



Wärmelehre

Zusammenfassung

- **Grundgrößen und ihre Einheiten**
- **Kinetische Gastheorie**
- **Zustandsänderungen eines idealen Gases**
- **Kreisprozesse**

Anregungen sowie Korrekturhinweise sind herzlich willkommen.

Inhaltsverzeichnis

1. Wärmelehre	3
1.1. Einige wichtige Größen	3
1.2. Einige wichtige Sachverhalte und Einheiten	5
1.3. Das ideale Gas	5
1.4. Kinetische Gastheorie	6
1.4.1. Gaskinetischer Druck	6
1.4.2. Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	6
1.4.3. Mittlere Geschwindigkeit von Teilchen	7
1.4.4. Wahrscheinlichste Geschwindigkeit von Teilchen	7
1.4.5. Durchschnittliche Geschwindigkeit von Teilchen	8
1.4.6. Anzahl der Teilchen in einem gegebenen Geschwindigkeitsintervall	8
1.4.7. Mittlere kinetische Energie	9
1.5. Abnahme des Drucks mit der Höhe	9
1.5.1. Barometrische Höhenformel	9
1.5.2. Internationale Höhenformel	9
1.6. Hauptsätze der Wärmelehre	9
1.7. Zustandsänderungen eines idealen Gases	10
1.7.1. Isochore Zustandsänderung	10
1.7.2. Isobare Zustandsänderung	10
1.7.3. Isotherme Zustandsänderung	11
1.7.4. Isentrope (adiabatische) Zustandsänderung	12
1.7.5. Polytrope Zustandsänderung	12
1.7.6. Darstellung der Zustandsänderungen im p, V -Diagramm	13
1.8. Kreisprozesse	13
1.8.1. Carnot'scher Kreisprozeß	14
1.8.2. Stirlingscher Kreisprozeß	15
1.9. Reversible und irreversible Vorgänge	15
1.9.1. Die Entropie	15
1.9.2. Die Entropie eines idealen Gases	16
1.9.3. Darstellung der gängigen Zustandsänderungen im T, S -Diagramm	16
1.10. Zustandsgleichung realer Gase	17
1.10.1. Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung	18

1. Wärmelehre

1.1. Einige wichtige Größen

Physikalische Größe	Formelbuchstaben	Einheit
Druck:	p	[Pa] = [$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$]
Volumen:	V	[m ³]
Absolute Temperatur:	T	[K]
Masse des Gases:	m	[kg]
Dichte:	$\rho = \frac{m}{V}$	[$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$]
Molmasse des Gases:	M	[$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$] (relative Masse in 10 ⁻³ kg/mol)
Anzahl der Mole (Molzahl):	$n = \frac{m}{M}$	[mol]
Anzahl der Teilchen:	$N = nN_A$	[1]
Teilchenzahldichte:	$\tilde{n}_V = \frac{N}{V}$	[$\frac{1}{\text{m}^3}$]
Masse eines Teilchens:	$m_M = \frac{M}{N_A}$	[kg]
Mittlere Geschwindigkeit:	v_m	[$\frac{\text{m}}{\text{s}}$]
Wahrscheinlichste Geschwindigkeit:	v_w	[$\frac{\text{m}}{\text{s}}$]
Durchschnittliche Geschwindigkeit:	\bar{v}	[$\frac{\text{m}}{\text{s}}$]
Mechanische Arbeit:	$dW = -p dV$	[J]
Innere Energie:	dU	[J]
Wärmemenge:	$dQ = cm dT$	[J]
Entropie:	$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$	[$\frac{\text{J}}{\text{K}}$]
Freiheitsgrade:	Einatomig: $f = 3$	[1]
	Zweiatomig (starr): $f = 5$	
	Dreiatomig (starr): $f = 6$	

Physikalische Größe	Formelbuchstaben	Einheit
Spezifische Wärmekapazität:	c	$[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}]$
(a) bei konstantem Druck:	c_p	$[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}]$
(b) bei konstantem Volumen:	c_v	$[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}]$
Wärmekapazität:	$C = mc$	$[\frac{\text{J}}{\text{K}}]$
(a) bei konstantem Druck:	$C_p = mc_p$	$[\frac{\text{J}}{\text{K}}]$
(b) bei konstantem Volumen:	$C_v = mc_v$	$[\frac{\text{J}}{\text{K}}]$
Molare Wärmekapazität:	$C_m = \frac{C}{n}$	$[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}]$
(a) bei konstantem Druck:	$C_{mp} = \frac{C_p}{n} = Mc_p = (1 + \frac{f}{2})R_m$	$[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}]$
(b) bei konstantem Volumen:	$C_{mV} = \frac{C_v}{n} = Mc_v = \frac{f}{2}R_m$	$[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}]$
Isentropenexponent:	$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_{mp}}{C_{mV}} = 1 + \frac{2}{f}$	[1]
mit den Freiheitsgraden f		
Avogadro-Konstante:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$	
Molare Gaskonstante:	$R_m = C_{mp} - C_{mV} = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	
Individuelle Gaskonstante:	$R_i = \frac{R_m}{M} = c_p - c_v$	$[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}]$
Boltzmann-Konstante:	$k = \frac{R_m}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$	

1.2. Einige wichtige Sachverhalte und Einheiten

- Der Druck wird häufig in Pascal, bar, mm Quecksilbersäule oder Atmosphären angegeben.

$$1 \text{ Pa} = 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar} \quad (1 \text{ hPa} = 1 \text{ mbar})$$

$$1 \text{ Pa} = 7,525 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg} \quad (\text{mm Quecksilbersäule})$$

$$1 \text{ Pa} = 9,875 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \quad (\text{Atmosphäre})$$

- Das Volumen wird häufig in Liter angegeben.

$$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

- Die Temperatur wird immer absolut angegeben und in Kelvin gemessen.

$$x \text{ } ^\circ\text{C} = \left(\frac{x}{^\circ\text{C}} + 273 \right) \text{ K}$$

1.3. Das ideale Gas

- **1. Gesetz von Gay-Lussac**

Die Volumen eines eingeschlossenen Gases verhalten sich wie die absoluten Temperaturen, solange der Druck nicht verändert wird.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{V}{T} = \text{const.}$$

- **2. Gesetz von Gay-Lussac**

Die Drücke eines eingeschlossenen Gases verhalten sich wie die absoluten Temperaturen, solange das Volumen nicht geändert wird.

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{p}{T} = \text{const.}$$

- **Gesetz von Boyle-Mariotte**

Bei konstanter Temperatur ist das Produkt aus Druck und Volumen eines eingeschlossenen Gases konstant.

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow pV = \text{const.}$$

- **Zustandsgleichung eines idealen Gases**

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{pV}{T} = \text{const.}$$

• **Allgemeine Gasgleichung eines idealen Gases**

$$pV = nR_m T \text{ oder oftmals auch } pV = mR_i T$$

mit der Molzahl $n = \frac{m}{M} = \frac{\text{Masse des Gases}}{\text{Molmasse des Gases}}$,

der molaren Gaskonstanten $R_m = C_{mp} - C_{mV} = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

und der individuellen Gaskonstanten $R_i = \frac{R_m}{M}$

1.4. Kinetische Gastheorie

1.4.1. Gaskinetischer Druck

Dies beschreibt den Zusammenhang zwischen dem vom Gas auf eine Würfel­fläche ausgeübten Druck p und der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle $v_m = \sqrt{\overline{v^2}}$

$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

1.4.2. Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung bestimmt die Wahrscheinlichkeit mit der eine bestimmte Geschwindigkeit vorkommt. Es ist $m_M = \frac{M}{N_A}$ die Masse eines einzelnen Moleküls (Atoms).

$$f(v) = 4\pi v^2 \cdot \sqrt{\left(\frac{m_M}{2\pi kT}\right)^3} \cdot e^{-\frac{m_M}{2kT}v^2} \text{ oder mit } a = \frac{m_M}{2kT}$$

$$f(v) = 4\sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot v^2 \cdot e^{-av^2}$$

$$f(v) \sim v^2 \cdot e^{-v^2}$$

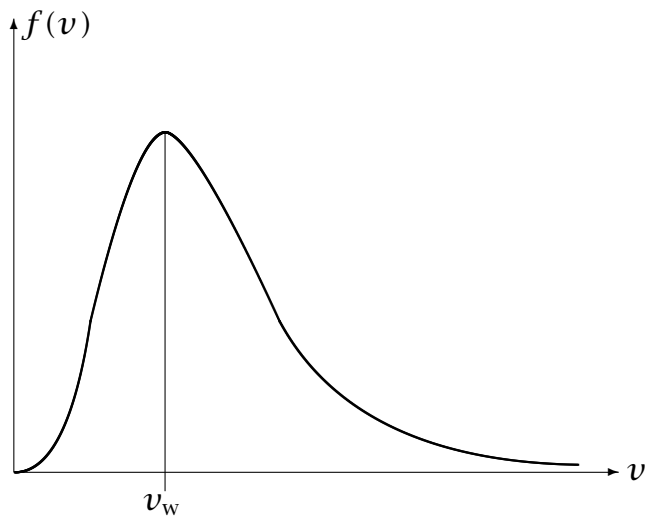
Ferner gilt:

$$I_n = \int_0^{\infty} v^n \cdot e^{-av^2} dv \text{ und } I_{n+2} = -\frac{d}{da} I_n \text{ mit}$$

$$I_0 = \int_0^{\infty} e^{-av^2} dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \text{ und}$$

$$I_1 = \int_0^{\infty} v \cdot e^{-av^2} dv = \frac{1}{2a}$$

Graphische Darstellung



Je größer die Temperatur T wird, umso weiter rechts und tiefer liegt das Maximum. Es wird dann auch noch breiter.

Physikalische Konsequenz:

Bei größeren Temperaturen liegen mehr größere Geschwindigkeiten vor.

1.4.3. Mittlere Geschwindigkeit von Teilchen

Die mittlere Geschwindigkeit v_m ist die Wurzel aus dem Mittelwert der Geschwindigkeitssquadrate aller Teilchen. Dies hat zur Konsequenz, dass größere Geschwindigkeiten stärker gewichtet werden als bei der durchschnittlichen Geschwindigkeit.

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = 4\sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot \int_0^{\infty} v^4 \cdot e^{-av^2} dv = 4\sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot I_4 = 4\sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot \left(-\frac{d}{da} I_2\right) \\ \overline{v^2} &= 4\sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot \left(\frac{d^2}{da^2} I_0\right) = 4\sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot \left(\frac{d^2}{da^2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}\right) = 4\sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{8\sqrt{a^5}} = \frac{3}{2a} = \frac{3kT}{m} \\ v_m &= \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_M}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3R_m T}{M}} \end{aligned}$$

1.4.4. Wahrscheinlichste Geschwindigkeit von Teilchen

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_w ist das Maximum in der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsfunktion.

Bestimmung der Extremwerte der Verteilungsfunktion

$$\begin{aligned} \frac{df(v)}{dv} &= 4\pi \sqrt{\left(\frac{m_M}{2\pi kT}\right)^3} \cdot e^{-\frac{m_M}{2kT}v^2} \cdot \left[2v \left(1 - \frac{m_M}{2kT}v^2\right)\right] = 0 \\ v_1 &= 0, v_2 = v_w = \sqrt{\frac{2kT}{m_M}} \end{aligned}$$

v_1 ist Minimum, v_w ist Maximum.

$$v_w = \sqrt{\frac{2kT}{m_M}} = \sqrt{\frac{2}{3}} v_m \approx 0,816 v_m$$

1.4.5. Durchschnittliche Geschwindigkeit von Teilchen

Die durchschnittliche Geschwindigkeit \bar{v} ist der arithmetische Mittelwert der Geschwindigkeitsbeträge aller Teilchen.

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \int_0^{\infty} v f(v) dv = 4\sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot \int_0^{\infty} v^3 \cdot e^{-av^2} dv = 4\sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot I_3 = 4\sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot \left(-\frac{d}{da} I_1\right) \\ \bar{v} &= -4\sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot \left(\frac{d}{da} \frac{1}{2a}\right) = -4\sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \cdot \left(-\frac{1}{2a^2}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi a}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \\ \bar{v} &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} v_m \approx 0,921 v_m\end{aligned}$$

Vergleich der drei verschiedenen Geschwindigkeiten:

Es ist leicht zu sehen, dass immer gilt

$$v_w < \bar{v} < v_m$$

1.4.6. Anzahl der Teilchen in einem gegebenen Geschwindigkeitsintervall

Die Fläche unter der Kurve der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung gibt die Wahrscheinlichkeit $w_{\Delta v}$ an, Teilchen im gegebenen Geschwindigkeitsintervall $v_1 \leq v \leq v_2$ zu finden.

Es gilt also

$$w_{\Delta v} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \approx f(\bar{v}) \cdot \Delta v$$

Da dieses Integral analytisch nicht gelöst werden kann, macht man eine Näherung mit

$$\bar{v} = \frac{1}{2}(v_1 + v_2) \text{ und } \Delta v = v_2 - v_1$$

Man nähert also die exakte Fläche unter der Maxwellschen Verteilungsfunktion durch ein Rechteck - dies ist vertretbar - wenn Δv nicht zu groß ist.

Sind N Teilchen vorhanden, so befinden sich davon $N_{\Delta v}$ Teilchen im vorgegebenen Geschwindigkeitsintervall $v_1 \leq v \leq v_2$

$$N_{\Delta v} = w_{\Delta v} N$$

Anmerkung:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$$

Dies bedeutet, dass irgendein Teilchen mit Sicherheit eine Geschwindigkeit zwischen Null und Unendlich besitzt.

1.4.7. Mittlere kinetische Energie

Für 1 Teilchen mit f Freiheitsgraden:

$$\bar{\epsilon}_{\text{kin}} = \frac{f}{2} kT$$

Für alle $N = nN_A$ Teilchen:

$$\bar{\epsilon}_{\text{kin,ges}} = nN_A \frac{f}{2} kT = \frac{f}{2} nR_m T$$

Anmerkung: Sucht man lediglich die Translationsenergie, so ist $f = 3$.

1.5. Abnahme des Drucks mit der Höhe

1.5.1. Barometrische Höhenformel

Beschreibt die Änderung des Drucks p in Abhängigkeit von der Höhe h bei konstanter Temperatur $T = \text{const}$.

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{\rho_0}{p_0} g h} = 1,01325 \text{ bar} \cdot e^{-1,252 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{m}} \cdot h}$$

1.5.2. Internationale Höhenformel

Beschreibt die Änderung des Drucks p in Abhängigkeit von der Höhe h bei linear abnehmender Temperatur T mit der Höhe

$$p(h) = 1,01325 \text{ bar} \cdot \left(1 - 2,257 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{m}} \cdot h\right)^{5,255}$$

1.6. Hauptsätze der Wärmelehre

• 0. Hauptsatz der Wärmelehre

Zwei Körper 1 und 2 befinden sich jeweils im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten Körper 3, (also 1 mit 3 und 2 mit 3). Somit sind sie auch untereinander, also (1 mit 2) im thermischen Gleichgewicht.

• 1. Hauptsatz der Wärmelehre

Bei einem Körper bewirkt die Zuführung einer Wärmemenge dQ oder einer mechanischen Arbeit dW eine Erhöhung seiner inneren Energie dU .

$$dU = dQ + dW$$

• 2. Hauptsatz der Wärmelehre

Es gibt keinen Vorgang, der nichts weiter bewirkt, als die Abkühlung eines Wärmereservoirs und die Verrichtung mechanischer Arbeit. (Unmöglichkeit des Perpetuum mobile II. Art)

$$\Delta S \geq 0$$

• 3. Hauptsatz der Wärmelehre

Es ist unmöglich, durch irgendeinen Prozeß, der auch idealisiert sein kann, die Temperatur eines Systems in endlichen Schritten auf Null abzusenken.

1.7. Zustandsänderungen eines idealen Gases

In einem Zylinder befindet sich 1 Mol eines idealen Gases. Soll das Volumen V mit Hilfe eines Stempels um dV verkleinert werden, so muß von außen die Arbeit $dW = -p dV$ aufgebracht werden. (Negatives Vorzeichen, weil die Zuführung äußerer Arbeit eine Volumenabnahme bewirkt).

Anmerkung:

Die **negative** Fläche im p, V -Diagramm gibt die umgesetzte Arbeit ΔW an.

Die Fläche im T, S -Diagramm gibt die umgesetzte Wärme ΔQ an.

$dW > 0$ Arbeit wird von außen zugeführt

$dW < 0$ System gibt nach außen Arbeit ab

$dQ > 0$ Wärme wird von außen zugeführt

$dQ < 0$ System gibt nach außen Wärme ab

1.7.1. Isochore Zustandsänderung

$$V = \text{const.} \Rightarrow dW = 0 \Rightarrow dQ = dU$$

Bei einer isochoren Zustandsänderung dient die zugeführte Wärmemenge nur zur Erhöhung der inneren Energie. Die innere Energie eines idealen Gases hängt allein von dessen Temperatur ab. Die p, V -Kurve verläuft parallel zur p -Achse. Das ideale Gas verrichtet beim Erwärmen keine mechanische Arbeit.

$$dU = dQ = mc_V dT = C_V dT = nC_{mV} dT$$

Integration liefert:

- $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = mc_V(T_2 - T_1) = C_V(T_2 - T_1) = nC_{mV}(T_2 - T_1)$
- $\Delta Q_{1 \rightarrow 2} = mc_V(T_2 - T_1) = C_V(T_2 - T_1) = nC_{mV}(T_2 - T_1)$
- $\Delta W_{1 \rightarrow 2} = 0$

Die Zustandsgleichung vereinfacht sich zu:

$$\cdot \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \text{const.}$$

1.7.2. Isobare Zustandsänderung

$$p = \text{const.} \Rightarrow dQ = dU - dW = dU + p dV$$

Die Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten eines idealen Gases ist gleich der Gaskonstanten. Die p, V -Kurve verläuft parallel zur V -Achse. Das Gas verrichtet beim

Erwärmen die mechanische Arbeit $p dV$. Die zugeführte Wärmemenge beträgt $mc_p dT$ und die innere Energie steigt um $mc_V dT$.

$$dQ = mc_p dT = C_p dT = nC_{mp} dT$$

Integration liefert:

- $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = mc_V(T_2 - T_1) = C_V(T_2 - T_1) = nC_{mV}(T_2 - T_1)$
- $\Delta Q_{1 \rightarrow 2} = mc_p(T_2 - T_1) = nC_{mp}(T_2 - T_1)$
- $\Delta W_{1 \rightarrow 2} = -p(V_2 - V_1)$

weiter gilt:

$$\begin{aligned} dQ &= dU + p dV \\ mc_p dT &= mc_V dT + p dV \\ m(c_p - c_V)dT &= p dV \\ c_p - c_V &= R_i \end{aligned}$$

oder

$$C_{mp} - C_{mV} = R_m$$

Die Zustandsgleichung vereinfacht sich zu:

$$\cdot \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{const.}$$

1.7.3. Isotherme Zustandsänderung

$$T = \text{const.} \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow dQ = -dW = p dV$$

Bei der isothermen Zustandsänderung wandelt sich die zugeführte Wärmemenge restlos in mechanische Arbeit um. Die p, V -Kurve ist eine Hyperbel.

$$dQ = -dW = p dV$$

Integration liefert:

- $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0$
- $\Delta Q_{1 \rightarrow 2} = nR_m T \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nR_m T \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$
- $\Delta W_{1 \rightarrow 2} = -nR_m T \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nR_m T \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$

Isotherme Expansion $\Delta V > 0 \Rightarrow \Delta Q > 0$ dem System wird Wärme zugeführt

Isotherme Kompression $\Delta V < 0 \Rightarrow \Delta Q < 0$ dem System wird Wärme entzogen

Die Zustandsgleichung vereinfacht sich zu:

$$\cdot p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{const.}$$

1.7.4. Isentrope (adiabatische) Zustandsänderung

$$dQ = 0 \Rightarrow dU = dW = -p dV$$

Die Änderung erfolgt ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung. Die p, V -Kurve ist eine Hyperbel, steiler als die Isotherme, weil bei der isentropen Kompression die entstehende Wärme im Gas verbleibt und die Temperaturerhöhung zusätzlich den Druck vergrößert.

$$dU = -p dV$$

$$m c_V dT = -n R_m T \frac{dV}{V} \text{ mit } R_m = C_{mp} - C_{mV} \text{ und } \kappa = \frac{C_{mp}}{C_{mV}}$$

$$n C_{mV} \frac{dT}{T} = -n (C_{mp} - C_{mV}) \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{C_{mp} - C_{mV}}{C_{mV}} \frac{dV}{V} \Rightarrow \int \frac{dT}{T} = -(\kappa - 1) \int \frac{dV}{V}$$

$$\ln T = -(\kappa - 1) \ln V + \text{const.}$$

$$\ln T + (\kappa - 1) \ln V = \text{const.} \Rightarrow \ln(TV^{\kappa-1}) = \text{const.}$$

Die Zustandsgleichung vereinfacht sich zu:

- $T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1} = \text{const.}$ mit dem Isentropenexponenten $\kappa = \frac{C_{mp}}{C_{mV}}$
- $p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa = \text{const.}$
- $T_1^\kappa p_1^{1-\kappa} = T_2^\kappa p_2^{1-\kappa} = \text{const.}$

Integration liefert:

- $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = m c_V (T_2 - T_1) = C_V (T_2 - T_1) = n C_{mV} (T_2 - T_1)$
- $\Delta Q_{1 \rightarrow 2} = 0$
- $\Delta W_{1 \rightarrow 2} = m c_V (T_2 - T_1) = C_V (T_2 - T_1) = n C_{mV} (T_2 - T_1)$
 $\Delta W_{1 \rightarrow 2} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\kappa - 1}$
 $\Delta W_{1 \rightarrow 2} = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\kappa} - 1 \right]$

Isentrope Expansion $\Delta V > 0 \Rightarrow dU < 0 \Rightarrow dT < 0$ das System kühlt ab

Isentrope Kompression $\Delta V < 0 \Rightarrow dU > 0 \Rightarrow dT > 0$ das System erwärmt sich

1.7.5. Polytrope Zustandsänderung

Bei einer isothermen Kompression muß die entstehende Wärme restlos abgeführt werden, jedoch bei einer isentropen Kompression muß sie im Gas bleiben. Beides ist praktisch nicht realisierbar. In den meisten Fällen wird eine mehr oder weniger große Wärmemenge abgeführt. Man spricht von einer polytropen Zustandsänderung. Ihre p, V -Kurve ist eine Hyperbel und liegt zwischen der Isothermen und der Isentropen.

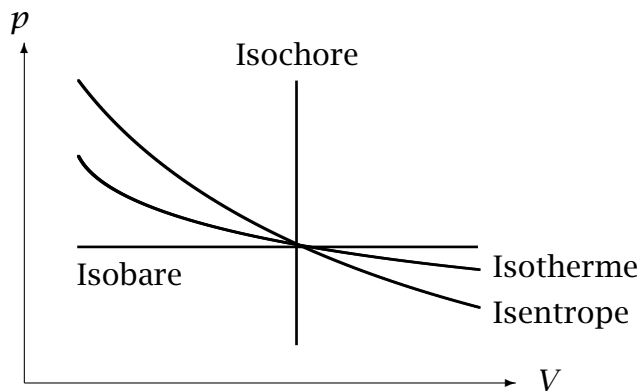
Die Zustandsgleichung vereinfacht sich zu:

- $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = \text{const.}$ mit dem Polytropenexponenten γ für den gilt: $1 < \gamma < \kappa$
- $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = \text{const.}$
- $T_1^\gamma p_2^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_1^{1-\gamma} = \text{const.}$

Integration liefert:

$$\begin{aligned} \cdot \Delta U_{1 \rightarrow 2} &= m c_V (T_2 - T_1) = C_V (T_2 - T_1) = n C_{mV} (T_2 - T_1) \\ \cdot \Delta Q_{1 \rightarrow 2} &= -m c_V \frac{\kappa - \gamma}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = -n C_{mV} \frac{\kappa - \gamma}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \\ \cdot \Delta W_{1 \rightarrow 2} &= m c_V \frac{\kappa - 1}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = n C_{mV} \frac{\kappa - 1}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \\ \Delta W_{1 \rightarrow 2} &= \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right] \end{aligned}$$

1.7.6. Darstellung der Zustandsänderungen im p, V -Diagramm



1.8. Kreisprozesse

Darunter versteht man Prozesse, bei denen nach mehreren hintereinander erfolgten Zustandsänderungen der ursprüngliche Ausgangszustand wieder erreicht wird. Alle periodisch arbeitenden Wärmekraftmaschinen führen Kreisprozesse aus. Im p, V -Diagramm ergibt sich ein geschlossener Kurvenzug. Da die Fläche unter einer p, V -Kurve der verrichteten Arbeit entspricht, muß eine Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit bzw. umgekehrt erfolgen, wenn zwei Zustände, 1 und 2, durch unterschiedliche Kurven verbunden sind. Der Inhalt der umschlossenen Fläche entspricht der abgegebenen Arbeit, wenn die Kurve rechtsherum durchlaufen wird. Bei entgegengesetztem Durchlaufen wird dagegen Arbeit aufgenommen (Kältemaschine bzw. Wärmepumpe). Der thermische Wirkungsgrad η_{th} gibt an, in welchem Maße in einer Wärmekraftmaschine Wärmeenergie in mechanische Energie umgewandelt werden kann.

Thermischer Wirkungsgrad

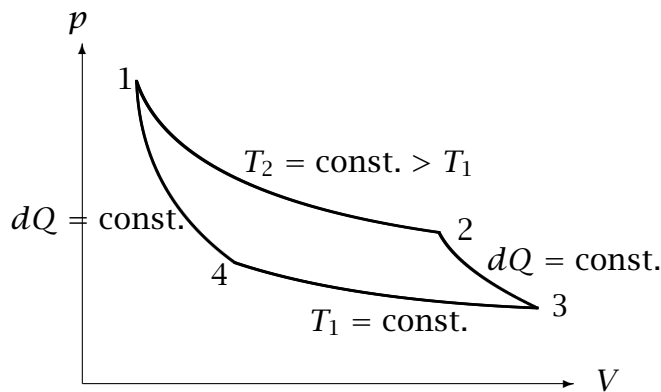
$$\eta_{\text{th}} = \frac{\text{nach außen abgegebene mechanische Arbeit } W \text{ pro Zyklus}}{\text{von außen zugeführte Wärmemenge } Q \text{ pro Zyklus}}$$

oder

$$\eta_{\text{th}} = \frac{|W_{\text{ab}}|}{Q_{\text{zu}}} = \frac{|\oint dW|}{Q_{\text{zu}}} = \frac{Q_{\text{zu}} - |Q_{\text{ab}}|}{Q_{\text{zu}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{ab}}|}{Q_{\text{zu}}}$$

$$\oint dU = 0$$

1.8.1. Carnot'scher Kreisprozeß



Bei allen Wärmekraftmaschinen wünscht man sich eine möglichst vollständige Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Arbeit.

Carnot beschreibt folgenden Kreisprozeß mit $T_2 > T_1$:

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Isotherme Expansion von 1 nach 2 | 2. Isentrope Expansion von 2 nach 3 |
| 3. Isotherme Kompression von 3 nach 4 | 4. Isentrope Kompression von 4 nach 1 |

Die unter 1-2-3 liegende Fläche entspricht der bei der Entspannung verrichteten mechanischen Arbeit. Die unter 3-4-1 liegende Fläche entspricht der bei der Kompression zugeführten mechanischen Arbeit. Die Differenz der Flächen unter 1-2-3 und 3-4-1 gibt die während eines vollen Kreislaufs insgesamt abgegebene mechanische Arbeit an. Daraus ergibt sich, dass die von 1-2 zugeführte Wärme größer ist als die von 3-4 abgegebene Wärme, so dass ein Teil der zugeführten Wärme in mechanische Arbeit umgewandelt wird.

Die Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit geschieht nicht vollständig, sondern nur teilweise.

Beim Carnot'schen Kreisprozeß gilt zusätzlich:

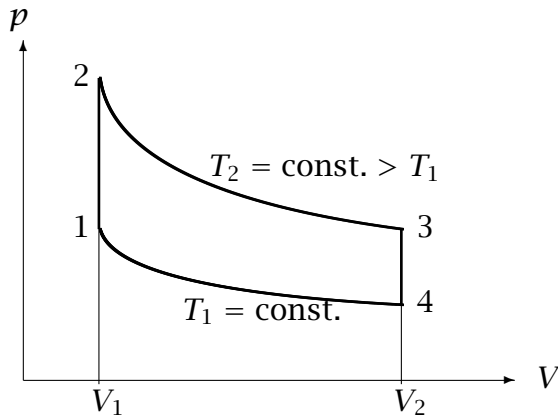
$$\frac{|Q_{\text{ab}}|}{|Q_{\text{zu}}|} = \frac{T_1}{T_2}$$

und somit

$$\eta_{\text{th}} = \eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1 \text{ mit } T_2 > T_1$$

Er besitzt von allen möglichen Umwandlungen den größten Wirkungsgrad.

1.8.2. Stirlingscher Kreisprozeß



Bei allen Wärmekraftmaschinen wünscht man sich eine möglichst vollständige Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Arbeit.

Stirling beschreibt folgenden Kreisprozeß mit $T_2 > T_1$:

1. Isochore Wärmeaufnahme von 1 nach 2
2. Isotherme Expansion von 2 nach 3
3. Isochore Wärmeabgabe von 3 nach 4
4. Isotherme Kompression von 4 nach 1

Für die Erwärmung von 1 nach 2 und die Abkühlung von 3 nach 4 sorgt ein Wärmespeicher. Die dabei übertragenen Wärmemengen $\Delta Q_{1 \rightarrow 2}$ und $\Delta Q_{3 \rightarrow 4}$ bleiben im System, so werden nur die Wärmemengen $\Delta Q_{2 \rightarrow 3}$ und $\Delta Q_{4 \rightarrow 1}$ über die Systemgrenzen ausgetauscht.

Beim Stirlingschen Kreisprozeß ergibt sich:

$$\eta_{\text{Stirling}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_{\text{Carnot}} < 1 \text{ mit } T_2 > T_1$$

1.9. Reversible und irreversible Vorgänge

Ein reversibler Vorgang ist ein solcher, der ebenso gut auch in umgekehrter Richtung durchgeführt werden oder ablaufen kann. Man nennt ihn daher umkehrbar. Ein irreversibler Vorgang ist einer, der nicht umkehrbar ist.

Das bedeutet nicht nur, dass er in umgekehrter Richtung nicht von selbst ablaufen kann, sondern darüber hinaus, dass es überhaupt kein Verfahren in der Welt gibt, um den Ausgangszustand vollständig wiederherzustellen.

Irreversible Kreisprozesse zwischen zwei Wärmebehältern haben stets einen kleineren thermischen Wirkungsgrad als reversible zwischen denselben Behältern.

Es gilt also:

$$\eta_{\text{irr}} < \eta_{\text{rev}}$$

1.9.1. Die Entropie

Die Entropie eines Systems bei der Temperatur T ist eine Zustandsgröße. Ihr Differential ist gleich der bei einer reversiblen Zustandsänderung des Systems aufgenommene Wärmemenge dQ_{rev} , dividiert durch die absolute Temperatur T , bei der diese Wärmemenge aufgenommen wurde.

Es gilt also:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

In Integralschreibweise:

$$\Delta S_{1-2} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Die Entropie ist nur abhängig vom Anfangs- und Endzustand, nicht aber vom Weg, auf dem sich der Zustand ändert. Bei Zustandsänderungen in abgeschlossenen Systemen kann die Entropie nur zunehmen oder (bei reversiblen Vorgängen) konstant bleiben.

Es gilt:

$$\Delta S_{1-2} \geq 0$$

1.9.2. Die Entropie eines idealen Gases

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU + p dV}{T}$$
$$\Delta S_{1-2} = mc_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR_m \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nC_{mV} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR_m \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

oder

$$\Delta S_{1-2} = mc_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR_m \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = nC_{mp} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR_m \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

oder

$$\Delta S_{1-2} = mc_V \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + mc_p \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nC_{mV} \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + nC_{mp} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Anmerkung:

Dies gilt für alle Zustandsänderungen eines idealen Gases.

1.9.3. Darstellung der gängigen Zustandsänderungen im T, S -Diagramm

- **Isotherme Zustandsänderung**

Läuft ein Vorgang isotherm $T_1 = T_2$ ab, so vereinfacht sich die Gleichung auf:

$$\Delta S_{1-2} = nR_m \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nR_m \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Im T, S -Diagramm ist dies eine Parallele zur S -Achse.

- **Isentrope Zustandsänderung**

Läuft ein Vorgang isentrop $S_1 = S_2$ ab, so vereinfacht sich die Gleichung auf:

$$\Delta S_{1-2} = 0$$

Im T, S -Diagramm ist dies eine Parallele zur T -Achse.

- **Isochore Zustandsänderung**

Läuft ein Vorgang isochor $V_1 = V_2$ ab, so vereinfacht sich die Gleichung auf:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = n C_{mV} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = n C_{mV} \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Mit $S_2 = S$ und $T_2 = T$ folgt die Abhängigkeit T von S

$$T = T_1 e^{\frac{S-S_1}{n C_{mV}}} = \frac{T_1}{e^{\frac{S_1}{n C_{mV}}}} \cdot e^{\frac{1}{n C_{mV}} \cdot S}$$

Im T, S -Diagramm ist dies eine steigende Exponentialfunktion.

- **Isobare Zustandsänderung**

Läuft ein Vorgang isobar $p_1 = p_2$ ab, so vereinfacht sich die Gleichung auf:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = n C_{mp} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = n C_{mp} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

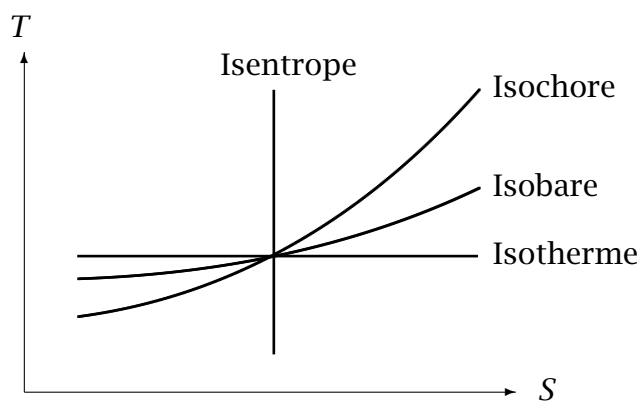
Mit $S_2 = S$ und $T_2 = T$ folgt die Abhängigkeit T von S

$$T = T_1 e^{\frac{S-S_1}{n C_{mp}}} = \frac{T_1}{e^{\frac{S_1}{n C_{mp}}}} \cdot e^{\frac{1}{n C_{mp}} \cdot S}$$

Im T, S -Diagramm ist dies eine steigende Exponentialfunktion.

Anmerkung:

Da $C_{mp} > C_{mV}$ verläuft im T, S -Diagramm die isobare Exponentialfunktion flacher als die isochore Exponentialfunktion.



1.10. Zustandsgleichung realer Gase

Bei realen Gasen ist im Gesetz von Boyle-Mariotte ($pV = \text{const.}$) der Druck p um den Binnendruck (zusätzliche Druckwirkung der Kohäsion) zu vergrößern und das Gasvolumen V um das Eigenvolumen der Moleküle zu verkleinern. Dabei hängt der Binnendruck vom Abstand zweier Nachbarmoleküle und von der Zahl der benachbarten Moleküle ab, ist also dem Quadrat der Dichte proportional.

Für die folgende Formel gilt:

Druck des Gases: p

Volumen des Gases: V

Masse des Gases: m

Molare Gaskonstante: R_m

Temperatur: T

Molzahl: n

Proportionalitätsfaktoren: a, b

1.10.1. Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung

$$\left(p + a \frac{m^2}{V^2}\right) (V - bm) = nR_m T$$