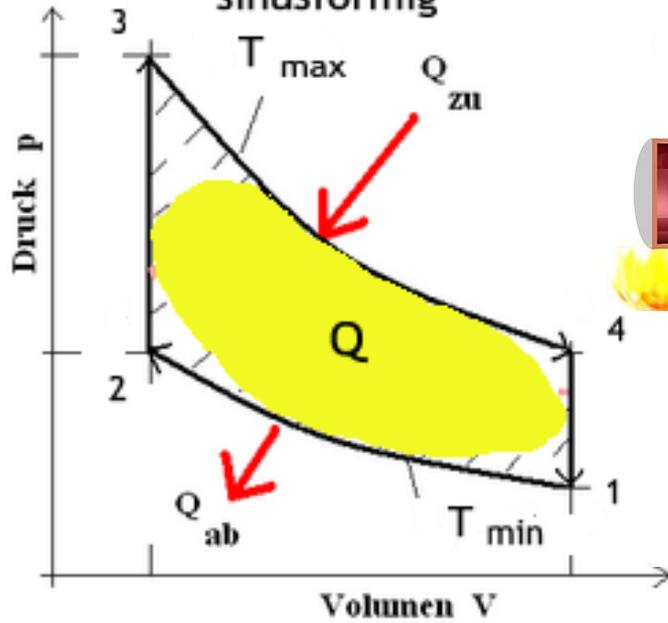
Isotherme Expansion Bild 1

Isochore Wärmeabfuhr Bild 2

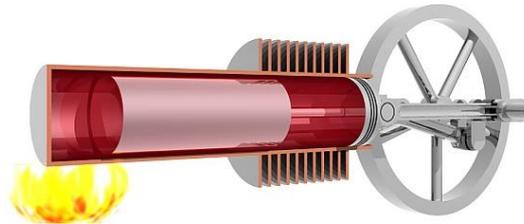
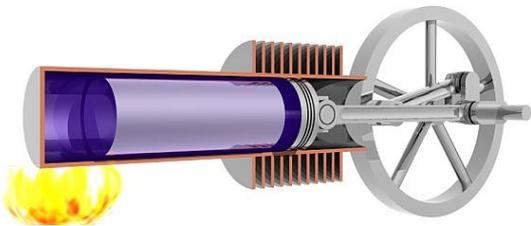
Isotherme Kompression Bild 3

Isochore Wärmezufuhr Bild 4

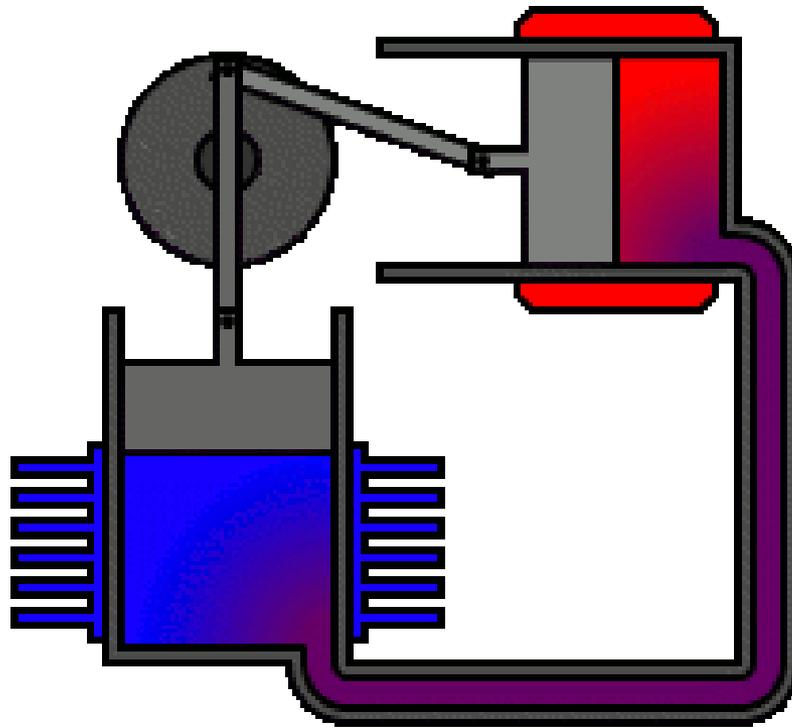
Stirlingprozess  
sinusförmig



reales Gas



# Stirling-Motor

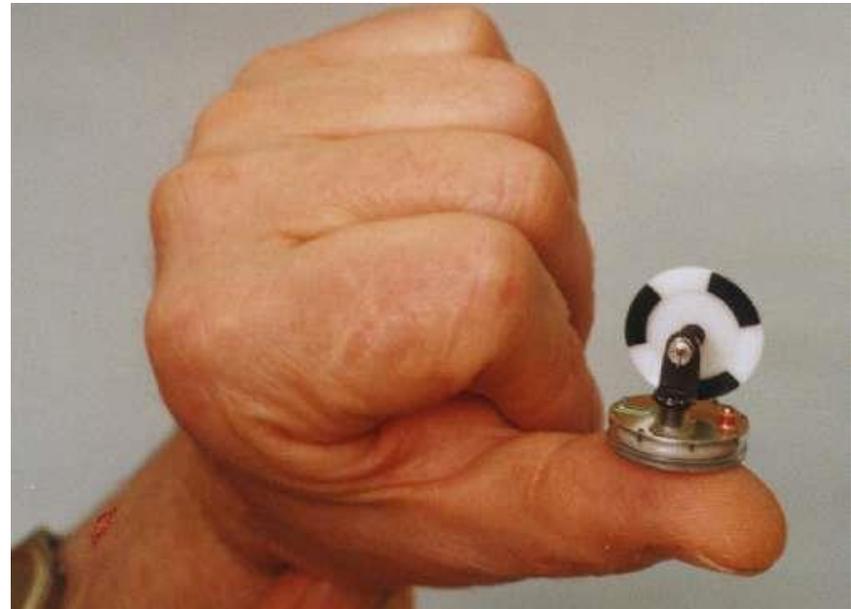


*wikipedia*

# Stirling-Motor



*wikipedia*



<http://www.stirlingparadise.de/>

# Stirling-Motor

**Beschreibung:** DISH-STIRLING Forschungsprojekt in Font-Romeu-Odeillo, Frankreich.

**Datum:** 2005-09-20

**Autor:** Björn Appel

9,2 kW Leistung

16% Wirkungsgrad

Weltrekord

31,25 %



# Der Stirlingmotor mit Kaffeetassenantrieb

AstroMedia: <http://astromedia.eu/>



## Hauptsätze der Thermodynamik

### Dritter Hauptsatz

- der *dritte Hauptsatz* der Wärmelehre betrachtet schließlich den absoluten Nullpunkt der Temperaturskala

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

- der absolute Nullpunkt ist *nicht* erreichbar, sondern kann nur näherungsweise erreicht werden
- die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes ist auch aus der Entropieabhängigkeit des idealen Gases ersichtlich

$$S \propto \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{p_0}{p} \right) \right] \quad \rightarrow TS \text{ Diagramm}$$

Reale Flüssigkeiten und Gase

- bei der Betrachtung von thermodynamischen Prozessen wurden bislang immer ideale Gase betrachtet
- bei **realen Gasen** muss man allerdings berücksichtigen, dass die Atome oder Moleküle ein *Eigenvolumen* haben bzw. dass eine *anziehende Wechselwirkung* zwischen ihnen besteht

## 3.5.1 Zustandsgleichung für reale Gase

Ideales Gas :

$$pV = Nk_B T$$

Reales Gas :

$$V_{M, \text{realesGas}} \rightarrow V_M - 4N_A V_{\text{Gasteilchen}} = V_M - b$$

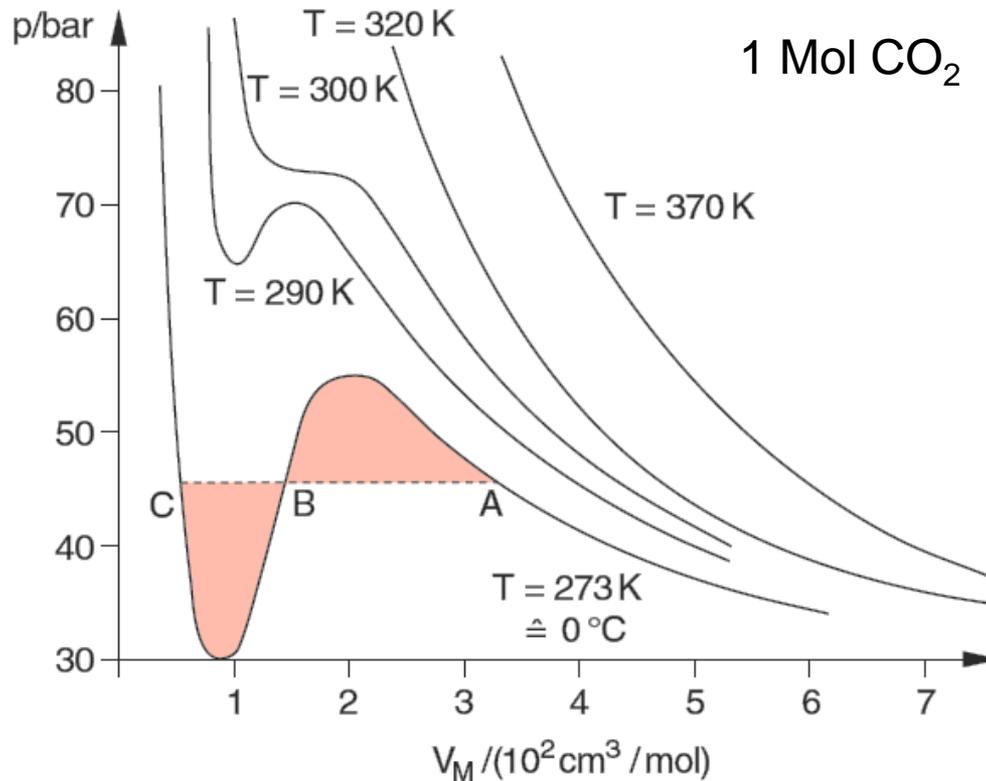
$$p_{\text{realesGas}} \rightarrow p + c \left( \frac{N_A}{V} \right)^2 = p + \frac{a}{V^2}$$

Eigenvolumen

Binnendruck

*van der Waals-  
Zustandsgleichung*

$$\left( p + \frac{a}{V_M^2} \right) (V_M - b) = RT$$



$$\left( p + \frac{a}{V_M^2} \right) (V_M - b) = RT$$

Demtröder, Experimentalphysik 1

- bei einem realen Gas ändert sich auch die innere Energie, die jetzt zum Teil durch die Bewegungsenergie, aber auch durch die *potentielle Energie* gegeben ist. Für ein Mol:

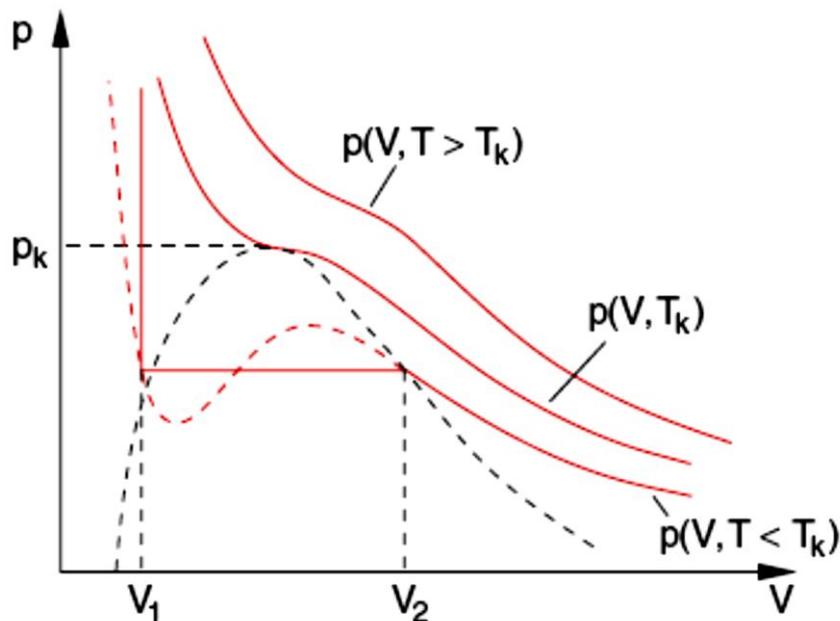
$$U = \frac{1}{2} fRT - \frac{a}{V_M}$$

- für bestimmte Bedingungen nimmt die Temperatur eines realen Gases bei Vergrößerung des Volumens ab, d.h. das Gas kühlt sich ab, da es gegen den Binnendruck Arbeit leistet (*Joule-Thomson-Effekt*)

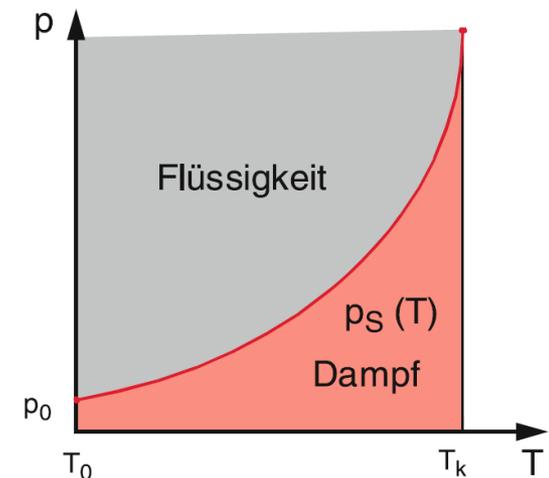
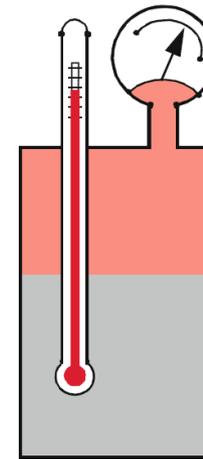
## 3.5 Reale Flüssigkeiten und Gase

### 3.5.2 Phasengleichgewichte

- bei einem realen Gas können **Phasenübergänge** auftreten
- bei einem Phasenübergang findet i.a. eine Umwandlung von *fest* nach *flüssig* nach *gasförmig* statt



Demtröder, Experimentalphysik 1



**Abbildung 10.73** Messung der Dampfdruckkurve  $p_s(T)$

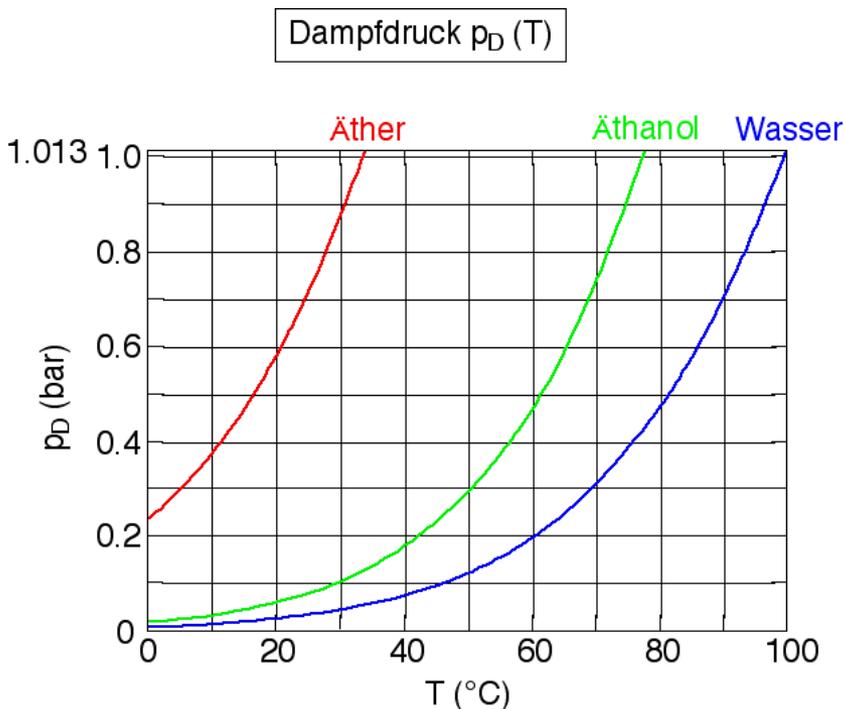
- **Gleichung von Clausius-Clapeyron**

$$\Delta Q_{\text{Verdampfung}} = T \frac{dp_s}{dT} (V_{\text{gasförmig}} - V_{\text{flüssig}})$$

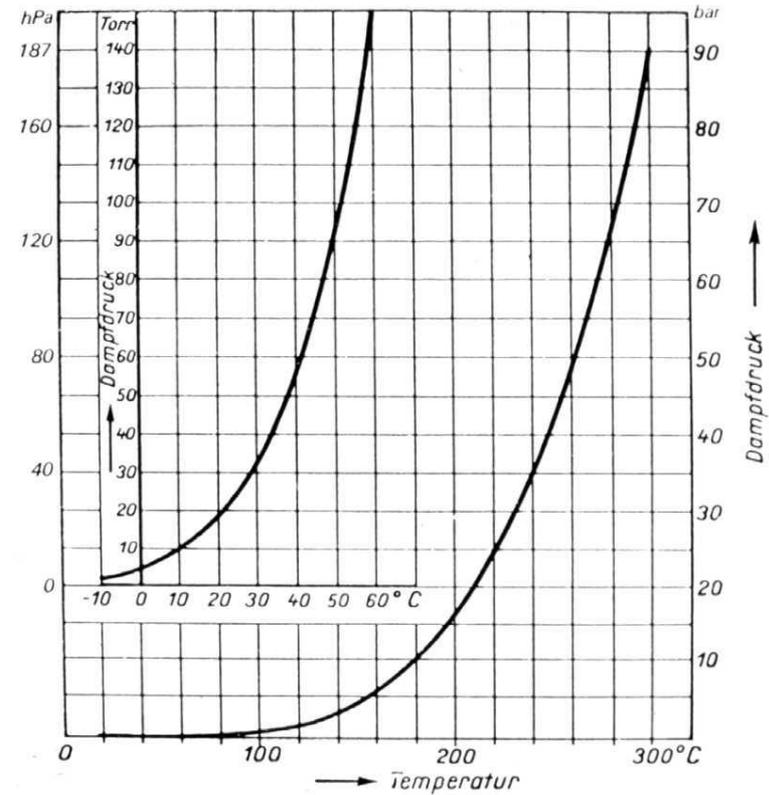
- aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung erhält man den *Sättigungsdampfdruck*

$$p_s(T) = p_0 e^{\frac{\Delta Q_{Verd.}}{RT_0}} e^{-\frac{\Delta Q_{Verd.}}{RT}}$$

und die *latente Wärme*, die für den Phasenübergang notwendig ist



T (°C)	P (kPa)
0	0,611
10	1,23
15	1,69
20	2,34
30	4,24
40	7,38
50	12,3
60	19,9
70	31,2
80	47,4
90	70,1
100	101,3
110	143,3
120	198,5
130	270,1



Dampfdruckkurve des Wassers (1 Torr = 1,333 mbar = 1,333 hPa)

### Sieden von Wasser:

- bei sehr geringem Druck findet der Phasenübergang *flüssig-gasförmig* schon bei sehr viel geringerer Temperatur statt
- d.h. im Gebirge siedet das Wasser schon bei Temperaturen deutlich unter 100°C, umgekehrt wird in einem Dampfkochtopf der Druck erhöht, so dass das Garen bei höheren Temperaturen stattfinden kann

### Wettergeschehen:

- fügt man z.B. eine Flüssigkeit in einen evakuierten Behälter ein, so wird diese solange verdampfen bis der Sättigungsdampfdruck erreicht ist
- falls man im umgekehrten Sinne ein Gas in einen evakuierten Behälter einfüllt, so wird das Gas solange *nicht* kondensieren, bis der Druck den Sättigungsdampfdruck erreicht hat

### Geysir:

- durch Druckerniedrigung kann Wasser den Phasenübergang schlagartig vollziehen und eine große Menge an Dampf wird freigesetzt

# Geysir



