

---

# Grundlagen Thermodynamik

Kevin Suta



## Gesetze für ideale Gase

### Allgemeines

- Gase nehmen (im Gegensatz zu Flüssigkeiten und Festkörpern) **immer** den für sie verfügbaren Raum ein!
- Gase lassen sich durch **äußeren Druck** allerdings stark **komprimieren**
  - dadurch **erwärmt** sich das Gas (Bsp. Luftpumpe)
- Diese Beobachtungen legen es nahe, die Größen **Volumen, Temperatur** und **Druck** zur Beschreibung des **Zustandes** eines Gases zu nutzen
  - diese Größen werden daher als **Zustandsgrößen** bezeichnet



## Gesetze für ideale Gase

- Experimente zeigen, dass bei **konstantem Druck** das Volumen  $V$  einer eingeschlossenen Gasmenge linear von ihrer Temperatur  $\vartheta$  abhängt (Gesetz von **Gay-Lussac**)
- Wird das Ausgangsvolumen  $V_0$  verändert, so ändert sich die Steigung der Geraden (siehe Abb.)

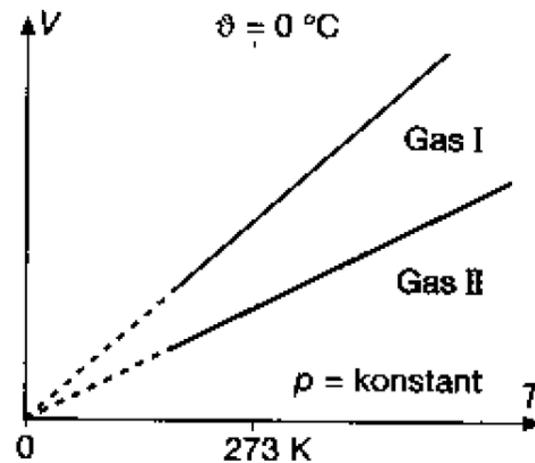


Abb.: Gesetz von Gay-Lussac

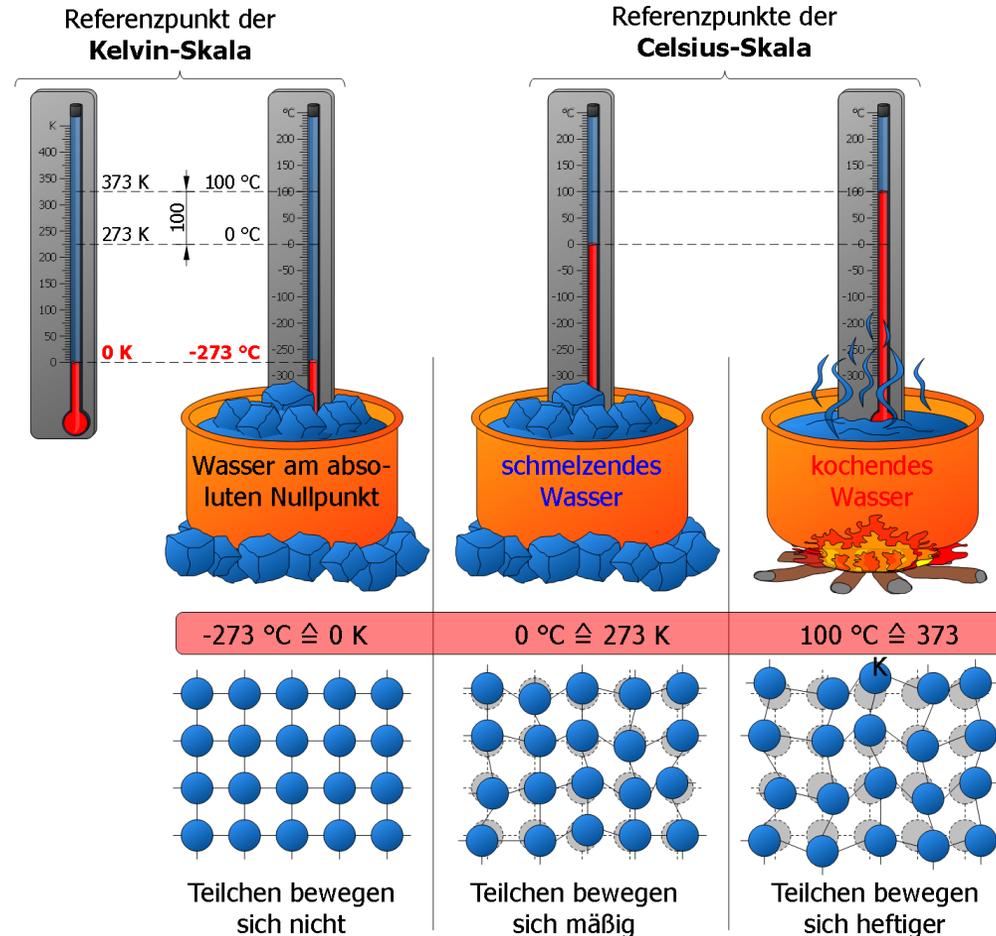


## Gesetze für ideale Gase

- Verlängert man alle Geraden in den negativen Temperaturbereich, so schneiden alle Geraden den gleichen Punkt der Temperaturachse; den **absoluten Gefrierpunkt** bei  $\vartheta = -273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Dieser Punkt entspricht dem Nullpunkt der Kelvinskala! Temperaturen in Kelvin sind **absolute Temperaturen**
  - Kelvin ( $K$ ) und Grad Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) sind um  $273,15^{\circ}\text{C}$  (oder  $K$ ) verschoben
  - Im Klartext:  $0\text{ }K = -273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder  $T = (273,15 + \vartheta / ^{\circ}\text{C})\text{ }K$
  - **Aber:** Die Schrittweite bei beiden Temperaturskalen ist gleich! Temperaturerhöhung um  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  entspricht derselben Erhöhung in  $K$



## Gesetze für ideale Gase



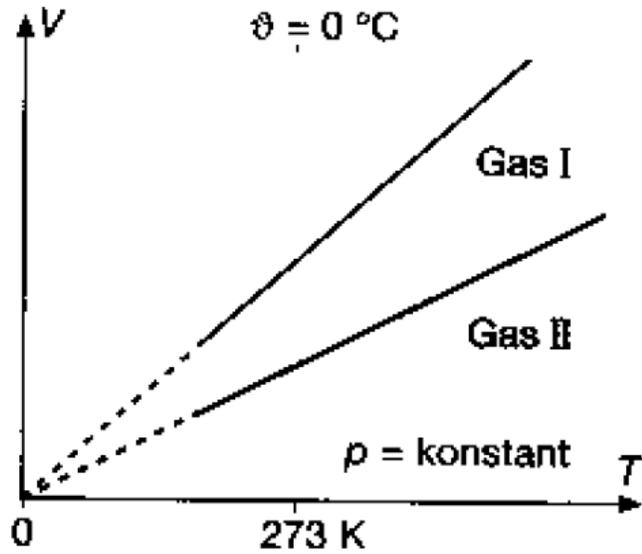


## Gesetze für ideale Gase

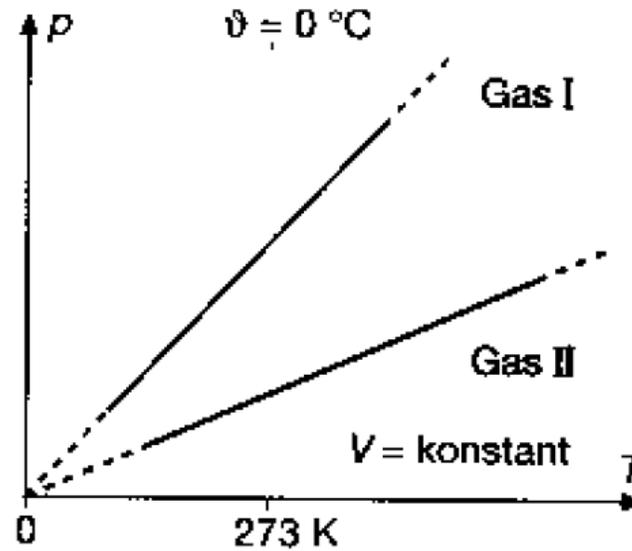
- Mit der absoluten Temperatur ausgedrückt werden die Geraden-Abschnitte von Ursprungsgeraden
- Es gelten folgende Beziehungen:
  - $V = \text{Konstante} \cdot T$  , wenn der Druck konstant (isobar) bleibt (Gesetz von **Gay-Lussac**)
  - $p = \text{Konstante} \cdot T$  , wenn das Volumen konstant (isochor) bleibt (Gesetz von **Amontons**)
  - Beim Komprimieren von Gasen bei konstanter Temperatur  $T$  (isotherm) gilt  $p \cdot V = \text{Konstante}$  (Gesetz von **Boyle und Mariotte**)



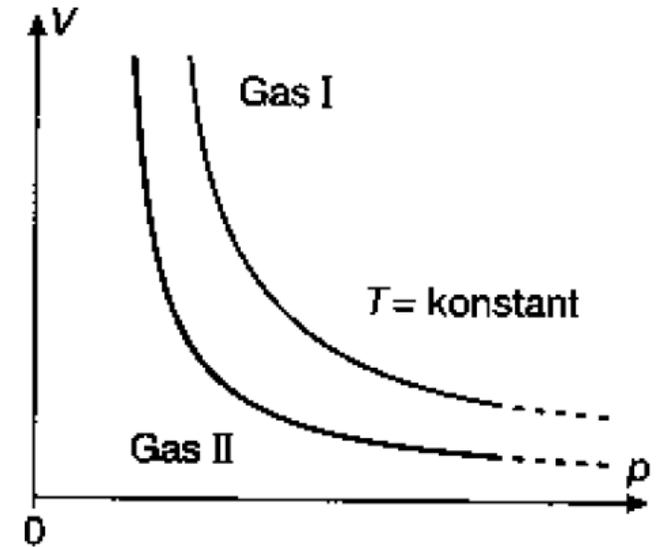
## Gesetze für ideale Gase



a) Gesetz von Gay-Lussac



b) Gesetz von Amontons

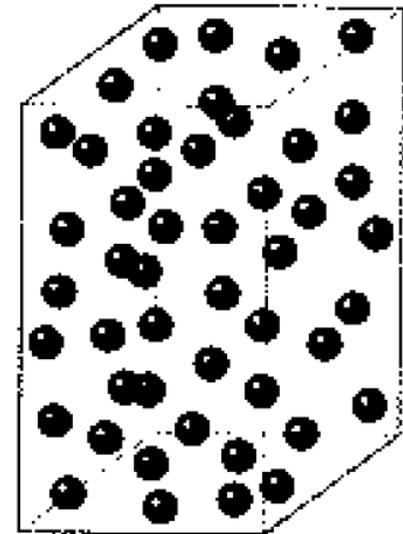


c) Boyle-Mariotte-Gesetz



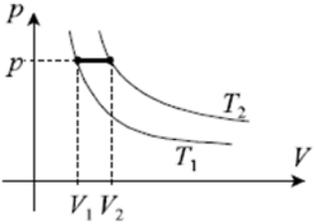
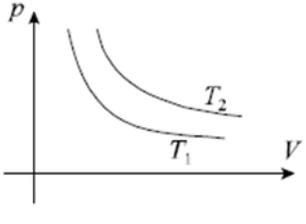
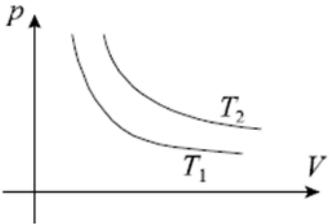
## Gesetze für ideale Gase

- Gesetze von Gay-Lussac und Amontons sind idealisiert und werden nur für kleine Temperaturbereiche bestätigt!
- setzt voraus, dass Gasteilchen kein eigenes Volumen haben, könnte also theoretisch  $V = 0$  annehmen!
- Es wirken keine Kräfte zwischen den Gasteilchen, Stöße sind vollkommen elastisch, gesamte Energie rein kinetisch
  - Ein solches Gas bezeichnet man als **ideales Gas!**





## Gesetze für ideale Gase

Zustandsänderung	isobar		
konstante Zustandsgröße		$T$	
Gesetz			
Beispiel *)			
Darstellung im $p$ - $V$ -Diagramm			



## Gesetze für ideale Gase

### Beispielaufgabe:

- Bei  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt der Druck im Reifen eines Pkw  $240\text{ kPa}$ . Durch schnelle Autobahnfahrt auf sonnenbeschienener Straße erhöht sich die Temperatur im Reifen auf  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- *Auf welchen Wert erhöht sich der Reifendruck?*



## Gesetze für ideale Gase

### Beispielaufgabe:

*Lsg.:*

- Der Pkw-Reifen wird sein Volumen selbst bei Druckänderung (im Betriebsbereich) kaum bis gar nicht verändern
- Man kann daher von einer **isochoren** Zustandsänderung ausgehen ( $V = \text{konst.}$ )
- Luft verhält sich annähernd wie ein ideales Gas, daher greift hier das Gesetz von *Amontons*
- *Alternativ lässt sich das Ganze auch immer über das universelle Gasgesetz zeigen!*



## Gesetze für ideale Gase

### Beispielaufgabe:

*Lsg.:*

Gesucht:  $p_2$   
Gegeben:  $p_1 = 240 \text{ kPa}$   
 $T_1 = 288 \text{ K}$   
 $T_2 = 323 \text{ K}$

*Lösung:*

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

Umstellen nach  $p_2$  ergibt:

$$p_2 = T_2 \cdot \frac{p_1}{T_1}$$

$$p_2 = \frac{323 \text{ K} \cdot 240 \text{ kPa}}{288 \text{ K}}$$

$$\underline{p_2 = 269 \text{ kPa}}$$



## Die universelle Gasgleichung

- Die drei Gasgesetze lassen sich mathematisch zu einer Formel mit gleicher Aussage vereinigen:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

- $R$  ist die universelle Gaskonstante mit der Größe  $R = 8,314 \frac{J}{Kmol}$
- $n$  ist die Anzahl der Teilchen oder **Stoffmenge** und, wie in der Chemie üblich, wird sie angegeben in:

$$1 \text{ mol} = 6 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen}$$

- Aus dem universellen Gasgesetz folgt, dass die Zustandsgrößen in der Form  $\frac{p \cdot V}{T}$  proportional zu  $n$  sind



## Die universelle Gasgleichung

### Beispielaufgabe:

- Die Luft in einem Wohnhaus habe ein Volumen von  $600 \text{ m}^3$ 
  - *Wie groß ist ihre Masse bei  $0^\circ\text{C}$  und  $1013 \text{ hPa}$ ?*
- Nun steigt die Temperatur auf  $25^\circ\text{C}$  an.
  - *Welche Masse hat die dabei ausströmende Luft?*
  - *Hinweis: Für die Zusammensetzung der Luft nur die zwei anteilig „wichtigsten“ Gase berücksichtigen!*



## Die universelle Gasgleichung

Ls: gegeben:  $V = 600 \text{ m}^3$ ,  $T = 273 \text{ K}$ ,  $p = 1013 \text{ hPa}$ ,  $\Delta T = 25 \text{ K}$

gesucht: Masse der ausströmenden Luft

Zusammensetzung der Luft (in Volumenanteilen)

79 % Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) mit  $m_{\text{mol}} = 28 \text{ g/mol}$

21 % Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) mit  $m_{\text{mol}} = 32 \text{ g/mol}$

$$V(\text{N}_2) = 79\% \cdot 600 \text{ m}^3 = 478 \text{ m}^3$$

$$V(\text{O}_2) = 21\% \cdot 600 \text{ m}^3 = 126 \text{ m}^3$$



## Die universelle Gasgleichung

Unter Normalbedingungen gilt:  $m = \frac{V \cdot m_{\text{mol}}}{V_{\text{mol}}}$

$$m(\text{N}_2) = \frac{478 \cdot 10^3 \cdot 28}{22,4} \frac{\text{l} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}}{\text{l} \cdot \text{mol}} = 597,5 \text{ kg}; \quad m(\text{O}_2) = 180 \text{ kg}$$

$$m_{\text{ges}} = m(\text{N}_2) + m(\text{O}_2) \quad \underline{m_{\text{ges}} = 759,5 \text{ kg}}$$

Bei der Temperaturerhöhung dehnt sich die Luft aus und entweicht.

Die Masse der entwichenen Luft ist  $m_R(273\text{K}) - m_R(298\text{K})$  im Raum.

$$\Delta m = m_1 - m_2 = n_1 \cdot m_{\text{mol}} - n_2 \cdot m_{\text{mol}}$$

$$= \frac{p \cdot V \cdot m_{\text{mol}}}{R \cdot T_1} - \frac{p \cdot V \cdot m_{\text{mol}}}{R \cdot T_2} = \frac{p \cdot V \cdot m_{\text{mol}}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



## Die universelle Gasgleichung

Einsetzen der Werte liefert:

$$\Delta m(N_2) = \frac{101300 \cdot 478 \cdot 28}{8,31} \frac{Nm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}}{m^2 \cdot J \cdot mol} \left( \frac{1}{273K} - \frac{1}{298K} \right) = \underline{\underline{50,14 kg}}$$

$$\Delta m(O_2) = \frac{101300 \cdot 216 \cdot 32}{8,31} \frac{Nm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}}{m^2 \cdot J \cdot mol} \left( \frac{1}{273K} - \frac{1}{298K} \right) = \underline{\underline{15,10 kg}}$$

$$\Delta m_{ges} = \Delta m(O_2) + \Delta m(N_2) \quad \underline{\underline{\Delta m_{ges} = 65,24 kg}}$$

Es entweichen 65,24 kg Luft.



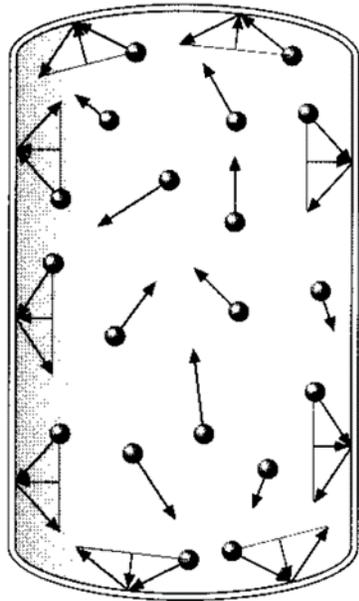
## Druck und Teilchenbewegung

- Druck und Temperatur sind technisch gesehen nur statistische Größen, die für eine große Anzahl von Teilchen Sinn machen
- Druck in einem Behälter bspw. lässt sich bemerkbar machen durch die Kräfte einer geschlossenen Gasmenge, die senkrecht zu den Bezugsflächen wirken
- In einer kurzen Zeitspanne  $\Delta t$  treffen sehr viele Teilchen auf ein Wandstück in jenem Behälter und werden reflektiert
  - Jedes Teilchen erfährt eine Impulsänderung  $\Delta p$
- Die Kraft auf das Wandstück resultiert aus:  $\frac{\Delta p}{\Delta t} = F$

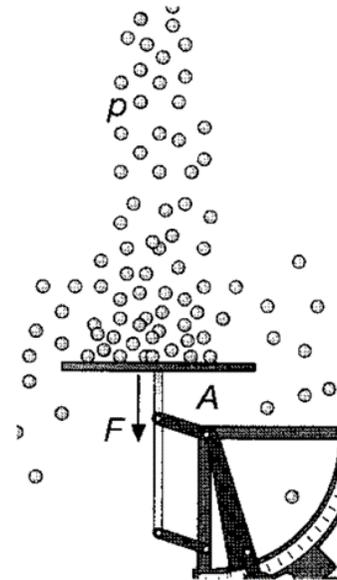


## Druck und Teilchenbewegung

- Modellvorstellung:



Impulsübertragung an Gefäßwand



Aufprallende Kugeln erzeugen Druck



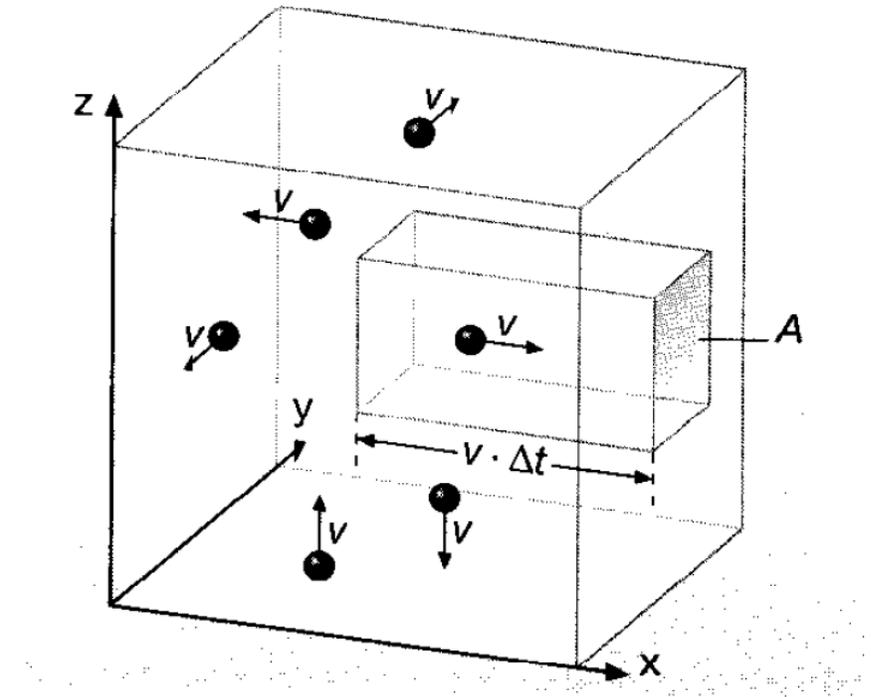
## Druck und Teilchenbewegung

- Bei einer großen Anzahl an Teilchen ist es nahezu unmöglich, für jedes einzelne seinen Anteil am Druck zu berechnen
- Daher verwendet man gemittelte Größen und Häufigkeitsverteilungen, um eine Gasmenge zu repräsentieren
  - Die mittlere kinetische Energie:  $\bar{E}_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \bar{v}^2$
  - Das Produkt aus  $p$  und  $V$  ist:  $p \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \bar{E}_k$
  - Es gilt ferner:  $p \cdot V = N \cdot k \cdot T$  und damit  $N \cdot k \cdot T = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \bar{E}_k$  mit  $k$ , der Boltzmann-Konstante
  - Damit haben Teilchen idealer Gase die Energie:  $\bar{E}_k = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$



## Druck und Teilchenbewegung

- Ergänzend: Herleitung der Formel  $p \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \overline{E_k}$
- Es wird angenommen, dass ein Gasvolumen  $V$  mit konstanter Dichte  $N$  Teilchen enthält, die alle die gleiche Masse  $m$  und den gleichen Geschwindigkeitsbetrag  $v$  haben
- Je  $\frac{1}{6}$  der Teilchen bewegt sich jeweils vor- und rückwärts entlang der  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achse
- Die Teilchen treffen senkrecht auf die Wände und ändern dabei ihren Impuls



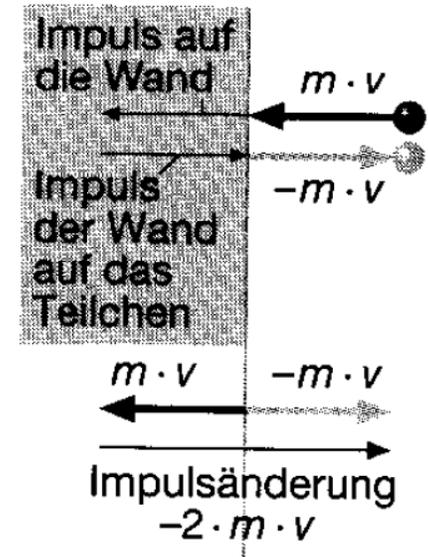


## Druck und Teilchenbewegung

- Nach dem Impulserhaltungssatz überträgt jedes Teilchen seinen Impuls als  $m \cdot \Delta v = 2 \cdot m \cdot v$  auf die Wand
- In der Zeitspanne  $\Delta t$  treffen alle Teilchen auf die Fläche  $A$ , die zu Beginn der Zeitspanne höchstens  $v \cdot \Delta t$  von ihr entfernt waren
- Es sind jeweils  $\frac{1}{6}$  aller Teilchen (Anzahl  $N'$ ) im Quader mit dem Volumen  $V' = A \cdot v \cdot \Delta t$  unterwegs

- Wegen konstanter Dichte gilt:  $\frac{N'}{N} = \frac{V'}{V} \Leftrightarrow N' = \frac{N \cdot V'}{V} = \frac{N \cdot A \cdot v \cdot \Delta t}{V}$

- In der Zeitspanne  $\Delta t$  wird auf die Wand der Impuls  $\frac{1}{6} \cdot N' \cdot 2mv = \frac{1}{3} \cdot \frac{N \cdot A \cdot v \cdot \Delta t}{V} \cdot mv$  übertragen





## Druck und Teilchenbewegung

- Für den Druck  $p$  folgt dann:

$$p = \frac{\text{Impulsübertragung pro Zeit}}{\text{Fläche}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot mv^2$$

- Da die Teilchen reell gesehen unterschiedliche Geschwindigkeiten haben, wird  $v^2$  durch die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}^2$  ersetzt
- Das Produkt  $p \cdot V$  ergibt mit Hilfe der mittleren kinetischen Energie  $\bar{E}_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \bar{v}^2$ :

$$p \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \bar{E}_k$$



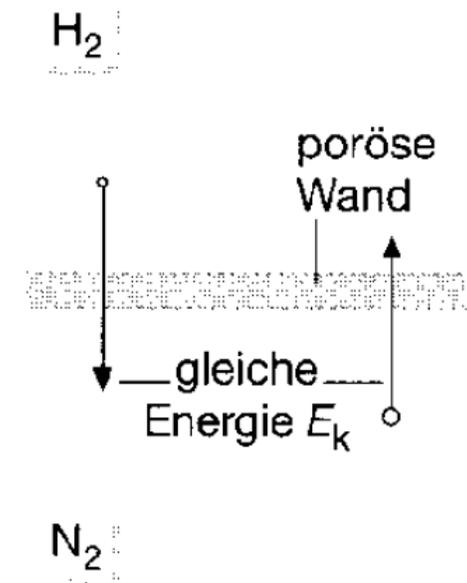
## Druck und Teilchenbewegung

- Für jede Raumrichtung haben ideale Gase die mittl. kinetische Energie:

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} \cdot k \cdot T$$

- Mit  $\bar{E}_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \bar{v}^2$  lässt sich folgender Zusammenhang erkennen:

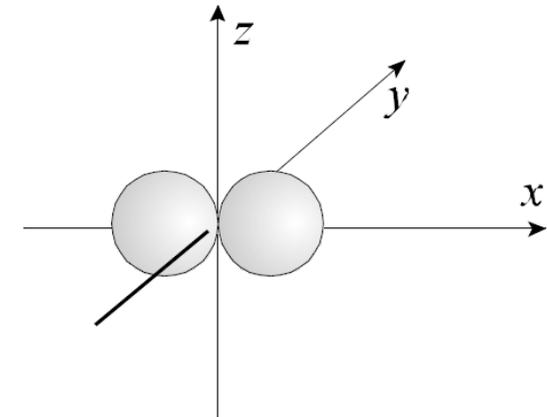
- Gasteilchen verschiedener Gase mit gleicher Temperatur werden langsamer, wenn ihre Masse größer ist
- Daher durchdringen zwei Gase mit verschiedenen Massen eine poröse Wand unterschiedlich schnell, dieser Vorgang nennt sich **Diffusion**
- Im nebenstehenden Bild dringt  $H_2$  bspw. schneller ein als  $N_2$  austreten kann, bedingt durch die Teilchenmasse des jeweiligen Gases





## Druck und Teilchenbewegung

- Die Teilchen eines idealen Gases können sich **nicht nur** translatorisch in drei Raumrichtungen bewegen
- Die Teilchen können auch Rotationsbewegungen durchführen
- Für jede der drei Rotationsachsen ist die mittlere kinetische Energie ebenfalls  $\frac{1}{2}kT$
- Es zählen allerdings nur Achsen, die keine Symmetriachsen für die Moleküle darstellen!
- Im Bild oben wäre die  $x$ -Achse Symmetriachse, deswegen ist die gesamte Bewegungsenergie dort  $\frac{5}{2}kT$





## Druck und Teilchenbewegung

### Beispielaufgabe:

- Berechne die mittlere Bewegungsenergie und die Geschwindigkeit eines He-Atoms bei Raumtemperatur (300 K).



## Druck und Teilchenbewegung

Berechnung für Helium

He:  $\bar{E}_K = \frac{3}{2} kT$      $E = 1,5 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 300K = \underline{\underline{621 \cdot 10^{-23} J}}$

$\bar{E}_K = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \Leftrightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{2E}{m}}$

Berechnung der Masse:  $m_{mol} = 4,003g$   
 $m_{He} = 4,003g : 6,022 \cdot 10^{23} = 0,665 \cdot 10^{-23} g$   
 $= 0,665 \cdot 10^{-26} kg$

$\bar{v} = \sqrt{\frac{2 \cdot 621 \cdot 10^{-23} \frac{J}{kg}}{0,665 \cdot 10^{-26} kg}} = \sqrt{1868 \cdot 10^3 \frac{m}{s}} \approx \underline{\underline{1367 \frac{m}{s}}}$



## Innere Energie eines idealen Gases

- Die **Summe der Bewegungsenergien** der Teilchen eines Gases bezeichnet man als deren **innere Energie**  $E_i$ 
  - Für ein-atomige Gase wie He gilt:  $E_i = \frac{3}{2}kT$
  - Für zwei-atomige Gase wie O<sub>2</sub> gilt:  $E_i = \frac{5}{2}kT$
- Die **innere Energie** ist in jedem Fall **proportional** zu seiner **absoluten Temperatur**  $T$
- Die **innere Energie** ist ebenfalls **proportional** zur **Masse**  $m$  der Gasmenge
  - Insgesamt gilt also:  $E_i = c \cdot m \cdot \Delta T$
  - Hierbei ist die Proportionalitätskonstante  $c$  die **spezifische Wärmekapazität**
  - $c$  lässt sich experimentell bestimmen und ist für viele Gase und Flüssigkeiten nachschlagbar



## Innere Energie eines idealen Gases

### Beispielaufgabe:

- 1,6 g Sauerstoff sollen um 5 °C erwärmt werden; dabei soll sich das Volumen nicht ändern. Welche Energie ist dazu erforderlich?

- *Lsg.:*
$$\begin{aligned}\Delta E_i &= c \cdot m \cdot \Delta T \\ &= 0,65 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot 1,6 \text{ g} \cdot 5 \text{ K} \\ &= 0,65 \frac{\text{J}}{\text{g K}} \cdot 1,6 \text{ g} \cdot 5 \text{ K} \\ &= 5,2 \text{ J}\end{aligned}$$



## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

- Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die innere Energie eines Körpers zu erhöhen
- Zum einen geht das über die Verrichtung einer **Arbeit  $W$**  am Körper
  - z. B. elektrische Arbeit wie bei einem Peltier-Element oder
  - mechanische Arbeit wie bei einem pneumatischen Feuerzeug

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die innere Energie eines Körpers zu erhöhen

- Hierbei handelt es sich um **makroskopische** Energieübertragung



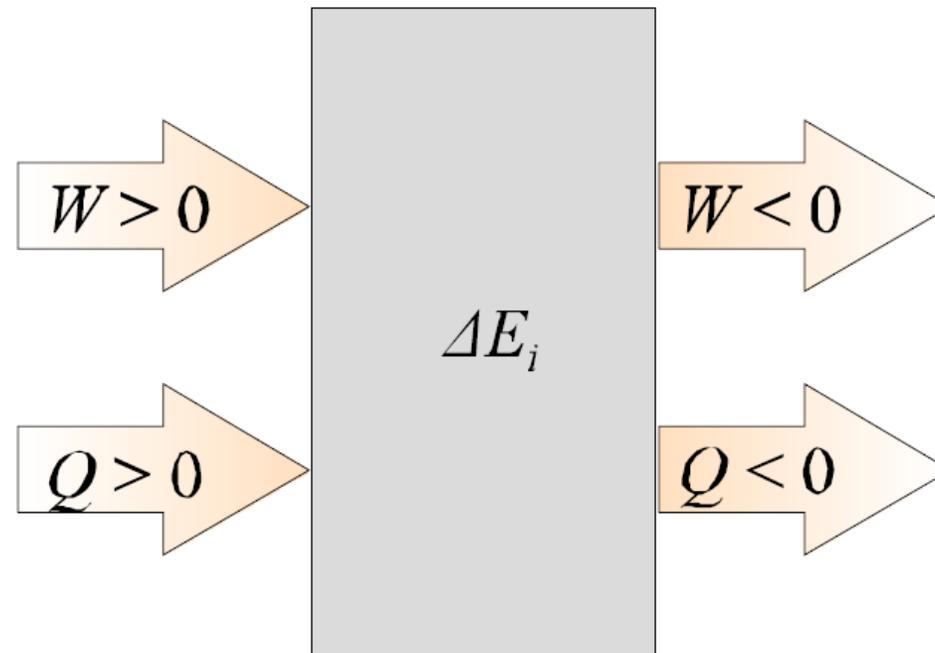
## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

- Eine zweite Möglichkeit ist die Herstellung eines Kontakts mit einem anderen Körper, der eine höhere Temperatur besitzt
- Hier findet dann ein Wärmeausgleich statt, bei dem die sich schneller bewegenden Teilchen Energie an den Block mit Teilchen niedrigerer Temperatur abgeben
- Diesen **mikroskopischen** Energieübergang bezeichnet man allgemein als **Wärme  $Q$**



## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

- Per Vorzeichenkonvention wird am Vorzeichen klar an, ob Energie zu oder abgeführt wird:





## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

- Nach dem Energieerhaltungsprinzip wird dadurch der **1. Hauptsatz der Thermodynamik** klar:

*Wird einem System beim Übergang vom Zustand 1 nach Zustand 2 Energie als Arbeit  $W$  und Wärme  $Q$  zugeführt so gilt:*

$$\Delta E_i = E_{i,2} - E_{i,1} = W + Q.$$

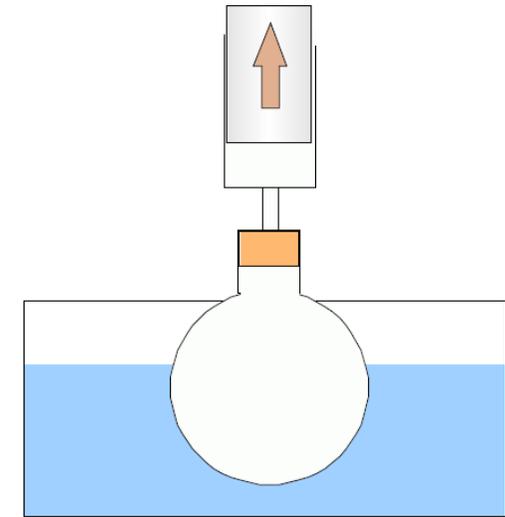
- $W$  oder  $Q$  können dabei auch 0 sein.



## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Zum besseren Verständnis schauen wir uns den folgenden Versuch an:

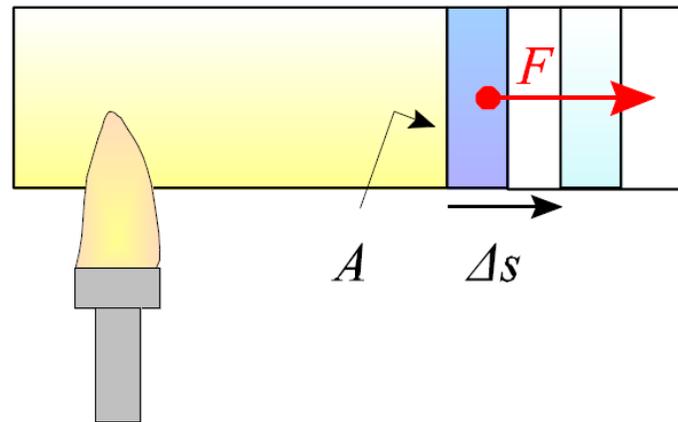
- Wärme vom umgebenden heißen Wasser wird zugeführt ( $Q > 0$ )
- Gleichzeitig dehnt sich das Gas aus und hebt den Kolben dabei an ( $W < 0$ )
- Erhöht sich die Temperatur des Gases, d. h. steigt  $E_i$ , dann ist die Wärmevermehrung größer als die Arbeit
- Ist die Zustandsänderung isotherm, dann sind  $W$  und  $Q$  vom Betrag her gleich!





## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

- Das Prinzip ist übrigens typisch für alle Wärmekraftmaschinen!
  - Gas dehnt sich aus und verrichtet auf diese Weise Arbeit (z. B. beim Ottomotor, Zylinder im Viertakter)
- Wir schauen uns den einfachen Fall an, dass das Gas einen Kolben mit der Kraft  $F$  um die Strecke  $\Delta s$  verschiebt, während der Druck  $p$  konstant bleibt:





## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

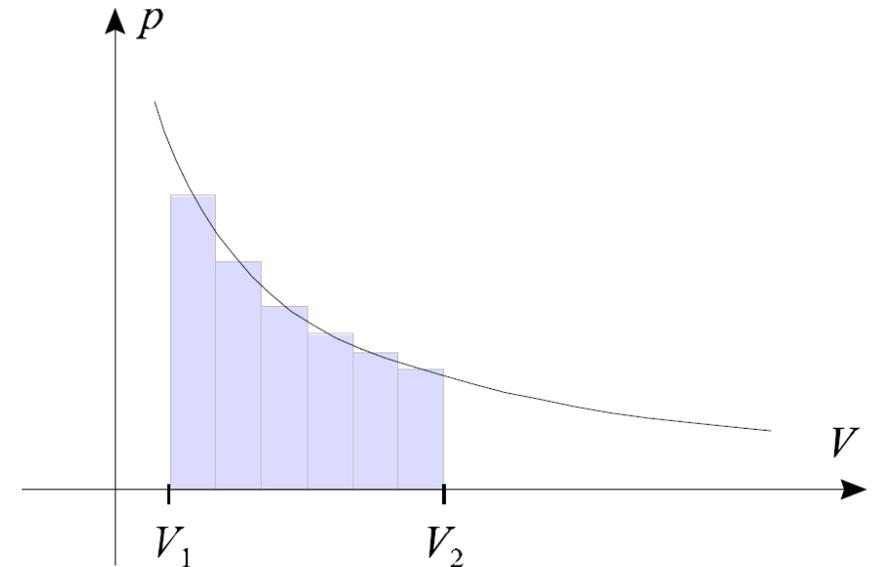
- Aus dem Produkt von Kraft und Strecke (oder Weg) folgt damit für die Arbeit:

$$\begin{aligned} W &= -F \cdot \Delta s = -F \cdot (s_2 - s_1) = -(p \cdot A s_2 - p \cdot A s_1) \\ &= -(p \cdot V_2 - p \cdot V_1) = -p \cdot (V_2 - V_1) = -p \cdot \Delta V \end{aligned}$$



## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

- Häufig ist der Druck bei dieser Arbeit nicht konstant!
- Der Druck hängt meist vom Volumen der Gasmenge ab (vgl. Boyle-Mariottesches Gesetz)
- In diesem Fall zerlegen wir den Prozess in viele kleine Teilprozesse, in denen der Druck jeweils als nahezu konstant angesehen werden kann
- Ganz im Sinne der Integralrechnung lässt sich dann die gesamte Volumenarbeit als Integral oder (näherungsweise) als Summe der Teilarbeiten  $\Delta W_i = -p_i \cdot \Delta V$  berechnen





## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

- Der erhaltene Wert ist umso genauer, je kleiner die Volumenintervalle  $\Delta V$  gewählt werden
- Diese Teilarbeiten lassen sich auch als Flächen von schmalen Rechtecken unter dem Graphen im  $p$ - $V$ -Diagramm deuten:

$$\sum_i (-p_i \cdot \Delta V) \approx - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = W$$

- Die Volumenarbeit ist betragstechnisch gleich der Fläche unter dem Graphen im  $p$ - $V$ -Diagramm!



## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

### Ergänzungen:

- **Zustandsgrößen** beschreiben den **Zustand** eines Systems. Dazu zählen  $p, T, V, E_i$
- **Prozessgrößen** beschreiben Vorgänge, also **Zustandsänderungen!** Dazu zählen  $W$  und  $Q$
- Zustandsänderungen, bei denen keine Wärme ausgetauscht wird, heißen **adiabatisch**
  - Wärmeübertragung ist i. A. recht langsam, daher sind schnell ablaufende Prozesse oft adiabatisch
  - Beispiel wäre ein Dieselmotor, bei dem ein Brennstoff-Luftgemisch durch schlagartiges Verdichten zur Explosion gebracht wird



## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

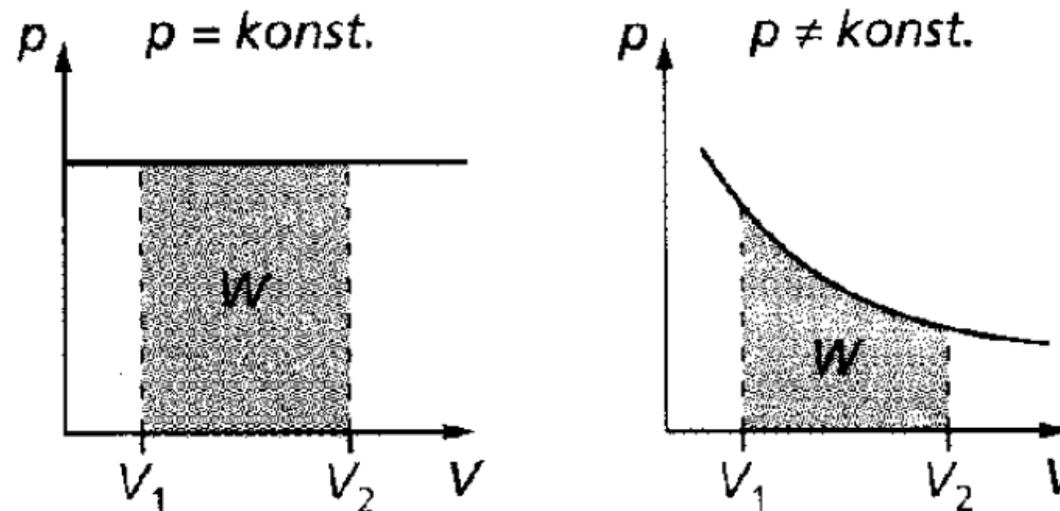
Wendet man den 1. Hauptsatz auf spezielle Zustandsänderungen an, ergibt sich:

<b>isobarer Vorgang (<math>p = \text{konstant}</math>)</b>	<b>isochorer Vorgang (<math>V = \text{konstant}</math>)</b>
$\Delta U = W + Q$ $m \cdot c_v \cdot \Delta T = -p \cdot \Delta V + m \cdot c_p \cdot \Delta T$	$W = 0$ $\Delta U = Q = m \cdot c_v \cdot \Delta T$
<b>isothermer Vorgang (<math>T = \text{konstant}</math>)</b>	<b>adiabatischer Vorgang (<math>Q = 0</math>)</b>
$\Delta U = 0$ $W = -Q \quad \text{oder} \quad Q = -W$	$Q = 0$ $\Delta U = W$



## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Für die mechanische Arbeit unterscheidet man ferner, ob die Zustandsänderung isobar erfolgt:





## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

### Beispielaufgabe 1:

- Eine Gasmenge von 0,1 mol verdoppelt bei einem isothermen Prozess ( $T = 520 \text{ K}$ ) sein Volumen.
  1. Berechne die vom Gas dabei verrichtete Volumenarbeit.
  2. Bestimme die dazu benötigte Wärme.



## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

### Beispielaufgabe 1:

- Lsg.: 1.)
$$\begin{aligned}W &= - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n R T}{V} dV = - n R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \\&= - n R T [\ln(V)]_{V_1}^{V_2} = - n R T [\ln(V_2) - \ln(V_1)] \\&= - n R T \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = - n R T \ln(2) \\&= - 0,1 \text{ mol} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 520 \text{ K} \cdot \ln(2) = - 300 \text{ J}\end{aligned}$$



## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

### Beispielaufgabe 1:

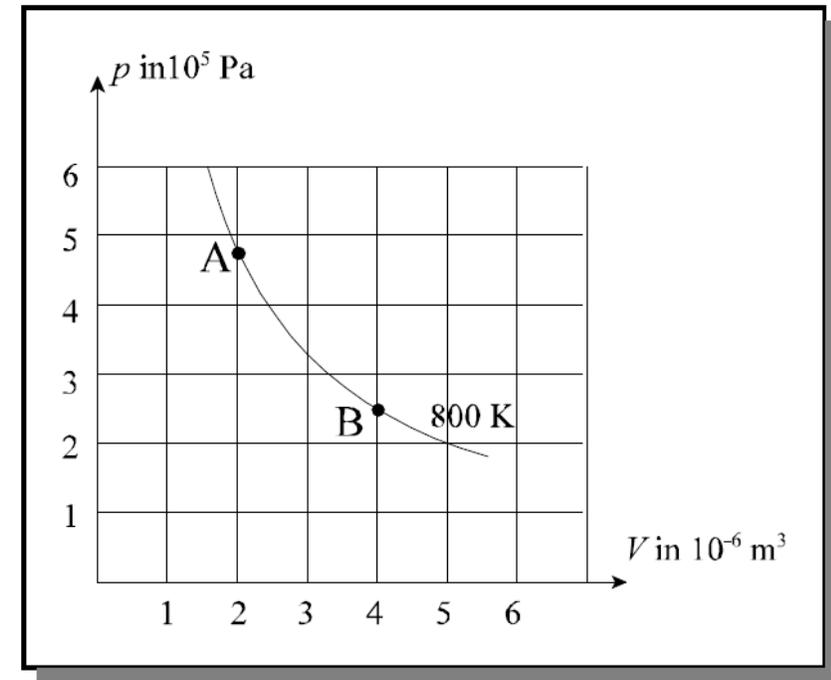
- *Lsg.: 2.)*
  - *Da es sich um einen isothermen Vorgang handelt, muss  $\Delta E_i = 0$  sein.*
  - *Nach dem 1. HS der Thermodynamik muss die Wärme entgegengesetzt gleich der verrichteten Arbeit sein, also 300 J betragen.*



## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

### Beispielaufgabe 2:

- Ein ideales Gas wird bei konstanter Temperatur langsam auf die Hälfte seines Volumens verdichtet.
- Bei dem Vorgang gibt das Gas eine Wärme von 300 J ab.
- Bestimme die am Gas verrichtete Arbeit sowie die Änderung seiner inneren Energie.





## Wärme, Arbeit und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

### Beispielaufgabe 2:

- Lsg.:

$T = \text{konstant}$ ,  $V_2 = \frac{1}{2} V_1$ ,  $Q = -300 \text{ kJ}$  (abgegebene Wärme)

Isothermer Vorgang  $\Rightarrow$  Die innere Energie bleibt konstant

$$\Delta E_i = 0 \quad \Delta E_i = Q + W \quad (\text{nach 1. Hauptsatz})$$

$$\Leftrightarrow Q + W = 0$$

$$W = -Q \quad W = +300 \text{ kJ}$$

Die am Gas verrichtete Arbeit beträgt 300 kJ



## Wärme­kraft­ma­schinen und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

- Der **2. Hauptsatz der Thermodynamik** lautet:
  - *In einem abgeschlossenen System kann sich die Entropie  $S$  niemals verkleinern.*
  - *Es gilt daher:  $\Delta S \geq 0$*

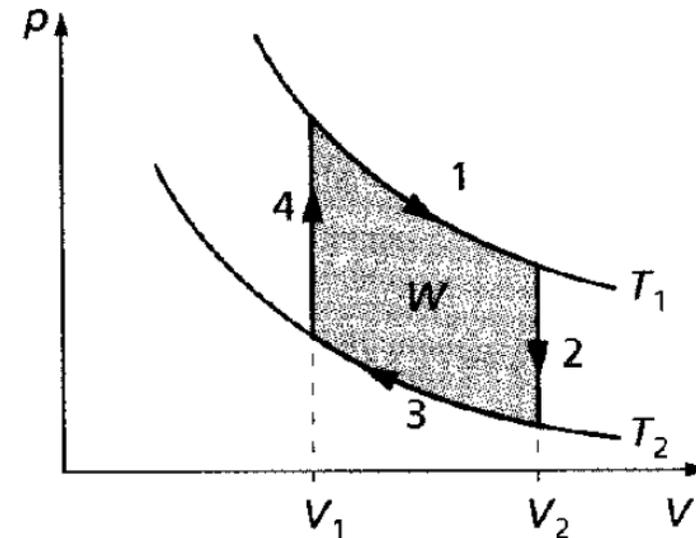


## Wärmekraftmaschinen und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

- **Wärmekraftmaschinen:**

- **Wärmekraftmaschinen** (z. B. Ottomotor, Dieselmotor, Stirlingmotor, Gasturbine usw.) durchlaufen eine Abfolge von Zustandsänderungen, bis jeweils der Ausgangszustand erreicht wird
- Diese Abfolge wird auch (carnotscher) **Kreisprozess** genannt, dabei ist die nutzbare Arbeit gleich der eingeschlossenen Fläche (s. Skizze)
- Der **maximale thermische Wirkungsgrad** einer Wärmekraftmaschine beträgt:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{oder} \quad \eta = 1 - \frac{|Q_{ab}|}{Q_{zu}}$$



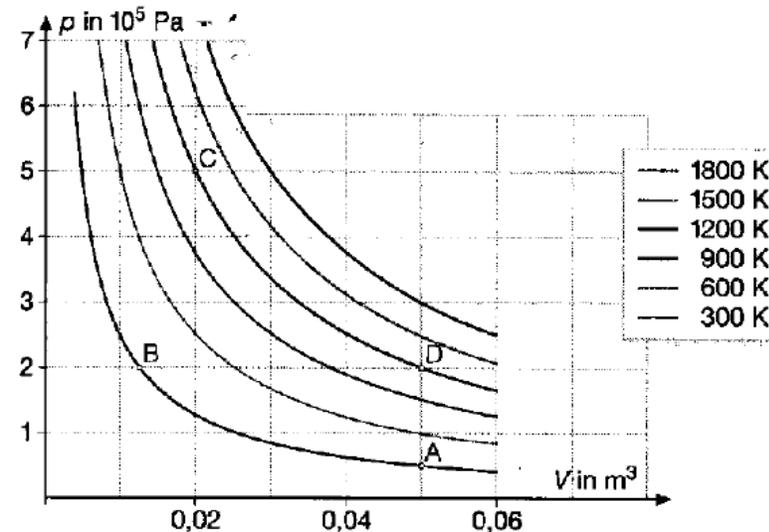


## Wärme­kraft­ma­schinen und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

### Beispielaufgabe:

Das folgende  $V$ - $p$ -Diagramm gibt die Zustände für 1 mol eines idealen Gases bei verschiedenen, konstanten Temperaturen wieder.

- Bestimmen Sie aus mindestens vier Punkten die Gaskonstante  $R$ !
- Welche Gasgesetze gelten bei den Zustandsänderungen  $C \rightarrow D$ ,  $D \rightarrow A$  bzw.  $A \rightarrow B$ ,  $D \rightarrow B$ ?
- Schätzen Sie die Arbeit ab, die am Gas beim Übergang  $C \rightarrow D$  verrichtet wurde!





## Wärmekraftmaschinen und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

### Beispielaufgabe:

- Lsg.:

$n = 1 \text{ mol}$

A (0,05 | 0,5) bei  $T = 300 \text{ K}$       B (0,013/2)  $T = 300 \text{ K}$   
C (0,02 | 5) bei  $T = 1200 \text{ K}$       D (0,05/2)  $T = 1200 \text{ K}$

a)  $\underline{\underline{\frac{p \cdot V}{T \cdot n} = R}}$       Einsetzen der Werte liefert:

A	$\rightarrow R = 8,33 \frac{\text{J}}{\text{g mol}}$
B	$\rightarrow R = 8,67 \frac{\text{J}}{\text{g mol}}$
C	$\rightarrow R = 8,33 \frac{\text{J}}{\text{g mol}}$
D	$R = 8,33 \frac{\text{J}}{\text{g mol}}$



## Wärmekraftmaschinen und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

### Beispielaufgabe:

- Lsg.:

$$\begin{array}{l} b) \quad C \rightarrow D \quad T = \text{konstant} \Rightarrow p \cdot V = \text{konstant} \\ \quad \quad D \rightarrow A \quad V = \text{konst} \Rightarrow \frac{p}{T} = \text{konst} \\ \quad \quad A \rightarrow B \quad \text{Isotherme} \rightarrow p \cdot V = \text{konst} \\ \quad \quad D \rightarrow B \quad \text{Isobare, } p = \text{konst} \Rightarrow \frac{V}{T} = \text{konst} \end{array}$$



## Wärmekraftmaschinen und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

### Beispielaufgabe:

- Lsg.:

$$c) \quad W_{cD} = \int_{0,02}^{0,05} p dV \quad \text{Abdrätzung durch Trapezfläche } A_{Tr}$$

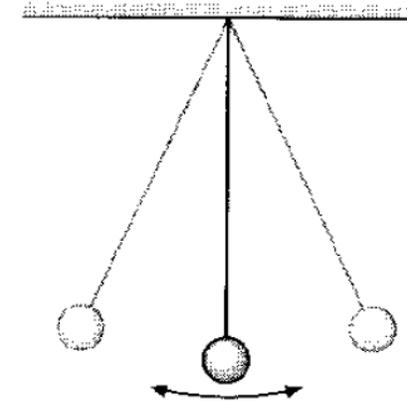
$$A_{Tr} = \frac{(5+2) \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,03 \text{ m}^3}{2} = 10,5 \text{ kJ}$$

Da die tatsächliche Fläche kleiner als die Trapezfläche ist  
gilt  $W \approx 10 \text{ kJ}$

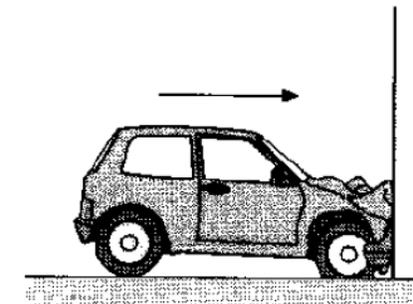


## Entropie und Dissipation

- Die nebenstehenden Abb. 1 und 2 zeigen physikalische Vorgänge
- Im Falle des Pendels könnte man sich die Bewegung von beiden Richtungen anschauen
  - Der Bewegungsvorgang wäre vom richtigen nicht zu unterscheiden – diesen Vorgang nennt man **reversibel**
- Bei einem irreversiblen Vorgang ist diese Zeitumkehrung nicht so einfach möglich
  - Auch die Energieumsetzung beim Pendel ist eigentlich **irreversibel**, wenn man die Reibung berücksichtigt



**1** Reversibel



**2** Irreversibel



## Entropie und Dissipation

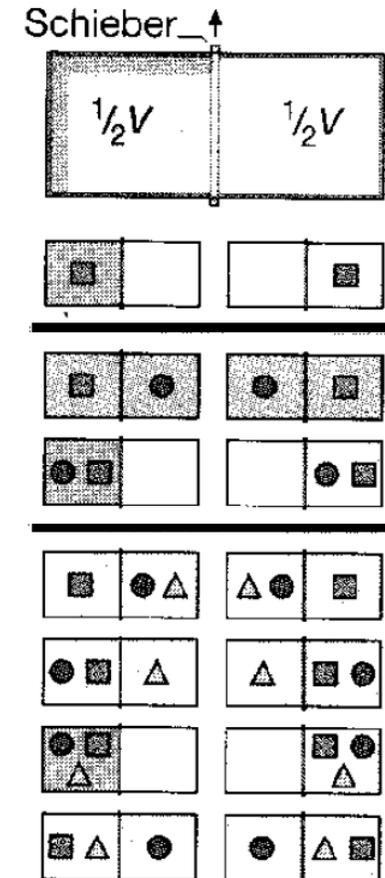
- Die Unmöglichkeit, irreversible Prozesse umzukehren, steht **nicht** im Widerspruch zum Prinzip der Energieerhaltung
- Die Größe „Energie“ bestimmt nicht die Richtung des Ablaufs in der Natur!
- Ein Beispiel für irreversible Vorgänge in der Natur wäre die **Diffusion**
- **Statistische Prozesse** sind jene, die sich nur mit einer Wahrscheinlichkeit vorhersagen lassen und spielen bei Mikrozuständen eine entscheidende Rolle
  - Sie unterliegen Wahrscheinlichkeiten, d. h. alle möglichen Fälle können auftreten, der wahrscheinlichste Fall tritt aber am häufigsten auf:

$$\text{Wahrscheinlichkeit } p = \frac{\text{Anzahl günstiger Fälle}}{\text{Anzahl aller möglichen Fälle}}$$



## Entropie und Dissipation

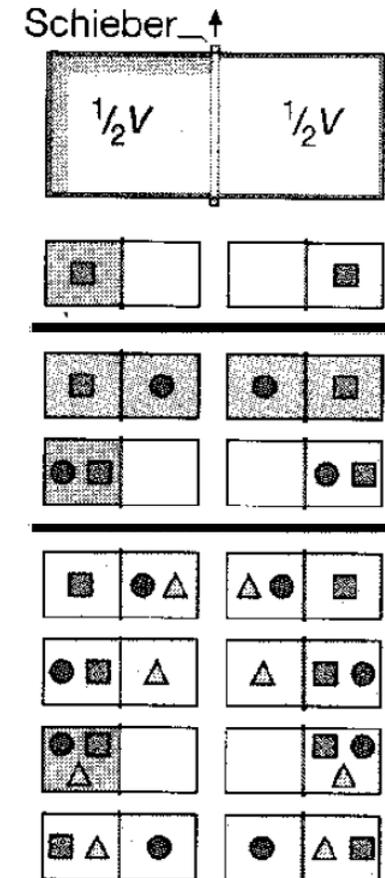
- Wir betrachten hierzu die Diffusion eines Gases
- Ein Kasten mit Volumen  $V$  ist durch einen Schieber in zwei gleiche Volumina unterteilt.  $V_1$  enthält die gesamte Gasmenge,  $V_2$  ist leer.
- Wird der Schieber geöffnet, so verteilt sich das Gas mit der Zeit gleichmäßig im Raum, es sammelt sich niemals komplett in der linken Hälfte
- Jedes einzelne Teilchen bewegt sich bei gegebener Temperatur **regellos** und wird sich zu einem bestimmten Zeitpunkt mit **gleicher Wahrscheinlichkeit** in einer der beiden Hälften befinden
- Jedes Teilchen hat also eine Wahrscheinlichkeit von  $p_l = \frac{1}{2}$  für links





## Entropie und Dissipation

- Bei zwei Teilchen A und B gibt es nun 4 Möglichkeiten der Verteilung, wobei nur bei einer Möglichkeit beide Teilchen links vorliegen
- Dabei ist die Chance für beide Teilchen links  $p_l = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4} = 25\%$
- Für N Teilchen erhält man  $p_l = \left(\frac{1}{2}\right)^N$
- Zur Veranschaulichung, wie extrem das Ganze wird:
  - Bei 100 Teilchen würde  $p_l = \left(\frac{1}{2}\right)^{100} \approx 10^{-30} \approx 10^{-32} \%$  !!!
  - Klar ausgedrückt; bei Beobachtung im Sekundentakt dürfte man alle  $10^{22}$  Jahre alle Teilchen links finden.  
*Info: Das Universum ist etwa  $10^{10}$  Jahre alt.*





## Entropie und Dissipation

- Das Beispiel zeigt uns also, wie unwahrscheinlich eine Rückkehr zum geordneten Zustand ist!
- Die vorherige Abbildung konnte zeigen, dass für eine Gleichverteilung die meisten möglichen Kombinationen vorliegen
  - *Damit sind diese Mikrozustände am wahrscheinlichsten*
- **Zustandsänderungen laufen stets so ab, dass der neue Zustand wahrscheinlicher ist als der alte!**
- In der Physik, bzw. in der Thermodynamik, gibt man beim Vielteilchenproblem nicht die Wahrscheinlichkeit für den Zustand an, sondern eine Größe  $S$ , die dazu proportional ist
  - Die Größe  $S$  nennt sich **Entropie**
- Wenn man sich vor Augen führt, dass diese Abfolgen kontinuierlich stattfinden, versteht man auch, dass die **Entropie** des Universums **ständig zunimmt**.



## Entropie und Dissipation

- Wird einem Körper, etwa durch Reibung oder elektrischen Strom, Energie zugeführt, so wird die kinetische Energie einiger Teilchen erhöht
- *Durch Wechselwirkung mit Nachbarpartikeln wird diese Energie auf immer mehr Teilchen verteilt*
- Die **Gleichverteilung** ist gemäß des erläuterten Prinzips am **wahrscheinlichsten!**
- Diesen Vorgang der Verteilung von Energie auf regellose Teilchen nennt man **Dissipation** (Energie wird scheinbar „abgebaut“, in der Realität aber eigentlich nur fein umverteilt)
- Das scheinbare Abbauen rührt daher, dass die kinetische Energie der Teilchen nach Dissipation nicht mehr (technisch) nutzbar ist. Dadurch wird Energie beim Dissipieren entwertet



## Quantitative Betrachtung der Entropie

- Der Begriff der **Entropie** ist, ähnlich wie der Energiebegriff, von großer Bedeutung für die Naturwissenschaften
- Die Entropie wird in der Physik folgendermaßen definiert:

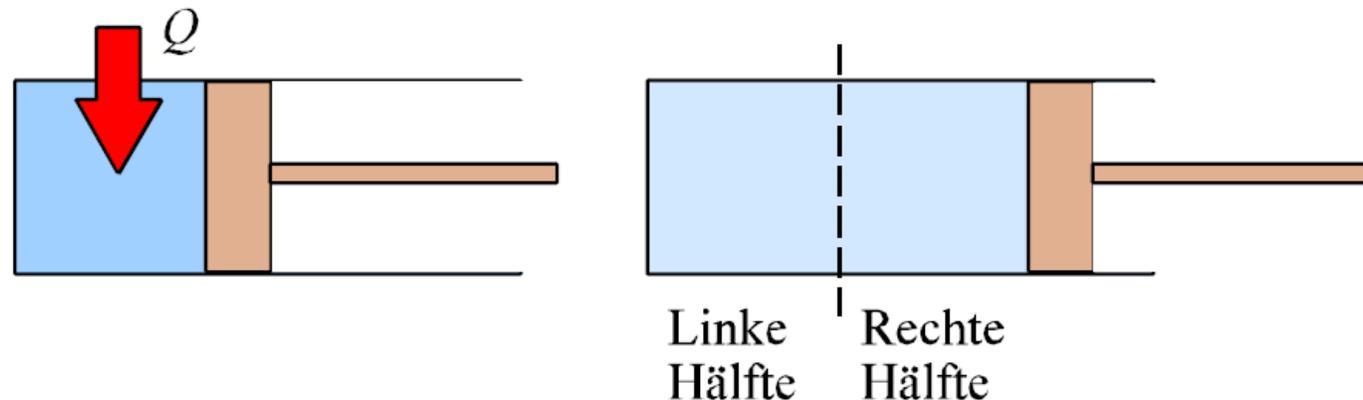
$$S = k \cdot \ln(\Omega)$$

- $\Omega$  bezeichnet dabei die Anzahl der Möglichkeiten zur Verteilung
- $k$  ist die Boltzmann-Konstante



## Quantitative Betrachtung der Entropie

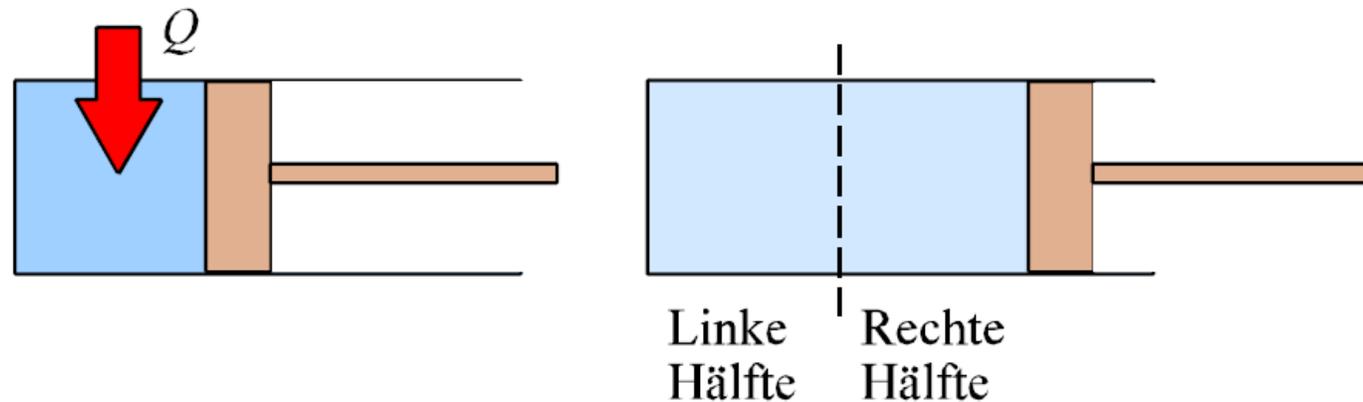
- *Die quantitative Behandlung soll am Beispiel des Stirlingmotors erfolgen; wir schauen uns eine isotherme Volumenvergrößerung an (wie bei der ersten Phase des Stirling-Kreisprozesses):*
- Zur weiteren Vereinfachung unseres Beispiel gehen wir davon aus, dass sich das Volumen bei diesem Prozess *verdoppelt*





## Quantitative Betrachtung der Entropie

- Wir betrachten zunächst noch die Anfangssituation (Index  $a$ ) links; alle Teilchen befinden sich noch in der linken Hälfte des Raums, der am Ende den Teilchen zur Verfügung stehen wird
- Für diesen Zustand gibt es nur eine Möglichkeit:  $\Omega_a = 1$





## Entropie und Dissipation

- Für die Endsituation ( $e$ ), in der sich alle Teilchen in der linken oder der rechten Hälfte befinden können, gibt es insgesamt

$$\Omega_e = 2^N \text{ Möglichkeiten}$$

- $N$  ist die Anzahl der Teilchen im Zylinder
- Da die Werte für  $\Omega$  i. A. sehr groß werden können, verwendet man ein logarithmisches Maß, um die Zahlen besser fassen zu können.
- Warum brauchen wir den Faktor  $k$ ? Dafür sehen wir uns die folgende Rechnung an



## Entropie und Dissipation

- Wie groß ist die Entropie in unserem Beispiel am Anfang und am Ende?

$$S_a = k \ln(\Omega_a) = k \ln(1) = 0$$

$$S_e = k \ln(\Omega_e) = k \ln(2^N) = k N \ln(2)$$

- Die Änderung der Entropie bei diesem Vorgang ist also mit  $S_e = k \cdot N \cdot \ln(2) > 0$ , nimmt also zu
  - *Problem*: Das Modell ist rein rechnerisch und lässt sich experimentell kaum nachweisen
- Vor Boltzmann kam bereits von Clausius auf andere Art und Weise an den Entropiebegriff; er betrachtete die sog. **reduzierten Wärmemengen**, ausgedrückt durch  $\frac{Q}{T}$



## Entropie und Dissipation

- Die Summe der bei einem Prozess **übertragenen reduzierten Wärmemengen** ergibt die **Entropieänderung**:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

- Der Vorteil in dieser Betrachtung liegt, dass hierbei makroskopische, also greifbare Größen, verwendet werden, nämlich **Wärme** und **Temperatur**



## Entropie und Dissipation

- Über das Beispiel der isothermen Volumenverdopplung beim Stirling-Motor kann gezeigt werden, dass beide Entropiedefinitionen **übereinstimmen**:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int \frac{dQ}{T} = - \int \frac{dW}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p dV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n R T}{T V} dV \\ &= n R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = N k \ln(2)\end{aligned}$$

- Das Ergebnis stimmt mit dem aus der mikroskopischen Betrachtung überein! Der makroskopische Begriff wurde zuerst geprägt, daher taucht auch der Faktor  $k$  auf



## Quellen

- Impulse Physik 2 (Gesamtband), Klett, Stuttgart, 1997
- Kuhn: Physik III B Energie und Entropie, Westermann, Braunschweig, 1982
- Metzler Physik, Metzlersche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1991
- statistical physics, berkeley physics course (volume 5), mcgraw-hill, New York, 1967
- Dorn-Bader: Physik SII (Gesamtband), Schroedel, Hannover, 2003
- Physik Gym. Oberstufe, PAETEC, Berlin, 2003
- Unterricht Physik, Heft 95, Friederich Verlag, Seelze