

4 Hauptsätze der Thermodynamik

4.1 Energieformen und Energieumwandlung

○ Innere Energie U

Die innere Energie U eines Körpers oder eines Systems ist die gesamte Energie die darin steckt. Es ist die potentielle und die kinetische Energie der Atome und Moleküle die den Stoff bilden. Die innere Energie ist als Temperatur und im Aggregatzustand der Stoffe gespeichert.

Meistens interessieren uns nur die **Änderungen ΔU der inneren Energie**, nicht jedoch der absolute Wert U. Wenn das Volumen eines Stoffes sich nicht verändert, gilt für die Änderung der inneren Energie:

$$\Delta U = m \cdot c_v \cdot \Delta T$$

ΔU : Änderung der inneren Energie [J]

c_v : Spezifische Wärmekapazität bei V=konstant [J/(kgK)]

m: Masse [kg]

ΔT : Temperaturdifferenz [K]

○ Beispiele von Energieumwandlungen

Chemische Energie \longrightarrow Wärme:

Verbrennung

Elektrische Energie \longrightarrow Wärme:

Heizung / Lampe

Mechanische Energie \longrightarrow Wärme:

Reibung

4.2 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Führt man einem abgeschlossenen System **Wärmeenergie** zu, so steigt dessen **innere Energie** und es wird **Arbeit** verrichtet.

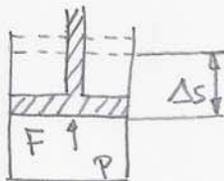
$$Q = \Delta U + W$$

Q: Zugeführte Wärmeenergie [J]

ΔU : Änderung der inneren Energie [J]

W: Verrichtete Arbeit [J]

○ Volumenarbeit (Mechanische Arbeit)



Wenn das Gas sich ausdehnt, muß es gegen die Gewichtskraft des Kolben drücken.

Die verrichtete Arbeit des Gases, um sich auszudehnen, beträgt:

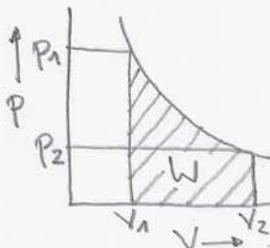
$$W = F \cdot \Delta s = p \cdot A \cdot \Delta s$$

$$W = p \cdot \Delta V$$

Allgemein wird sich der Druck während der Veränderung des Volumens ändern:

Für kleine Änderungen gilt:

$$dW = p \cdot dV$$



Die Gesamtarbeit entspricht der schraffierten Fläche unter der Kurve.

(Sie läßt sich mit einem Integral rechnerisch bestimmen:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV)$$

Der 1. Hauptsatz für ein ideales Gas lautet somit:

$$Q = \Delta U + p \Delta V$$



4.3 Zustandsänderungen von idealen Gasen

○ Isobare Zustandsänderungen

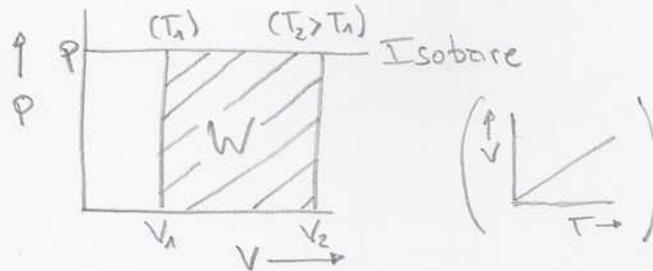
- **Isobare Zustandsänderungen** von Stoffen sind Änderungen der Stoffe bei **konstantem Druck**.
- Für ein ideales Gas gilt das Gesetz von Gay-Lussac:

$$\frac{V}{T} = \text{konstant} \quad \text{bei } p = \text{konstant}$$

- Darstellung im p,V-Diagramm:

Die vom Gas verrichtete Arbeit bei der Expansion von V_1 auf V_2 entspricht der schraffierten Fläche unter der Kurve und beträgt:

$$W = p \cdot \Delta V$$



- 1. Hauptsatz:

Die zugeführte Wärme entspricht: $Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T$ (c_p : spez. Wärmekapazität bei konst. Druck)

Sie dient teils zur Erhöhung der inneren Energie $\Delta U = m \cdot c_v \cdot \Delta T$

und teils zum Verrichten der Expansionsarbeit des Gases: $W = p \cdot \Delta V$

$$Q = \Delta U + W$$

Bei einer **isobaren Zustandsänderung** dient die **zugeführte Wärmeenergie** zum Verrichten von **mechanischer Arbeit** (Expansionsarbeit) und zur Erhöhung der **inneren Energie** des Gases.

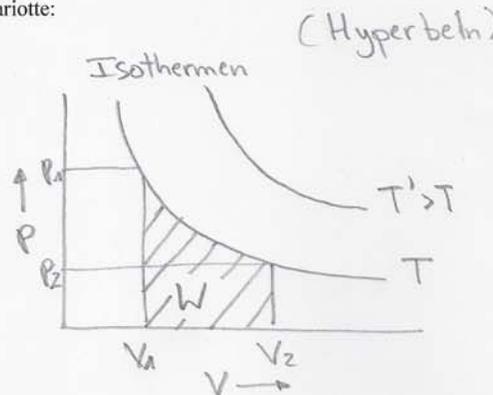
○ Isotherme Zustandsänderungen

- **Isotherme Zustandsänderungen** von Stoffen sind Änderungen der Stoffe bei **konstanter Temperatur**.
- Für ein ideales Gas gilt das Gesetz von Boyle-Mariotte:

$$p \cdot V = \text{konstant} \quad \text{bei } T = \text{konstant}$$

- Darstellung im p,V-Diagramm:

Das Gas expandiert von V_1 nach V_2 (es vergrößert sein Volumen) d.h. es verrichtet eine Arbeit W .



- 1. Hauptsatz:

Für Änderungen der inneren Energie bei $\Delta T = 0$

gilt: $\Delta U = m \cdot c_v \cdot \Delta T = 0$

und somit:

$$Q = p \cdot \Delta V = W$$

Bei einer **isothermen Zustandsänderung** wandelt sich die **zugeführte Wärmeenergie** restlos in **mechanische Arbeit** um.

Die Arbeit die frei wird (verrichtet wird) läßt sich auch wie folgt anschreiben:

$$W = m \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{wobei } R: \text{ spezielle Gaskonstante, eine stoffspezifische Größe ist.}$$

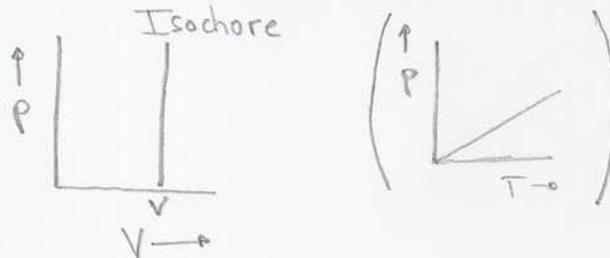


○ Isochore Zustandsänderungen

- **Isochore Zustandsänderungen** sind Änderungen von Stoffen bei **konstantem Volumen**.
- Nach der allgemeinen Zustandsgleichung gilt für ein ideales Gas

$$\frac{p}{T} = \text{konstant bei } V = \text{konstant}$$

- Darstellung im p,V-Diagramm:
Aus $\Delta V = 0$ folgt:
 $W = p \cdot \Delta V = 0$



- 1. Hauptsatz:
Es wird keine Arbeit verrichtet, $W = 0$,
somit gilt:
 $Q = p \cdot \Delta V + \Delta U = m \cdot c_V \cdot \Delta T = 0$
und daher:

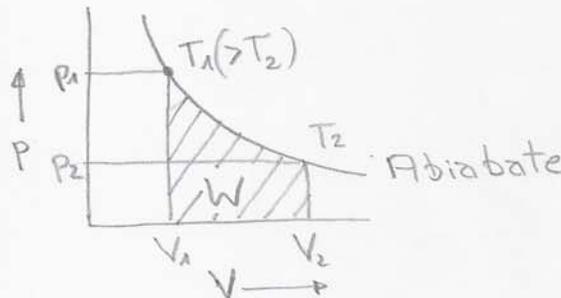
$$Q = \Delta U = m \cdot c_V \cdot \Delta T$$

Bei einer **isochoren Zustandsänderung** wandelt sich die **zugeführte Wärmeenergie** restlos in **innere Energie** um.

○ Adiabate/Isentrope Zustandsänderungen

- **Adiabate** oder **isentropen Zustandsänderungen** von Stoffen sind Änderungen der Stoffe **ohne Wärmeaustausch** mit der Umgebung.

- Darstellung im p,V-Diagramm:
Das Gas expandiert von V_1 nach V_2 (es vergrößert sein Volumen) d.h. es verrichtet eine Arbeit W . Dabei verringert es seine Temperatur von T_1 auf T_2 (kleiner T_1).



- 1. Hauptsatz:
Durch die völlige Wärmeisolierung $Q = 0$
ergibt sich: $0 = \Delta U + p \Delta V$
Aus $\Delta U = m \cdot c_V \cdot \Delta T$

und der idealen Gasgleichung $\frac{p \cdot V}{T} = \text{konst.}$

errechnet sich:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\kappa \quad \text{oder } p \cdot V^\kappa = \text{konst.}$$

bzw. die vom Gas verrichtete Arbeit zu

$$W = \frac{m \cdot R}{\kappa - 1} \cdot (T_1 - T_2) \quad \text{mit } R: \text{spezifischer Gaskonstante, } R = c_p - c_V$$

und κ : Adiabatenexponent, eine stoffspezifische Größe $\kappa = \frac{c_p}{c_V}$

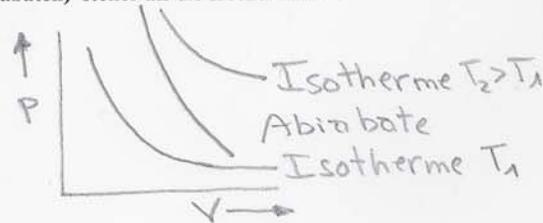
Bei einer **adiabaten** oder **isentropen Zustandsänderung** findet **kein Wärmeaustausch** mit der Umgebung statt. Die **verrichtete Arbeit** und die **Temperaturänderung** des Gases sind voneinander abhängig.



Anmerkung:

Im p, V -Diagramm verlaufen die **Isentropen (Adiabaten) steiler als die Isothermen.**

Die Erklärung dafür ist daß die Wärme, die bei einer Kompression entsteht, bei einer adiabaten Zustandsänderung im Gas verbleibt und somit sich der Druck vergrößert.

**○ Polytrope Zustandsänderungen**

- **Isotherme** (ungehinderter Wärmeübergang mit Umgebung) und **isentrop** (kein Wärmeaustausch) Zustandsänderungen sind technisch nicht realisierbare Grenzfälle.

Bei **polytropen Zustandsänderungen** von Stoffen wird ein Teil der Wärme mit der Umgebung ausgetauscht.

- Darstellung im p, V -Diagramm:

Für polytrope Zustandsänderungen gilt:

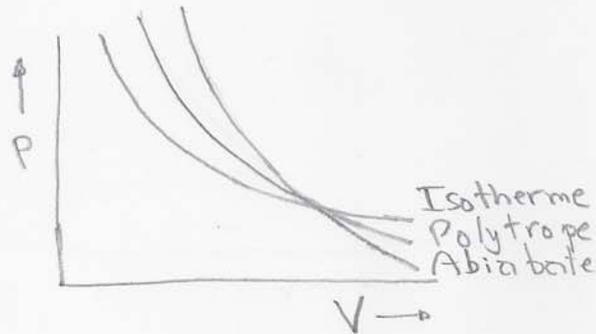
$$p \cdot V^n = \text{konst.}$$

mit $1 < n < \kappa$

Bemerkung:

$n = 1$: Isotherme ($p \cdot V = \text{konst.}$)

$n = \kappa$: Isentrope (Adiabate) ($p \cdot V^\kappa = \text{konst.}$)

**4.4 Kreisprozesse**

Prozesse bei denen **mehrere Zustandsänderungen periodisch hintereinander** stattfinden, wobei das System **immer wieder in seinen ursprünglichen Zustand** kommt, bezeichnet man als **Kreisprozesse**.

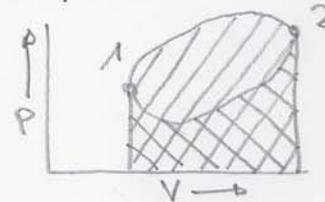
- Alle periodisch arbeitenden Wärmekraftmaschinen (z.B. Motoren), Kältemaschinen (z.B. Kühlsysteme von Räumen) und Wärmepumpen (z.B. Heizsysteme von Räumen) arbeiten in Kreisprozessen.

- Darstellung im p, V -Diagramm:

Die vom System verrichtete Arbeit entspricht der Fläche unterhalb der Kurve 1-2 (im Uhrzeigersinn oder rechtsdrehende).

Die aufgenommene Arbeit entspricht der Fläche unterhalb der Kurve 2-1 im gleichen Drehsinn.

Insgesamt ergibt die **umschlossene (schraffierte) Fläche** somit die von einer **Wärmekraftmaschine abgegebene Arbeit** an.



- Durchläuft man den Kreisprozess links herum, stellt die Fläche innerhalb der Kurve die **aufgenommene Arbeit** dar, beispielsweise bei einer Kältemaschine oder einer Wärmepumpe.

- Zusammengefaßt: Rechtsprozeß: Umwandlung Wärmeenergie \longrightarrow Mechanische Arbeit
Linksprozeß: Umwandlung mechanische Arbeit \longrightarrow Wärme (Kälte)

○ Thermischer Wirkungsgrad

Der **thermische Wirkungsgrad** von **Wärmekraftmaschinen** ist definiert als das Verhältnis von **abgegebener mechanischer Arbeit W** zu **zugeführter Wärme Q** .

$$\eta = \frac{W}{Q}$$

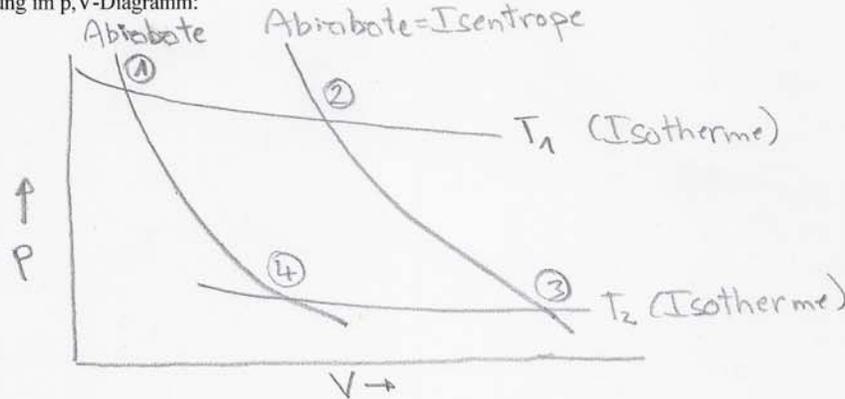


4.5 Carnot-Prozess

Der Kreisprozess der den größten möglichen Anteil an Wärme in mechanische Arbeit umwandelt, bezeichnet man als Carnot-Prozess. (1824 von Carnot gefunden).

Der Prozess besteht aus zwei Isothermen und zwei Isentropen d.h. aus vier Zustandsänderungen.

- Darstellung im p,V-Diagramm:



1. Isotherme Expansion (①→②)

①: Temp.: T_1 Druck: p_1 Vol.: V_1
 ②: Temp.: T_1 Druck: $p_2 < p_1$ Vol.: $V_2 > V_1$
 Zugeführte Wärme: $Q_{12} = W_{12}$

$$\text{Verrichtete Arbeit: } W_{12} = m \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3. Isotherme Kompression (Verdichten) (③→④)

③: Temp.: T_2 Druck: p_3 Vol.: V_3
 ④: Temp.: T_2 Druck: $p_4 > p_3$ Vol.: $V_4 < V_3$
 Abgegebene Wärme: $Q_{34} = W_{34}$

$$\text{Zugeführte Arbeit: } W_{34} = m \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} < 0$$

2. Isentrope Expansion (②→③)

②: Temp.: T_1 Druck: p_2 Vol.: V_2
 ③: Temp.: $T_2 < T_1$ Druck: $p_3 < p_2$ Vol.: $V_3 > V_2$
 Zugeführte Wärme: $Q_{23} = 0$

$$\text{Verrichtete Arbeit: } W_{23} = \frac{m \cdot R}{\kappa - 1} (T_1 - T_2)$$

4. Isentrope Kompression (④→①)

④: Temp.: T_2 Druck: p_4 Vol.: V_4
 ①: Temp.: $T_1 > T_2$ Druck: $p_1 > p_4$ Vol.: $V_1 < V_4$
 Abgegebene Wärme: $Q_{41} = 0$

$$\text{Zugeführte Arbeit: } W_{41} = \frac{m \cdot R}{\kappa - 1} (T_2 - T_1) < 0$$

○ Thermischer Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses

$$\text{Wirkungsgrad } \eta = \frac{\text{Abgegebene Arbeit}}{\text{Zugeführte Wärme}}$$

Insgesamt abgegebene Arbeit: (Die verrichtete Arbeit muß größer sein als die zugeführte)

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

$$= m \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{m \cdot R}{\kappa - 1} \cdot (T_1 - T_2) + m \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} + \frac{m \cdot R}{\kappa - 1} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$= m \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + m \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\text{Zugeführte Wärme: } Q = Q_{12} + Q_{23} = m \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Die abgegebene Wärme ($Q_{34} + Q_{41}$) geht nicht direkt in die Berechnung des Wirkungsgrades ein.

Für die isentropen Zustandsänderungen läßt sich nachweisen daß $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_4}{V_3}$, somit erhält man:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

