

Skript Thermodynamik/Strömungsmechanik

Prof. Dr. Henrik te Heesen



Umwelt-Campus
Birkenfeld

H O C H
S C H U L E
T R I E R

Stand: 4. Januar 2026

Vorwort

Die Vorlesung Thermodynamik, physikalische Chemie und Strömungsmechanik vermittelt die physikalischen Grundlagen insbesondere für das Verständnis thermodynamischer Prozesse in der konventionellen und regenerativen Energietechnik. Begleitend zur Vorlesung gibt es Übungen zur Vertiefung der Inhalte. Das Skript umfasst die Themenfelder der (technischen) Thermodynamik und der Einführung in die Strömungsmechanik.

Dieses Skript ist aus der Übertragung meiner handschriftlichen Aufzeichnungen entstanden und soll dazu dienen, den Studierenden während der Vorlesung die Möglichkeit zu geben, sich eigene Notizen zu den Ausführungen während der Vorlesung zu machen. Hierzu ist im Skriptteil der rechte Bereich der Seite jeweils freigelassen, um dort handschriftliche Kommentare zu ergänzen. Dies kann sowohl bei ausgedruckten Skripten als auch elektronisch auf einem Tablet erfolgen.

Anzumerken ist, dass dieses Skript kein Lehrbuch ersetzt, sondern nur in Verbindung mit der Vorlesung sinnvoll genutzt werden kann. Fehler können in dem Skript nicht ausgeschlossen werden; sollten Sie Fehler finden, geben Sie mir bitte eine Rückmeldung.

Ein großer Dank gilt an dieser Stelle Herrn Sid Maage, der bei der Erstellung der ersten Rohfassung des Skripts sowie der Übertragung der handschriftlichen Aufzeichnungen und der Abbildungen unterstützt hat.

Birkenfeld, 4. Januar 2026

Prof. Dr. Henrik te Heesen

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii	3 Erster Hauptsatz der Thermodynamik	39
Tabellenverzeichnis	v	3.1 Anwendung des 1. Hauptsatzes auf ideale Gase	41
Thermodynamische Größen	vi	3.2 Zustandsänderungen bei geschlossenen Systemen	42
Physikalische Konstanten	ix	3.3 Enthalpie	56
1 Einführung in die Thermodynamik	1	3.4 Kalorische Zustandsgleichung idealer Gase	58
1.1 Allgemeines	1	4 Offene Systeme	60
1.2 Hauptsätze der Thermodynamik	4	4.1 Technische Arbeit	60
1.3 Volumen, Druck, Temperatur	5	4.2 Technische Arbeit bei Zustandsänderungen	67
2 Zustandsgleichungen idealer Gase, kinetische Gastheorie	11	5 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik und dessen Anwendung	72
2.1 Gesetz von Boyle-Mariotte	11	5.1 Reversible und irreversible Prozesse	73
2.2 Gesetz von Gay-Lussac	11	5.2 Kreisprozesse	75
2.3 Gesetz von Charles	12	5.3 Reversible Kreisprozesse	76
2.4 Ideale Gasgleichung	13	5.4 Carnot-Kreisprozess	81
2.5 Thermische Zustandsgleichung	14	5.5 Arbeitsverhältnis	91
2.6 Ideales Gas	18	5.6 Entropie	93
2.7 Kinetische Gastheorie	18	6 Strömungsmechanik	108
2.8 Kinetische Energie eines Teilchens	22	6.1 Fluidstatik	108
2.9 Innere Energie eines idealen Gases	23	6.2 Barometrische Höhenformel	109
2.10 Geschwindigkeitsverteilung in Gasen	25	6.3 Richtungskomponenten des Drucks	113
2.11 Van-der-Waals-Gleichung	27	6.4 Hydrostatischer Auftrieb	114
2.12 Thermodynamische Systeme	32	6.5 Kraft auf ebene Fläche	116
2.13 Volumenausdehnungsarbeit	35	6.6 Fluidodynamik	120
2.14 Wärmekapazität	36	6.7 Kontinuitätsgleichung	121
		6.8 Bernoulli-Gleichung	123
		Index	132

Abbildungsverzeichnis

1.1	Reaktion von Wasserstoff und Chlor zu Salzsäure.	4	4.1	Offenes System mit konstantem Massenstrom	60
1.2	Druck	6	4.2	Gegenüberstellung der Volumenänderungsarbeit und der technischen Arbeit.	63
1.3	Gleichgewicht zwischen Druck und Volumen	6	4.3	Visualisierung der auftretenden Energieterme bei einem offenen System.	64
1.4	Taucher in 12 m Tiefe.	7	4.4	Flächenaddition bei der technischen Arbeit.	65
1.5	Volumenausdehnung	8	4.5	Technische Arbeit und Volumenänderungsarbeit bei einer isothermen Zustandsänderung	69
1.6	Einheitenfestlegung der Temperatur.	10	4.6	Technische Arbeit bei isothermer und isentroper Zustandsänderung	71
2.1	Gesetz von Boyle-Mariotte.	11	5.1	Reversibler Prozess	73
2.2	Gesetz von Gay-Lussac.	12	5.2	Unterscheidung von linearen Prozessen und Kreisprozessen.	75
2.3	Gesetz von Charles.	12	5.3	Kreisprozess einer Hubkolbenmaschine.	76
2.4	Grafische Veranschaulichung des totalen Differentials und der partiellen Ableitungen.	15	5.4	Kreisprozess bei einer Hubkolbenmaschine mit Ventilen zum Ein- und Auslassen des Arbeitsgases.	77
2.5	Geschwindigkeitszerlegung in x-, y-, z-Komponente	19	5.5	Reversibler Kreisprozess bei einem geschlossenen System.	77
2.6	Impulsübertrag p an einer Wand durch einen elastischen Stoß.	19	5.6	p - V -Diagramm eines Kreisprozesses mit zwei Zuständen und resultierender technischer Arbeit.	79
2.7	Geschwindigkeitsverteilung in Gasen.	27	5.7	Rechtsläufiger Kreisprozess im p - V -Diagramm.	80
2.8	Phasendiagramm eines van-der-Waals-Gases.	29	5.8	Linksläufiger Kreisprozess im p - V -Diagramm.	81
2.9	Phasendiagramm von Kohlendioxid	30	5.9	Rechtsläufiger und linksläufiger Kreisprozess bei einem offenen System.	82
2.10	Darstellung der thermodynamischen Systeme	33	5.10	(Rechtsläufiger) Carnot-Kreisprozess im p - V -Diagramm.	83
2.11	Berechnung der Ausdehnungsarbeit W	35	5.11	Linksläufiger Carnot-Kreisprozess als Wärmepumpe.	88
2.12	Versuch nach Joule zur Bestimmung des Wärmeinhalts Q	37	5.12	Vergleich von Kältemaschine, Wärmepumpe und Wärmekraftmaschine als Anwendungsfälle des Carnot-Kreisprozesses.	90
3.1	Pfade im p - V -Diagramm zur Bestimmung der Änderung der inneren Energie U	40	5.13	Arbeit W_K , die ein Kreisprozess leisten kann.	91
3.2	Isochore Zustandsänderung	43	5.14	Arbeitsverhältnis	93
3.3	Isobare Zustandsänderung	44	5.15	Beliebiger reversibler Kreisprozess im p - V -Diagramm mit zwei ausgewählten Punkten A und B	95
3.4	Isotherme Zustandsänderung	46			
3.5	Überstromversuch von Gay-Lussac	47			
3.6	Adiabatische/isentrope Zustandsänderung	50			
3.7	Vergleich der Zustandsänderungen im p - V -Diagramm	53			

5.16 Zustandsänderung im T - S -Diagramm durch Wärmezufuhr Q .	98
5.17 Isochore Zustandsänderung im p - V - und T - S -Diagramm. . .	101
5.18 Isobare Zustandsänderung im p - V - und T - S -Diagramm. . .	102
5.19 Isotherme Zustandsänderung im p - V - und T - S -Diagramm. .	103
5.20 Isentrope Zustandsänderung im p - V - und T - S -Diagramm. .	104
5.21 Polytrope Zustandsänderung im p - V - und im T - S -Diagramm.	106
5.22 Gegenüberstellung der Zustandsänderungen im p - V - und T - S -Diagramm.	107
6.1 Hydrostatischer Druck	109
6.2 Zylinderelement zur Bestimmung der hydrostatischen Grundgleichung.	110
6.3 Druckterme, die auf ein Prisma wirken.	113
6.4 hydrostatischer Auftrieb	115
6.5 Kraft auf ebener	117
6.6 Schwerpunktskraft auf Seitenwand	119
6.7 Geschwindigkeitsfeld eines strömenden Fluids.	122
6.8 Kontinuitätsgleichung	124
6.9 Herleitung der Bernoulli-Gleichung anhand eines Stromfadens.	125
6.10 Gesamtdruckmessung mit dem Pitotrohr.	128
6.11 Prandtlsches Staurohr.	129
6.12 Ausfluss aus einem Gefäß	130

Tabellenverzeichnis

2.1	Phasenübergänge zwischen unterschiedlichen Aggregatzu-	
	ständen.	31
2.2	Thermodynamische Systeme	32

Thermodynamische Größen

Wichtige thermodynamische Größen in diesem Skript. Die Größen sind alphabetisch nach dem Gleichungszeichen sortiert. Teilweise sind Gleichungszeichen doppelt belegt, sodass sich die Bedeutung der Systemgröße aus dem Zusammenhang ergibt. Fett geschriebene Buchstaben $\mathbf{x}$ stellen vektorielle Größen dar, normal geschriebene Buchstaben x sind skalare Größen. Sind die Größen einheitenlos, so ist als Einheit 1 angegeben.

Systemgröße	Variable	Einheit	Gleichung
Beschleunigung	$\mathbf{a}$	m s^{-2}	$\mathbf{a} = d\mathbf{v}/dt = \dot{\mathbf{v}} = \ddot{\mathbf{s}}$
Kohäsionsdruck	a	$\text{Pa m}^3\text{mol}^2$	
Fläche	A	m^2	
Kovolumen	b	$\text{m}^3\text{mol}^{-1}$	
Spezifische Wärmekapazität	c	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}$
Wärmekapazität	C	J K^{-1}	$C = c \cdot m$
Molare Wärmekapazität	C_M	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_M = C/n = c \cdot M$
Molare isobare Wärmekapazität	$C_{M,p}$	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_{M,p} = \frac{C_p}{n}$
Molare isochore Wärmekapazität	$C_{M,V}$	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_{M,V} = \frac{C_V}{n}$
Energie	E	J	$E = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s}$
Kraft	$\mathbf{F}$	$\text{N} = \text{kg m s}^{-2}$	$\mathbf{F} = m \cdot \mathbf{a} = \dot{\mathbf{p}}$
Freiheitsgrad	f		
Enthalpie	H	J	$H = U + p \cdot V$
Masse	m	kg	
Massenstrom	$\dot{m}$	kg s^{-1}	$\dot{m} = dm/dt$
Molare Masse oder Molmasse	M	kg mol^{-1}	$M = m/n$
Molzahl oder Stoffmenge	n (oder $\tilde{n}$)	mol	$n = N/N_A$
Polytrophenexponent	n	1	
Anzahl Teilchen	N	1	
Druck	p	$\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$	$p = F/A$
Impuls	$\mathbf{p}$	kg m s^{-1}	$\mathbf{p} = m \cdot \mathbf{v}$

Fortsetzung auf nächster Seite

Systemgröße	Variable	Einheit	Gleichung
Leistung	P	$\text{W} = \text{J s}^{-1}$	$P = dE/dt$
Wärme	Q	J	
Arbeitsverhältnis	r_W	1	$r_W = \frac{W_K}{W_t^{(-)}} = 1 + \frac{W_t^{(+)}}{W_t^{(-)}}$
Strecke/Weg	s	m	
Entropie	S	J K^{-1}	$dS = \frac{\delta Q}{T}$
Zeit	t	s	
Temperatur	T	K	
innere Energie	U	J	$dU = \delta Q + \delta W$
Geschwindigkeit	$\boldsymbol{v}$	m s^{-1}	$\boldsymbol{v} = d\boldsymbol{s}/dt = \dot{\boldsymbol{s}}$
spezifisches Volumen	v	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$	$v = V/m$
Volumen	V	m^3	
Molares Volumen oder Molvolumen	V_M	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_M = V/n$
Arbeit	W	J	
technische Arbeit	W_t	J	$W_t = \int V dp$
Volumenänderungsarbeit	W_V	J	$W_V = - \int p dV$
isobarer Ausdehnungskoeffizient	α	Pa K^{-1}	$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) p$
isochorer Spannungskoeffizient	β	K^{-1}	$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$
kubischer Ausdehnungskoeffizient	γ	K^{-1}	
Leistungszahl	ε	1	$\varepsilon_{\text{Wärmepumpe}} = \frac{T_{\max}}{T_{\max} - T_{\min}}$
			$\varepsilon_{\text{Kältemaschine}} = \frac{T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}}$
isothermer Kompressibilitätskoeffizient	κ	Pa^{-1}	$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$
Adiabatexponent oder Isentropenexponent	κ	1	$\kappa = \frac{C_{M,p}}{C_{M,V}} = \frac{C_p}{C_V}$

Fortsetzung auf nächster Seite

Systemgröße	Variable	Einheit	Gleichung
Dichte	ϱ	kg m^{-3}	$\varrho = m/V = 1/v$

Physikalische Konstanten

Wichtige physikalische Konstanten in diesem Skript. Die Größen sind alphabetisch nach dem Variablenzeichen sortiert.

Physikalische Konstante	Variable und Wert
Erdbeschleunigung	$g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$
Boltzmann-Konstante	$k_B = 1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = \frac{R}{N_A}$
Avogadro-Konstante	$N_A = 6,022140857 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universelle Gaskonstante	$R = 8,3144598 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

1 Einführung in die Thermodynamik

1.1 Allgemeines

Die Thermodynamik ist eine allgemeine Energielehre, die sich mit verschiedenen Erscheinungsformen von Energie und deren Umwandlung befasst. Dabei beschreibt die Thermodynamik makroskopische Effekte, das heißt die Überlagerung der Bewegung aller Teilchen (Atome bzw. Moleküle) in einem System sowie die Wechselwirkung der Teilchen untereinander.

Sofern nicht anders angegeben, werden im Folgenden Systeme mit nur einer Teilchenart beschrieben. Chemische Reaktionen der Teilchen untereinander bzw. Umwandlungsprozesse werden nicht betrachtet. Darüber hinaus sind die Systeme homogen, das heißt das System befindet sich im Gleichgewicht und weist überall im Raum die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften auf. Das thermodynamische System lässt sich über Zustandsgrößen beschreiben. Das (quantenmechanische) Verhalten eines einzelnen Teilchens im Gesamtsystem spielt keine Rolle, da sich einzelne Zustände der Teilchen zu den makroskopischen Zustandsgrößen summieren. Die für die Thermodynamik wesentlichen Zustandsgrößen sind

- die Anzahl der Teilchen in einem System N bzw. die Stoffmenge n ,
- das spezifische Volumen des Systems v als Quotient aus dem Volumen V und der Gesamtmasse m des Systems,
- der Druck p ,
- die Temperatur des Systems T und
- die innere Energie U .

Ein thermodynamisches System besteht aus einer Vielzahl von Teilchen. Bei diesen Teilchen kann es sich um Atome oder Moleküle, aber auch Ionen oder Elektronen handeln.

Die Anzahl dieser Teilchen N ist eine dimensionslose Zahl. In der makroskopischen Welt, in welcher die Gesetze der klassischen Physik gelten, wird üblicherweise mit Stoffmengen N gearbeitet. Die Stoffmenge wird in der SI-Einheit *mol* angegeben. In einem System mit 1 mol Teilchen befinden sich $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen. Die zugehörige Proportionalitätskonstante wird als Avogadro-Konstante N_A bezeichnet

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad . \quad (1.1)$$

Damit gilt also für die Anzahl aller Teilchen N in einem System und der Stoffmenge n

$$N = N_A \cdot n \quad . \quad (1.2)$$

Aus der Avogadro-Konstanten ergibt sich die Unterscheidung zwischen der klassischen Physik, die sich mit makroskopischen Effekten beschäftigt, und der Quantenphysik, bei der einzelne Teilchen betrachtet werden.

Enthält ein System mehrere Teilchenarten (z. B. unterschiedliche Moleküle), so werden Teilchenanzahl sowie Stoffmenge für jede Teilchenart einzeln mit einem Index X ausgewiesen.

Zur Größenordnung der Avogadro-Konstante N_A :

Ein Jahr hat 31.536.000 Sekunden,

⇒ Das Universum ist etwa 13,45 Mrd. Jahre alt, das entspricht etwa $4,24 \cdot 10^{17}$ Sekunden,

⇒ Hätte man bei der Entstehung des Universums damit begonnen, 1.000 Teilchen pro Sekunde zu zählen, wäre man heute bei ca. $4,24 \cdot 10^{20}$ Teilchen angelangt, also gerade einmal 0,07 % von N_A .

Aus der Masse m_i eines Teilchens und der Anzahl der Teilchen N folgt die Gesamtmasse m der Teilchen in einem System

$$m = m_i \cdot N \quad . \quad (1.3)$$

Die *molare Masse* M gibt die Masse von einem Mol Teilchen an

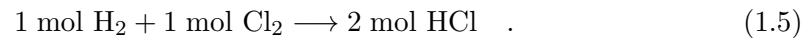
$$M = \frac{m}{n} = m_i \cdot N_A \quad , \quad [M] = \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \quad . \quad (1.4)$$

Beispiel

Berechnen Sie für die chemische Reaktion von einem Mol molekularem Wasserstoff und einem Mol molekularem Chlor die molare Masse des Produkts Salzsäure. Die molare Masse von Wasserstoff ist $M_{\text{H}_2} = 2,02 \text{ g/mol}$ und von Chlor $M_{\text{Cl}_2} = 70,91 \text{ g/mol}$.

Lösung

Bei der Reaktion gilt die Massenerhaltung, d. h. die Gesamtmasse vor und nach der Reaktion muss gleich bleiben. Die chemische Reaktionsgleichung lautet daher



Für die Massen folgt

$$1 \text{ mol} \cdot 2,02 \text{ g/mol} + 1 \text{ mol} \cdot 70,91 \text{ g/mol} = 72,93 \text{ g} \quad . \quad (1.6)$$

Da bei der Reaktion 2 mol Salzsäure entstanden sind, ergibt sich die molare Masse von Salzsäure

$$M_{\text{HCl}} = \frac{m}{n} \Rightarrow M_{\text{HCl}} = \frac{72,93 \text{ g}}{2 \text{ mol}} = 36,47 \text{ g/mol} \quad . \quad (1.7)$$

Die molare Masse von Salzsäure beträgt also 36,47 g/mol.

Eine weitere relevante Größe in Bezug auf die Molzahl ist das molare Volumen oder Molvolumen V_M , welches sich aus dem Quotienten des Volumens V und der Molzahl n ergibt und die Einheit Kubikmeter pro Mol trägt

$$V_M = \frac{V}{n} \quad . \quad (1.8)$$

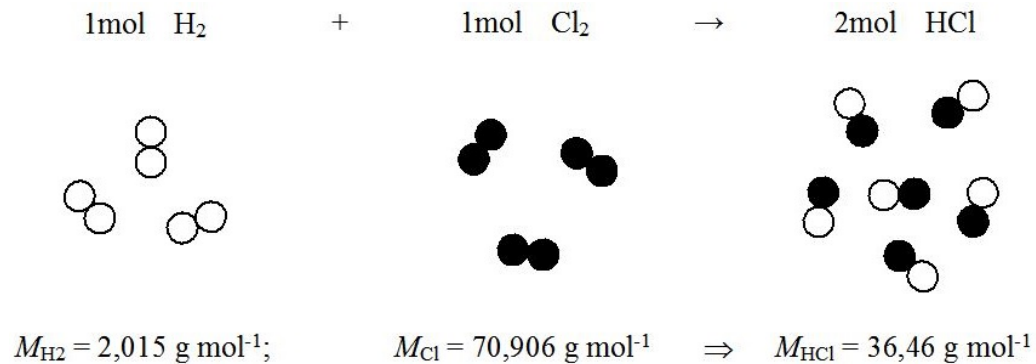


Abbildung 1.1. Reaktion von Wasserstoff und Chlor zu Salzsäure.

1.2 Hauptsätze der Thermodynamik

1.2.1 „Nullter“ Hauptsatz

Wenn System A und System B die gleiche Temperatur haben und wenn System B und System C die gleiche Temperatur haben, so haben System A und System C ebenfalls die gleiche Temperatur.

1.2.2 Erster Hauptsatz

In einem abgeschlossenen System, in dem beliebige Vorgänge stattfinden, bleibt die enthaltene Gesamtenergie konstant, sofern von außen keine Energie (Wärme, Arbeit) zugeführt wird.

1.2.3 Zweiter Hauptsatz

Nach Clausius:

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

Nach Kelvin und Planck:

Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt, als das Leisten von Arbeit und die Abkühlung eines Wärmereservoirs.

1.3 Volumen, Druck, Temperatur

1.3.1 Volumen

Das Volumen V beschreibt die räumliche Ausdehnung eines Stoffes und wird in m^3 angegeben. Wird das Volumen eines Stoffes durch seine Masse m geteilt, so ergibt sich das spezifische Volumen v . Der Kehrwert des spezifischen Volumens ist die Dichte ρ .

Beispiel

Eine Stahlflasche mit einem Volumen von 8 dm^3 sei mit $1,8 \text{ kg}$ Sauerstoff gefüllt (Molmasse $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ kg kmol}^{-1}$). Zu bestimmen sind

- a) die Molzahl n ,
- b) das spezifische Volumen v und Dichte ρ sowie
- c) das Molvolumen V_m .

Lösung

$$\text{a) } M = \frac{m}{n} \Leftrightarrow n = \frac{m}{M} \quad n = \frac{1,8 \text{ kg}}{32 \text{ kg kmol}^{-1}} = 0,05625 \text{ kmol} = 56,25 \text{ mol}$$

$$\text{b) } \rho = \frac{m}{V} = \frac{1,8 \text{ kg}}{0,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3} = 225 \text{ kg m}^{-3}$$
$$v = \frac{1}{\rho} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

$$\text{c) } V_m = \frac{V}{n} = \frac{0,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3}{56,25 \text{ mol}} = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 0,142 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$$

1.3.2 Druck

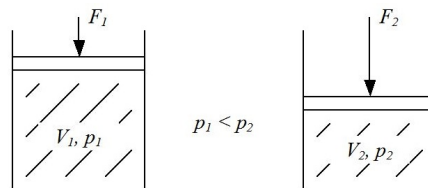


Abbildung 1.2. Druck

Wirkt auf eine Fläche A eine Kraft F , so entsteht daraus ein Druck p (Abb. 1.2). Dieser beschreibt die Kraft pro Fläche und wird in der Einheit Pa (Pascal) gemessen. Ein System, das sich im Ungleichgewicht befindet, ist stets bestrebt, einen Zustand des Gleichgewichts zu erreichen (siehe Abb. 1.3).

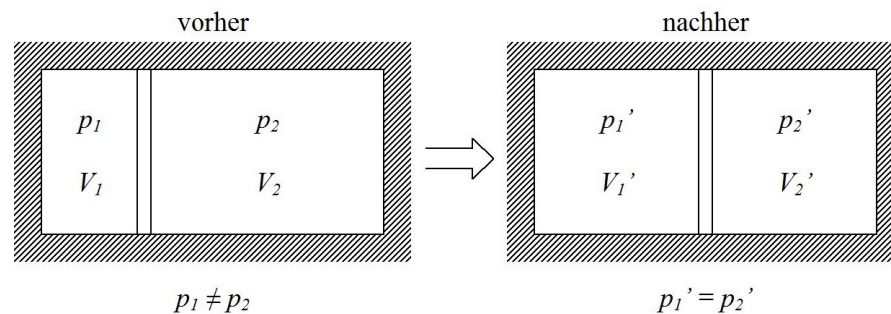


Abbildung 1.3. Gleichgewicht zwischen Druck und Volumen (Annahme: kein Temperaturobertrag)

Beispiel

Ein Taucher befindet sich in einer Tauchtiefe von 12 m (siehe Abb. 1.4). Berechnen Sie den Druck, den die Wassersäule ($\rho_{H_2O} = 1 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) auf den Taucher ausübt, sowie den absoluten Druck in bar (atmosphärischer Druck $p_a = 1 \text{ bar}$).

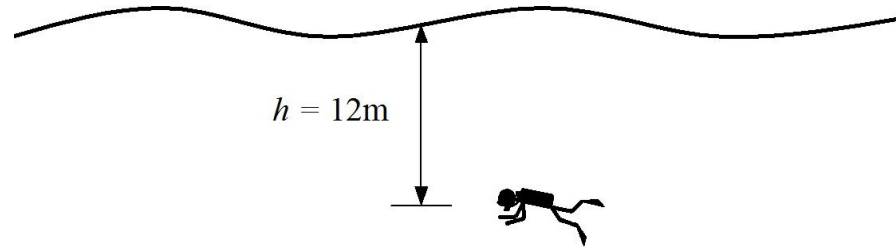


Abbildung 1.4. Taucher in 12 m Tiefe.

Lösung

$$p = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot g}{A} = \frac{\varrho \cdot A \cdot h \cdot g}{A} \quad (1.9)$$

$$\Rightarrow p = \varrho \cdot g \cdot h \quad (1.10)$$

$$\Rightarrow p_{H_2O} = 1 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2} \cdot 12 \text{ m} \quad (1.11)$$

$$\Rightarrow p_{H_2O} \approx 1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad (1.12)$$

$$\Rightarrow p_{H_2O} = 1,2 \text{ bar} \quad (1.13)$$

$$\text{Gesamtdruck } p = p_{H_2O} + p_a = 2,2 \text{ bar} \quad (1.14)$$

1.3.3 Temperatur

Längenänderung eines Festkörpers. Wird ein (eindimensionaler) Festkörper erwärmt, so erfährt er eine Längenänderung Δl . Diese ist abhängig von der Temperaturänderung

ΔT sowie dem linearen Ausdehnungskoeffizienten α .

$$l_1 - l_0 \propto l_0 \cdot (T_1 - T_0) \quad (1.15)$$

$$\Rightarrow l_1 - l_0 = \alpha \cdot l_0 \cdot (T_1 - T_0) \quad (1.16)$$

$$\Delta l = l_1 - l_0 \quad (1.17)$$

$$\Rightarrow \Delta l = \alpha \cdot l_0 \cdot \Delta T \quad (1.18)$$

Wird für die Referenztemperatur $T = 0$ gesetzt, so ergibt sich für die Gesamtlänge des Festkörpers nach der Ausdehnung

$$l = l_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad (1.19)$$

Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist abhängig von der Temperatur des betrachteten Körpers ($\alpha = \alpha(T)$). Bei Festkörpern, die ihren Aggregatzustand nicht verändern, kann er jedoch als annähernd konstant angesehen werden.

Volumenausdehnung durch Temperaturerhöhung. Wird die Volumenausdehnung eines Festkörpers auf Basis der eindimensionalen Längenausdehnung betrachtet (siehe Abb. 1.5), so gilt

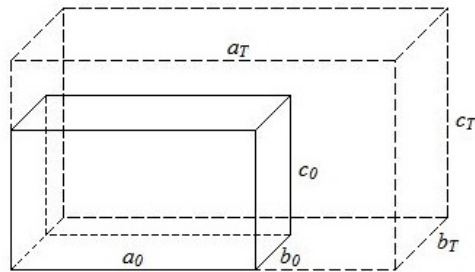


Abbildung 1.5. Volumenausdehnung

$$V_0 = a_0 \cdot b_0 \cdot c_0 \quad \rightarrow \quad V_T = a_T \cdot b_T \cdot c_T \quad (1.20)$$

$$\Rightarrow V_T = a_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T) \cdot b_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T) \cdot c_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T) \quad (1.21)$$

$$\Rightarrow V_T = a_0 \cdot b_0 \cdot c_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T)^3 \quad (1.22)$$

$$\Rightarrow V_T = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T)^3 \quad (1.23)$$

$$\Rightarrow V_T = V_0 \cdot (1 + 3\alpha \cdot T + 3\alpha^2 \cdot T^2 + \alpha^3 \cdot T^3) \quad (1.24)$$

Da $\alpha \ll 1$ ergibt sich mit $\alpha^2 \approx 0$ und $\alpha^3 \approx 0$ die Gleichung

$$\Rightarrow V_T = V_0 \cdot (1 + 3 \cdot \alpha \cdot T) \quad (1.25)$$

$$\text{bzw. } V_T = V_0 \cdot (1 + \gamma \cdot T) \quad (1.26)$$

$$\text{mit } \gamma = 3 \cdot \alpha \quad (\text{kubischer Ausdehnungskoeffizient}) \quad (1.27)$$

Ausdehnung von Flüssigkeiten. Da die Ausdehnung von Flüssigkeiten in Gefäßen mit großer Öffnung nur schwer zu erkennen ist, wird zur Veranschaulichung ein Gefäß mit kleiner Öffnung und langem Hals gewählt. Hierbei gilt $\Delta V = A \cdot \Delta l$ (siehe Abb. 1.6).

Festlegung der Einheit der Temperatur

Definition von °C nach Celsius:

Gefrierpunkt von Wasser $\Rightarrow 0^\circ\text{C}$ bei Normaldruck.

Siedepunkt von Wasser $\Rightarrow 100^\circ\text{C}$ bei Normaldruck.

Problem: Der Siedepunkt von Wasser hängt vom Umgebungsdruck ab. Wird der Druck kleiner, so wird auch die Siedetemperatur von Wasser kleiner.

Definition der Temperatur über das ideale Gas:

für (ideale) Gase gilt $p \cdot V \propto T$

Verlängern der Geraden bis $p \cdot V = 0 \Rightarrow T = 0\text{ K}$ (absoluter Nullpunkt)

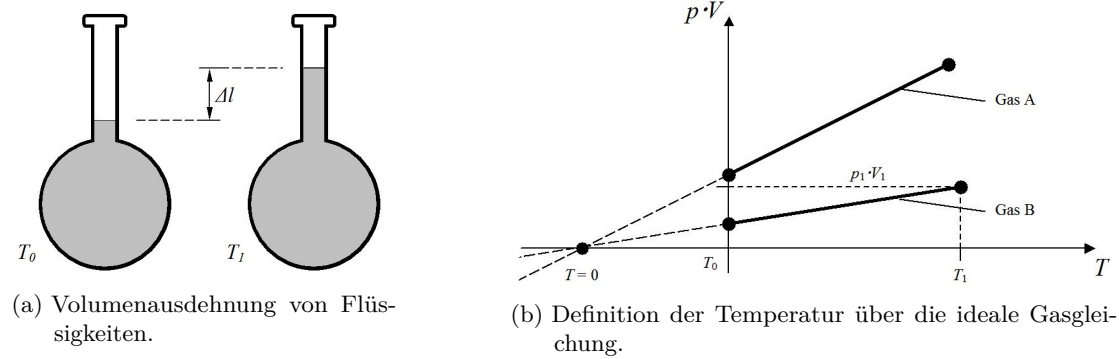


Abbildung 1.6. Einheitenfestlegung der Temperatur.

Tripelpunkt: feste, flüssige und gasförmige Phasen liegen gleichzeitig vor
 $\rightarrow p, T, V$ sind eindeutig

Tripelpunkt von Wasser: $T_{TR} = 273,16 \text{ K}$, $p_{TR} = 611,657 \text{ Pa}$.

2 Zustandsgleichungen idealer Gase, kinetische Gastheorie

2.1 Gesetz von Boyle-Mariotte

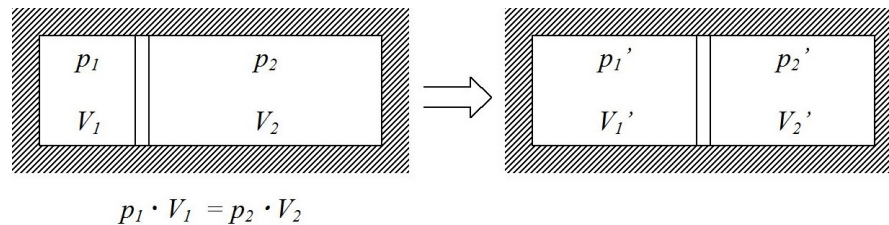


Abbildung 2.1. Gesetz von Boyle-Mariotte. Die Temperatur T des Gases bleibt konstant.

In einem abgeschlossenen System mit zwei Kammern sei die Temperatur T konstant. In der linken Kammer mit dem Volumen V_1 sei der Druck p_1 , in der rechten Kammer mit dem Volumen V_2 sei der Druck p_2 (siehe Abb. 2.1), wobei $p_1 \neq p_2$. Durch den Druckunterschied kommt es zu einer resultierenden Kraft auf die bewegliche Wand zwischen beiden Kammern, bis die Kräfte von links und rechts und damit die Drücke ausgeglichen sind. Dabei zeigt sich, dass das Produkt aus dem Druck p und dem Volumen V konstant bleibt

$$p \cdot V = \text{konst. mit } T = \text{konst.} \quad (2.1)$$

2.2 Gesetz von Gay-Lussac

Wird ein ideales Gas in einer Kammer mit konstantem Volumen V von einer Temperatur T_1 auf die Temperatur T_2 erwärmt, so wird sich der Druck von p_1 auf p_2 vergrößern

(siehe Abb. 2.2).

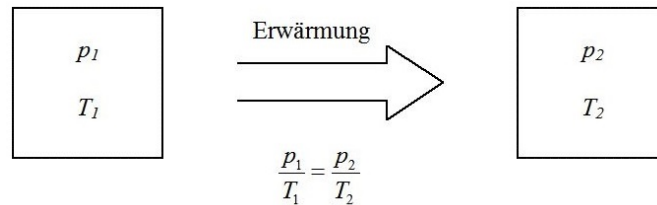


Abbildung 2.2. Gesetz von Gay-Lussac. Das Volumen V bleibt konstant.

Daraus ergibt sich, dass bei konstantem Volumen V der Quotient aus dem Druck p und der Temperatur T konstant bleibt, also

$$\frac{p}{T} = \text{konst. mit } V = \text{konst.} \quad (2.2)$$

2.3 Gesetz von Charles

In einem abgeschlossenen System mit konstantem Druck p führt eine Erhöhung der Temperatur von T_1 auf T_2 dazu, dass sich das Volumen des idealen Gases von V_1 auf V_2 vergrößert (siehe Abb. 2.3).

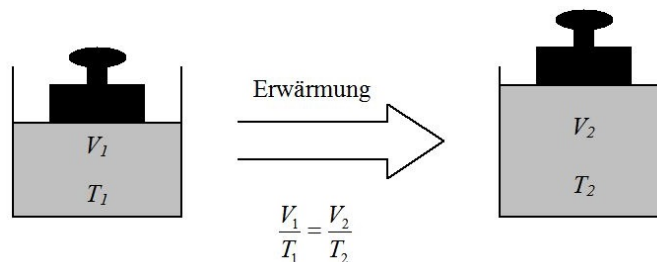


Abbildung 2.3. Gesetz von Charles. Der Druck p des Gases bleibt konstant.

Damit zeigt sich, dass bei konstantem Druck p für ein ideales Gas der Quotient aus dem Volumen V und der Temperatur T konstant ist, also

$$\frac{V}{T} = \text{konst. mit } p = \text{konst.} \quad (2.3)$$

2.4 Ideale Gasgleichung

Aus den Gesetzen von Boyle-Mariotte, Gay-Lussac und Charles lässt sich ableiten, dass der Quotient aus dem Produkt von Druck p und Volumen V durch die Temperatur T konstant ist

$$\frac{p \cdot V}{T} = \text{konst} = n \cdot R \quad (2.4)$$

$$\Rightarrow p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.5)$$

Die universelle, ideale, molare oder auch allgemeine Gaskonstante R dient in der idealen bzw. allgemeinen Gasgleichung der Verknüpfung der Zustandsgrößen Temperatur T , Stoffmenge n , Druck p und Volumen V idealer Gase. Sie ist das Produkt aus Avogadro-Konstante N_A und Boltzmann-Konstante k_B und hat den Wert $R = 8,314\,462\,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Normalzustand. Unter Normbedingungen mit dem Druck $p = 1,013\,25 \text{ bar}$ und der Temperatur $T = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$ nimmt 1 Mol ideales Gas folgendes Volumen ein

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} \quad (2.6)$$

$$\Rightarrow V = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,314\,462\,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K}}{1,013\,25 \text{ bar}} \approx 0,0224 \text{ m}^3 \triangleq 22,4 \text{ L} \quad . \quad (2.7)$$

Unter Normbedingungen nimmt ein ideales Gas (Luft, H_2 , He) das Volumen von 22,4 L ein.

2.5 Thermische Zustandsgleichung

Die Funktion der thermischen Zustandsgleichung $f(p, v, T)$ ist von den drei Zustandsgrößen Druck p , spez. Volumen v und Temperatur T abhängig.

Da die drei Zustandsgrößen über die ideale Gasgleichung (2.5) miteinander verknüpft sind, gilt, dass eine Zustandsgröße immer als Funktion der beiden anderen Zustandsgrößen dargestellt werden kann

$$p = p(v, T) \quad , \quad v = v(p, T) \quad , \quad T = T(p, v) \quad . \quad (2.8)$$

Wird das totale Differential von $T = T(p, v)$ gebildet, so ergibt sich

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv \quad . \quad (2.9)$$

Hierbei ist $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v$ die partielle Ableitung der Temperatur T nach dem Druck p bei konstantem spez. Volumen v und $\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p$ die partielle Ableitung der Temperatur T nach dem spez. Volumen v bei konstantem Druck p .

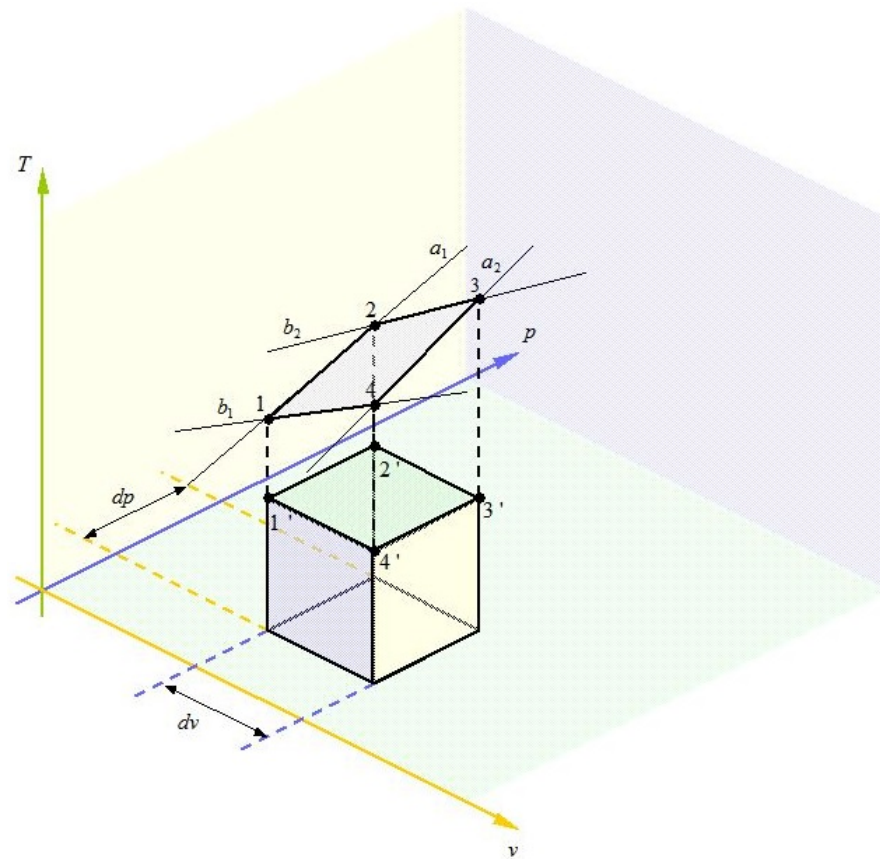


Abbildung 2.4. Grafische Veranschaulichung des totalen Differentials und der partiellen Ableitungen. Die Änderung der Temperatur T hängt von der Änderung des spezifischen Volumens v und des Drucks p ab.

Das totale Differential dT ist damit die Summe dieser beiden Temperaturunterschiede, die überwunden werden müssen, um den Weg von 1 nach 3 zurückzulegen, mit $33' = 22' + 44'$.

Linie a_1 und a_2 : Schnittkurve bei $v=\text{konst.}$ mit Abstand dv
 Linie b_1 und b_2 : Schnittkurve bei $p=\text{konst.}$ mit Abstand dp
 Die beiden Kurvenpaare bilden zusammen eine Fläche mit den Eckpunkten 1, 2, 3 und 4.
 partielle Ableitung $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$: Steigung auf der Zustandsfläche mit $v=\text{konst.}$ von 1 nach 2. Die Strecke $2 \rightarrow 2'$ ist der, beim Fortschreiten um dp überwundene Temperaturunterschied entlang des Weges 12.
 partielle Ableitung $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$: Steigung auf der Zustandsfläche mit $p=\text{konst.}$ von 1 nach 4. Die Strecke $4 \rightarrow 4'$ ist der, beim Fortschreiten um dv überwundene Temperaturunterschied entlang des Weges 14.

Analog zu Gleichung (2.9) gilt

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT \quad , \quad (2.10)$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \quad . \quad (2.11)$$

Wird ein Körper bei konstantem Druck ($dp = 0$) um dT erwärmt, so ändert sich das Volumen um

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \quad . \quad (2.12)$$

Bezogen auf das spez. Volumen v ergibt sich der **isobare Ausdehnungskoeffizient** α

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (2.13)$$

$$\text{bzw. dimensionslos} \quad \alpha^* = \frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad . \quad (2.14)$$

Wird ein Körper bei konstantem Volumen ($dv = 0$) um dT erwärmt, so ändert sich der Druck um

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT \quad . \quad (2.15)$$

Bezogen auf den Druck p ergibt sich der **isochore Spannungskoeffizient** β

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (2.16)$$

$$\text{bzw. dimensionslos} \quad \beta^* = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad . \quad (2.17)$$

Wird der Druck p bei konstanter Temperatur ($dT = 0$) vergrößert, so ändert sich das Volumen v um

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.18)$$

Bezogen auf das Volumen v ergibt sich der **isotherme Kompressibilitätskoeffizient** κ

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (2.19)$$

$$\text{bzw. dimensionslos} \quad \kappa^* = -\frac{p}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad . \quad (2.20)$$

Daraus folgt, dass gilt

$$\alpha = p \cdot \beta \cdot \kappa \quad \text{und} \quad \alpha^* = \beta^* \cdot \kappa^* \quad . \quad (2.21)$$

Für ideale Gase gilt: $\alpha^* = 1 \quad \beta^* = 1 \quad \kappa^* = 1 \quad .$

2.6 Ideales Gas

Die ideale Gasgleichung lautet nach Gleichung (2.5)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.22)$$

$$\Rightarrow p \cdot v = R \cdot T = N_A \cdot k_B \cdot T \quad (2.23)$$

Folgende Voraussetzungen gelten für ein ideales Gas:

- Die Moleküle eines Gases bewegen sich zwischen zwei Stößen gradlinig und gleichförmig. Sie üben während des Fluges keine Kräfte aufeinander aus.
- Bei Zusammenstößen untereinander oder mit einer Wand verhalten sie sich wie absolut elastische Kugeln.
- Die Druckkraft eines Gases ist die Folge der von aufprallenden Molekülen ausgeübten Stöße.

2.7 Kinetische Gastheorie

Annahme: Es befinden sich N Teilchen der Masse m in einem würfelförmigen Kasten mit der Kantenlänge a .

Frage: Welchen Druck üben die Teilchen auf die Wand aus?

Die (regellose) Bewegung der Teilchen mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v}_i$ kann in die drei Richtungen der Kanten des Würfels zerlegt werden. Dabei gilt für die komponentenweise Zerlegung des Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}_i$ in die drei Raumrichtungen (siehe Abb. 2.5)

$$\mathbf{v}_i = \begin{pmatrix} v_{i,x} \\ v_{i,y} \\ v_{i,z} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Auf diese Weise kann für die weitere Betrachtung die ungeordnete Bewegung der Teilchen durch eine Bewegung ersetzt werden, bei der sich je $\frac{1}{3}$ der Teilchen parallel zu einer

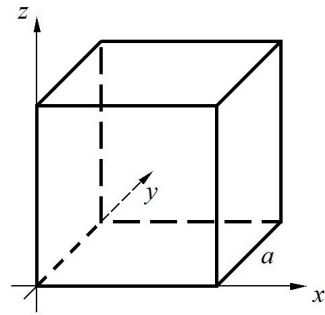


Abbildung 2.5. Geschwindigkeitszerlegung in x-, y-, z-Komponente

der Würfelkanten bewegt. Dadurch lässt sich die Bewegung skalar v statt vektoriell $\mathbf{v}$ beschreiben.

Abbildung 2.6. Impulsübertrag p an einer Wand durch einen elastischen Stoß.

Der Impulsübertrag Δp durch den Stoß des Teilchens (mit der Masse m_i) an der Wand erfolgt folgendermaßen (siehe Abb. 2.6): Zunächst bewegt sich das Teilchen mit der Geschwindigkeit v in positive x -Richtung nach rechts. Nach dem elastischen Stoß wird die Bewegungsrichtung umgekehrt, sodass sich das Teilchen in negative x -Richtung bewegt, also mit der Geschwindigkeit $v' = -v$. Energie oder Impuls werden bei dem Stoß nicht übertragen, es wird lediglich die Bewegungsrichtung umgekehrt. Der Impulsübertrag Δp

ist die Differenz der Impulse vor dem Stoß und nach dem Stoß

$$\Delta p_i = m_i \cdot v_i - m_i \cdot v'_i = m_i \cdot v_i - m_i \cdot (-v_i) = 2 \cdot m_i \cdot v_i \quad . \quad (2.25)$$

Ein Teilchen i mit der Geschwindigkeit v_i legt in der Zeit Δt die Strecke $v_i \cdot \Delta t$ zurück. Das Teilchen trifft in dieser Zeit Δt die gleiche Wand $\frac{v_i \cdot \Delta t}{2 \cdot a}$ mal. Damit folgt für den Impulsübertrag Δp_i

$$\Delta p_i = \underbrace{2 \cdot m_i \cdot v_i}_{\text{Impuls}} \cdot \underbrace{\frac{v_i \cdot \Delta t}{2 \cdot a}}_{\text{Treffer a. d. Wand}} = \frac{m_i}{a} \cdot v_i^2 \cdot \Delta t \quad . \quad (2.26)$$

Der Impulsübertrag Δp an der Wand aller N Teilchen mit der Gesamtmasse $m = \sum_{i=1}^N m_i$ im Zeitintervall Δt beträgt

$$\Delta p = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \Delta p_i = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{a} \cdot \left(m_1 \cdot v_1^2 + m_2 \cdot v_2^2 + \dots + m_N \cdot v_N^2 \right) \cdot \Delta t \quad . \quad (2.27)$$

Die mittlere quadratische Geschwindigkeit $\overline{v^2}$ eines Teilchens beträgt

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \cdot \left(v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2 \right) \quad . \quad (2.28)$$

Durch Einsetzen der mittleren quadratischen Geschwindigkeit aller N Teilchen aus (2.28)

in Gleichung (2.26) für den Impulsübertrag (mit $N = N_A \cdot n$) folgt

$$\Delta p = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{a} \cdot (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2) \cdot \Delta t \quad (2.29)$$

$$\Rightarrow \Delta p = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{a} \cdot \left(\frac{\overline{v^2}}{N} \cdot N \right) \cdot \Delta t \quad (2.30)$$

$$\Rightarrow \Delta p = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{a} \cdot \overline{v^2} \cdot \Delta t \quad (2.31)$$

Die mittlere Kraft F auf eine Wand ist die Impulsänderung Δp im Zeitintervall Δt und lautet

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{a} \cdot \overline{v^2} \quad (2.32)$$

Zu beachten an dieser Stelle ist, dass sowohl der Druck als auch der Impuls mit dem Buchstaben p abgekürzt werden. Da hier immer der Impulsübertrag Δp verwendet wird, lassen sich Druck und Impuls unterscheiden. Der resultierende mittlere Druck p auf eine Wand der Fläche $A = a^2$ lautet

$$p = \frac{F}{A} = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{a} \cdot \overline{v^2} \cdot \frac{1}{a^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{a^3} \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{V} \cdot \overline{v^2} \quad (2.33)$$

mit dem Volumen $V = a^3$. Damit gilt

$$p \cdot V = \frac{1}{3} \cdot m \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{3} \cdot n \cdot M \cdot \overline{v^2} \quad (2.34)$$

mit der Molmasse M . Aus dem Vergleich mit der idealen Gasgleichung (2.5) folgt

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.35)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{3} \cdot M \cdot \overline{v^2} = n \cdot R \cdot T \quad (2.36)$$

Dadurch ergibt sich für die mittlere quadratische Geschwindigkeit

$$\overline{v^2} = \frac{3 \cdot R}{M} \cdot T \quad (2.37)$$

$$\Rightarrow \overline{v^2} \propto T \quad \text{und} \quad \overline{v^2} \propto \frac{1}{M} \quad . \quad (2.38)$$

Die Teilchengeschwindigkeit steigt bei Erhöhung der Temperatur T und sinkt mit zunehmender Molmasse M . Aus dem Gasdruck p und der Gasdichte ϱ lässt sich die durchschnittliche Geschwindigkeit v der Gasteilchen berechnen

$$\varrho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} \quad (2.39)$$

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{V} \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{3} \cdot \varrho \cdot \overline{v^2} \quad (2.40)$$

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{3 \cdot p}{\varrho}} \quad (2.41)$$

Beispiel

Berechnung der mittleren Geschwindigkeit eines Teilchens unter Normalbedingungen.

$$\text{Gegeben seien } p = 1,013 \text{ bar} \quad \text{und} \quad \varrho = 1,293 \text{ kg m}^{-3} \quad (2.42)$$

$$\Rightarrow \overline{v} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1,293 \text{ kg m}^{-3}}} = 484,8 \text{ m s}^{-1} \quad . \quad (2.43)$$

2.8 Kinetische Energie eines Teilchens

Die kinetische Energie eines Teilchens der Masse m und mit der Geschwindigkeit v beträgt

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad . \quad (2.44)$$

Durch Umformen von Gleichung (2.36) nach

$$n \cdot R \cdot T = \frac{1}{3} \cdot M \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{3} \cdot N \cdot m \cdot \overline{v^2} \quad (2.45)$$

ergibt sich unter der Annahme, dass sich alle Teilchen mit der gleichen mittleren quadratischen Geschwindigkeit ($\overline{v^2} = v^2$) bewegen,

$$m \cdot v^2 = 3 \cdot \frac{n}{N} \cdot R \cdot T \quad (2.46)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{n}{N} \cdot R \cdot T \quad (2.47)$$

$$\Rightarrow E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{n}{N} \cdot R \cdot T = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \quad . \quad (2.48)$$

Die kinetische Energie E_{kin} eines Teilchens in einem idealen Gas beträgt also $\boxed{\frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T}$.

2.9 Innere Energie eines idealen Gases

Die innere Energie U eines idealen Gases mit der Masse m beschreibt die gesamte kinetische Energie aller Teilchen

$$U = \sum_{i=1}^N E_{\text{kin}}^{(i)} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \cdot m_i \cdot v_i^2 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{v^2} \quad . \quad (2.49)$$

Zu beachten ist, dass diese Gleichung nur für klassische, punktförmige Teilchen gilt, die lediglich durch elastische Stöße miteinander wechselwirken. Für die innere Energie U folgt

$$U = \frac{1}{2} \cdot M \cdot \overline{v^2} = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \quad . \quad (2.50)$$

Allgemein gilt, dass bei der Betrachtung von mehratomigen Molekülen anstatt punktför-

miger Teilchen die innere Energie U nicht nur von der Temperatur T , sondern auch von der Anzahl der Freiheitsgrade f eines Moleküls abhängt.

Die Freiheitsgrade setzen sich folgendermaßen zusammen:

n-atomiges lineares Molekül:

3 Translationsfreiheitsgrade f_{trans}

2 Rotationsfreiheitsgrade f_{rot}

$3n - f_{\text{trans}} - f_{\text{rot}}$ Schwingungsfreiheitsgrade f_{schwing}

n-atomiges nicht-lineares Molekül:

3 Translationsfreiheitsgrade f_{trans}

3 Rotationsfreiheitsgrade f_{rot}

$3n - f_{\text{trans}} - f_{\text{rot}}$ Schwingungsfreiheitsgrade f_{schwing}

Bei der Berechnung des Gesamtfreiheitsgrads f_{ges} ist der Schwingungsfreiheitsgrad doppelt zu zählen, da die Atomschwingungen sowohl kinetische als auch potenzielle Energie beinhalten und daher doppelt zu zählen sind.

Es gilt

$$f_{\text{ges}} = f_{\text{trans}} + f_{\text{rot}} + 2 \cdot f_{\text{schwing}} \quad . \quad (2.51)$$

Beispiele

Helium (He), einatomig:

Translation: 3

Rotation: 0

Schwingung: $3 \cdot 1 - 3 - 0 = 0$

$\Rightarrow$ Freiheitsgrade: $3 + 0 + 2 \cdot 0 = 3$

Kohlendioxid (CO_2), lineares Molekül:

Translation: 3

Rotation: 2

Schwingung: $3 \cdot 3 - 3 - 2 = 4$

$\Rightarrow$ Freiheitsgrade: $3 + 2 + 2 \cdot 4 = 13$

Sauerstoff (O_2), lineares Molekül:

Translation: 3

Rotation: 2

Schwingung: $3 \cdot 2 - 3 - 2 = 1$

$\Rightarrow$ Freiheitsgrade: $3 + 2 + 2 \cdot 1 = 7$

Wasser (H_2O), nicht-lineares Molekül:

Translation: 3

Rotation: 3

Schwingung: $3 \cdot 3 - 3 - 3 = 3$

$\Rightarrow$ Freiheitsgrade: $3 + 3 + 2 \cdot 3 = 12$

Unter Normbedingungen weisen Moleküle nicht alle theoretisch möglichen Freiheitsgrade auf. Die Rotationsfreiheitsgrade werden ab mittleren Temperaturen, die Schwingungsfreiheitsgrade werden erst bei höheren Temperaturen angeregt. In Unterkapitel 3.4 ist die Verknüpfung der Wärmekapazität und der energetischen Freiheitsgrade dargestellt.

2.10 Geschwindigkeitsverteilung in Gasen

Die zuvor gezeigten Gleichungen geben nur mittlere Geschwindigkeiten der Moleküle in Gasen wieder. Die Verteilung der Geschwindigkeiten lässt sich berechnen aus

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad . \quad (2.52)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül diese kinetische Energie besitzt, beträgt

$$W(E) \propto \exp \left\{ -\frac{E_{\text{kin}}}{k_B \cdot T} \right\} \quad . \quad (2.53)$$

Daraus ergibt sich die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung mit der Masse m

eines Gasteilchens

$$f(v) = 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \exp \left\{ -\frac{m \cdot v^2}{2 \cdot k_B \cdot T} \right\} \quad (2.54)$$

Der Term $4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}}$ ist ein Normierungsfaktor. Die Häufigkeitsverteilung wächst für kleine Geschwindigkeiten v quadratisch an und fällt schließlich exponentiell für große Geschwindigkeiten. Der Verlauf der Häufigkeitsverteilung hängt des Weiteren von der Temperatur T des Gases ab (siehe Abb. 2.7).

$$f(v) \propto v^2 \quad , \quad (2.55)$$

$$f(v) \propto e^{-v^2} \quad . \quad (2.56)$$

Für das gesamte Gas der Masse $m_{\text{ges}} = n \cdot N_A \cdot m$ gilt

$$f(v) = 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{m_{\text{ges}}}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \exp \left\{ -\frac{m_{\text{ges}} \cdot v^2}{2 \cdot R \cdot T} \right\} \quad (2.57)$$

Die Geschwindigkeitsverteilung von Gases hat folgende Eigenschaften:

- Die Maxima werden mit steigender Temperatur flacher.
- Das Maximum der Verteilung gibt die häufigste Geschwindigkeit an.
- Die Maxima verschieben sich bei höherer Temperatur zu höheren Geschwindigkeiten.
- Die mittlere Geschwindigkeit ist wegen der Schiefe der Verteilungsfunktion immer größer als die häufigste Geschwindigkeit.
- $f(v) dv$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen mit der Geschwindigkeit im Intervall $[v, v + dv]$ zu finden.

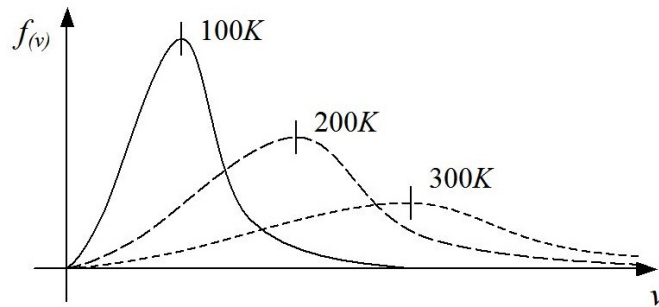


Abbildung 2.7. Geschwindigkeitsverteilung in Gasen. Die Häufigkeit $f(v)$, dass eine Geschwindigkeit v auftritt, hängt von der Temperatur T des Gases ab.

- häufigste Geschwindigkeit: $v_h = \sqrt{2 \cdot \frac{k_B \cdot T}{m}}$
- mittlere Geschwindigkeit: $\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B \cdot T}{m}} > v_h$

2.11 Van-der-Waals-Gleichung

Die ideale Gasgleichung

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.58)$$

geht von punktförmigen Teilchen aus, die lediglich elastische Stöße miteinander und mit den umgebenden Wänden ausführen. Dieses Modell führt dazu, dass das ideale Gas bei Abkühlung nicht den Aggregatzustand verändern kann. Eine erste Erweiterung der idealen Gasgleichung ist die Integration von zwei Korrekturtermen, um das Verhalten der Gasteilchen sowie die Änderung des Aggregatzustands beschreiben zu können.

- Moleküle besitzen ein Eigenvolumen, welches bei der Volumenkompression berück-

sichtigt werden muss

$$V_{\text{ideales Gas}} = V_{\text{reales Gas}} - (n \cdot b) \quad . \quad (2.59)$$

Dabei bezeichnet b das **Kovolumen** des Teilchens; n ist die Molzahl. Das Volumen des realen Gases ist damit größer als das Volumen des idealen Gases

- Die Moleküle eines realen Gases erfahren anziehende (Dipol-Dipol-)Kräfte, die zu einer Druckreduktion führen, welche sich proportional zum Quadrat der Dichte verhalten

$$p_i = p_r + a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad . \quad (2.60)$$

Der Parameter a gibt den **Kohäsionsdruck** an.

Werden die beiden Gleichungen (2.59) und (2.60) in die ideale Gasgleichung eingesetzt, ergibt sich daraus die **van-der-Waals-Gleichung**

$$\left(p + \frac{a \cdot n^2}{V^2}\right) \cdot \left(\frac{V}{n} - b\right) = R \cdot T \quad (2.61)$$

$$\Leftrightarrow \left(p + \frac{a \cdot n^2}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad . \quad (2.62)$$

Für hohe Temperaturen $T > T_c$ verhält sich ein reales Gas wie ein ideales Gas. Im p - V -Diagramm stellen sich die Isothermen (Linien gleicher Temperatur) als Hyperbeln dar. Wird die Temperatur T kleiner, so verändert sich die Form der Isothermen, bis es bei der kritischen Temperatur T_c zu einem Wendepunkt kommt. Dieser Wendepunkt tritt beim Druck p_c und dem Volumen V_c auf. Ist die Temperatur T des Gases kleiner als die kritische Temperatur, so kommt es physikalisch zu einem Phasenübergang von gasförmiger zu flüssiger Phase (gepunkteter Bereich in Abb. 2.8). Wird bei einer Temperatur $T < T_c$ das Volumen V des Gases reduziert, so tritt ab einem bestimmten Volumen (und Druck) das Kondensieren ein. Während des Phasensübergangs liegen beide Aggregatzustände –

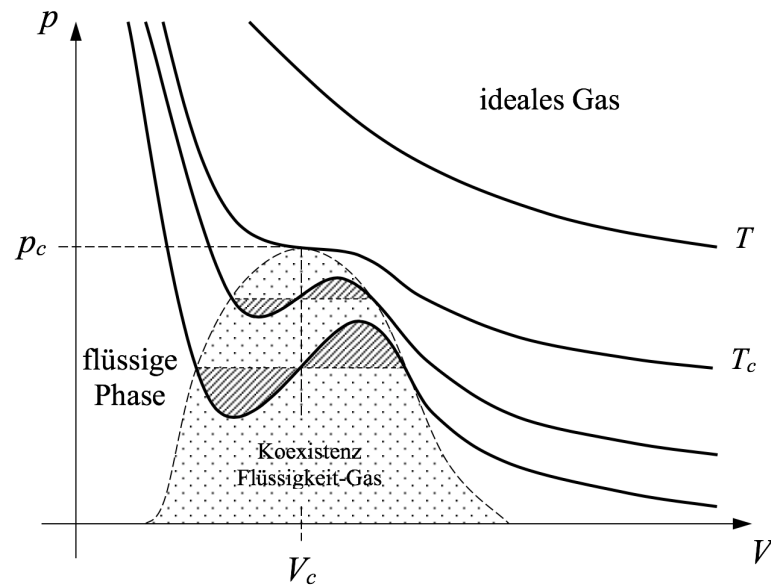


Abbildung 2.8. Phasendiagramm eines van-der-Waals-Gases. Die schraffierte Fläche stellt die Maxwell-Konstruktion dar.

gasförmig und flüssig – gleichzeitig vor. Wird das Flüssigkeits-Gas-Gemisch bei konstanter Temperatur T weiter komprimiert, so geht das Gemisch in die vollständig flüssige Phase über. Eine weitere Komprimierung des Flüssigkeit führt zu einem sehr schnellen Druckanstieg p , da Flüssigkeiten (wie Festkörper) quasi inkompressibel sind.

Aus der van-der-Waals-Gleichung ergibt sich mathematisch ein Kurvenverlauf der Isotherme, der physikalisch nicht zu beobachten ist. Während der Kompression im Bereich des Phasenübergangs steigt der Druck erst und sinkt nach dem Erreichen eines Maximums auf einen Minimalwert, um anschließend wieder anzusteigen. Tatsächlich bleibt der Druck während des Phasenübergangs konstant. Der Druck während des Phasenübergangs ergibt sich aus der Maxwell-Konstruktion, indem die verbindende horizontale Linie so gewählt

wird, dass die schraffierten Flächen in Abb. 2.8 gleich groß werden.

Die kritischen Größen T_c , p_c , V_c ergeben sich aus der van-der-Waals-Gleichung (2.61) durch Bestimmung des Wendepunkts entsprechend der Extremalbedingung

$$V_{m,c} = 3 \cdot b \quad , \quad p_c = \frac{a}{27 \cdot b^2} \quad , \quad T_c = \frac{8 \cdot a}{27 \cdot b \cdot R} \quad . \quad (2.63)$$

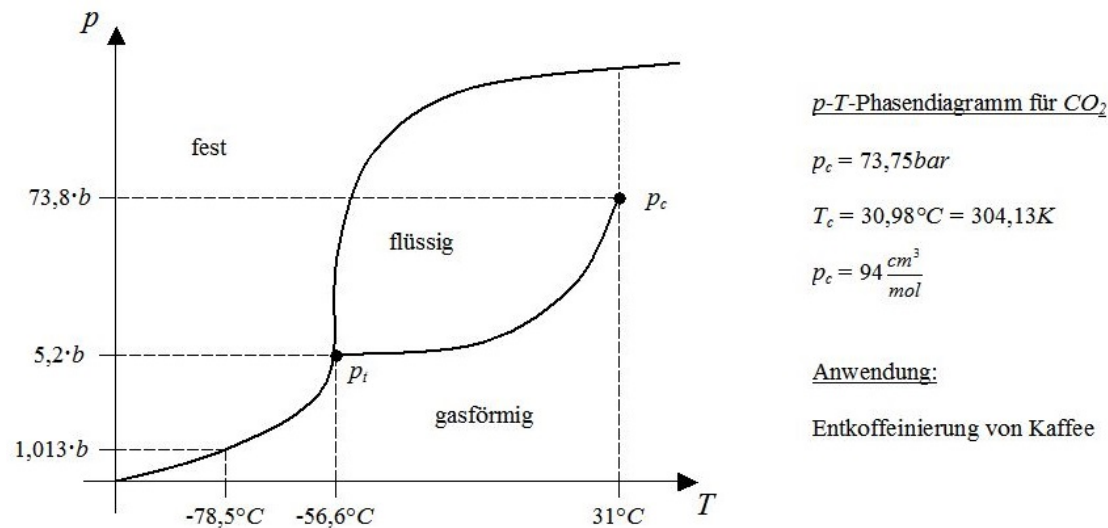


Abbildung 2.9. Phasendiagramm von Kohlendioxid mit den drei Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig in Abhängigkeit des Drucks p und der Temperatur T .

Die Einführung von reduzierten (dimensionslosen) Größen

$$\tilde{v} = \frac{V}{V_{m,c}} \quad , \quad \tilde{p} = \frac{p}{p_c} \quad , \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_c} \quad (2.64)$$

liefert die universelle Zustandsgleichung

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right) \cdot \left(\tilde{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tilde{T} \quad . \quad (2.65)$$

Für die stoffabhängigen Konstanten a und b ergibt sich

$$a = \left(\frac{27 \cdot (R \cdot T_c)^2}{64 \cdot p_c}\right) \quad , \quad b = \frac{R \cdot T_c}{8 \cdot p_c} \quad . \quad (2.66)$$

Abbildung 2.9 zeigt schließlich das Phasendiagramm für Kohlendioxid. Neben den drei Bereichen, in den Kohlendioxid jeweils fest, flüssig bzw. gasförmig ist, sind die beiden ausgezeichneten Punkte - der Tripelpunkt und der kritische Punkt – dargestellt. Unter Normalbedingungen bei einem Druck von 1,013 bar tritt Kohlendioxid nur fest oder gasförmig auf. Die zugehörigen Änderungen des Aggregatzustands sind Sublimieren (Übergang fest zu gasförmig) bzw. Kondensieren/Resublimieren (Übergang gasförmig zu fest) genannt (siehe Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1. Phasenübergänge zwischen unterschiedlichen Aggregatzuständen. Vertikal ist der Ausgangszustand, horizontal der Endzustand angegeben.

Ausgangszustand ↓	Endzustand		
	fest	flüssig	gasförmig
fest		Schmelzen	Sublimieren
flüssig	Erstarren		Verdampfen Sieden Verdunsten
gasförmig	Kondensieren Resublimieren	Kondensieren	

2.12 Thermodynamische Systeme

Als thermodynamisches System wird ein begrenzter Raum verstanden, für den eine Energiebilanz (bei geschlossenen Systemen) oder eine Stoffbilanz (bei offenen Systemen) aufgestellt werden kann. Bei einem geschlossenen System ist der Raum durch Wände begrenzt und es gibt keinen Austausch von Teilchen mit der Umgebung. Die Anzahl der Teilchen bleibt konstant, es kann allerdings Austausch von Wärmeenergie Q mit der Umgebung oder Verrichten von Arbeit W durch das System bzw. am System geben. In offenen Systemen gibt es darüber hinaus noch einen Austausch von Teilchen mit der Umgebung über einen Massenstrom $\dot{m}$.

Tabelle 2.2. Übersicht zu den acht unterschiedlichen thermodynamischen Systemen. Die einzelnen Systeme sind in Abb. 2.10 dargestellt.

System	Materie	Wärme	Arbeit	Systemart
①	geschlossen	geschlossen	geschlossen	isoliertes System
②	geschlossen	offen	geschlossen	geschlossenes System
③	geschlossen	offen	offen	
④	geschlossen	geschlossen	offen	adiabatisches System
⑤	offen	geschlossen	geschlossen	
⑥	offen	offen	geschlossen	
⑦	offen	geschlossen	offen	offenes System
⑧	offen	offen	offen	

Die Klassifizierung der thermodynamischen Systeme erfolgt über den Austausch von Teilchen bzw. Materie, Wärme und Arbeit. Jeder der drei Parameter kann jeweils den Zustand „offen“ oder „geschlossen“ annehmen, sodass sich daraus acht unterschiedliche Systeme ergeben. In Abbildung 2.10 ist eine Übersicht zu den acht Systemen dargestellt, in Tabelle 2.2 sind die Systeme gegenübergestellt.

System ① ist vollständig geschlossen, es gibt keinen Austausch von Teilchen mit der Umgebung und es kann keine Arbeit an dem System geleistet werden. Des Weiteren ist das System isoliert (dargestellt durch den schraffierten Rahmen), sodass kein Wärmeaustausch

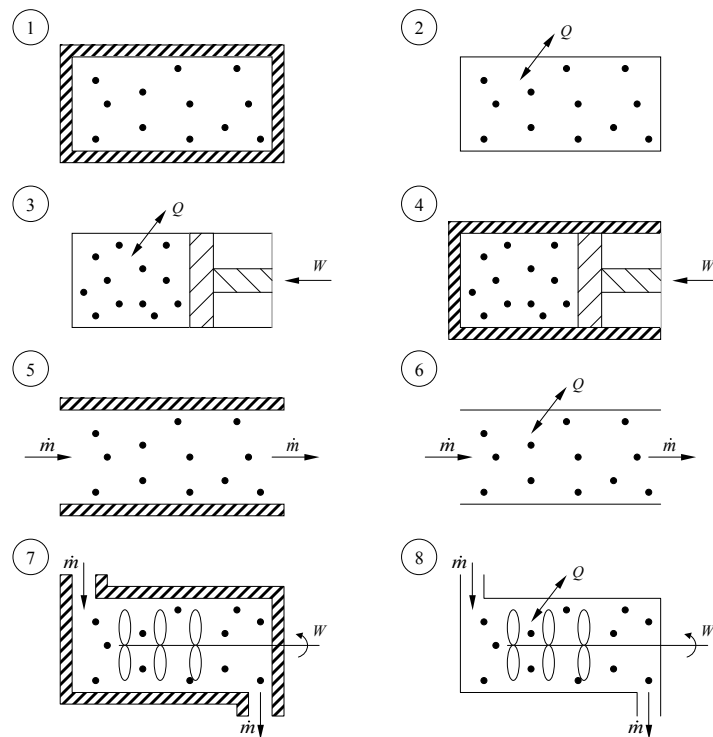


Abbildung 2.10. Die thermodynamischen Systeme lassen sich anhand des Austausches von Teilchen, Wärme Q und Arbeit W klassifizieren, sodass sich insgesamt acht verschiedene Arten von Systemen ergeben. Die Klassifizierung ist in Tabelle 2.2 dargestellt.

mit der Umgebung erfolgt, unabhängig von der Temperatur des Systems sowie der Temperatur der Umgebung. Bei System ② ist ein Wärmeaustausch möglich, d. h. bei einem Temperaturunterschied zwischen System und Umgebung wird Wärme übertragen,

sodass sich die Temperatur des Systems solange verändert, bis die Systemtemperatur der Umgebungstemperatur entspricht. Das Leisten von Arbeit sowie ein Teilchenaustausch sind nicht möglich. System ③ ist ein Kolbenzylinder, bei dem durch Bewegung des Kolbens Arbeit geleistet werden kann. Darüber hinaus ist ein Wärmeaustausch über den Zylinder möglich. Die Teilchen, die in dem System eingeschlossen sind, können jedoch nicht ausgetauscht werden. Schließlich ist bei System ④ erneut ein geschlossener Kolbenzylinder dargestellt, bei dem nur Arbeit geleistet werden kann, ein Wärmeaustausch wird durch die Isolierung des Zylinders verhindert. Dieses System wird auch adiabatisches System genannt, da durch die Bewegung des Kolben zwar Arbeit auf das eingeschlossene Gas übertragen wird, ein Wärmeaustausch allerdings nicht zugelassen ist.

Bei dem zweiten Teil der Systeme, der in der Übersicht dargestellt wird, ist der Austausch von Teilchen möglich, d. h. die Systeme sind offen. System ⑤ ist ein offenes System, bei dem weder Wärme ausgetauscht noch Arbeit geleistet wird, da die Rohrleitung isoliert ist und keine Möglichkeit zum Übertrag der Teilchenbewegung zum Leisten von Arbeit besteht. Die Bewegung der Teilchen wird über den Massenstrom $\dot{m}$ wiedergegeben. Die Zahl der Teilchen, die in das Rohrstück eindringt, ist identisch zur Zahl der Teilchen, die aus dem Rohrstück austritt (Massenerhaltung). Bei System ⑥ wurde die Isolierung des Rohrstücks entfernt, sodass neben dem Strom von Teilchen ein Austausch von Wärmeenergie möglich ist; Arbeit kann das System weiterhin nicht leisten. System ⑦ ist thermisch isoliert, sodass keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht werden kann. Jedoch führt der Massenstrom an Teilchen dazu, dass die Turbinenschaufeln angetrieben werden und damit Arbeit geleistet wird. Schließlich ist System ⑧ ein vollständig offenes System, bei dem der Austausch von Teilchen und Wärme möglich ist sowie Arbeit geleistet werden kann.

Das Verhalten eines einzelnen Teilchens spielt für das Gesamtsystem keine Rolle, da sich die Einzeleigenschaften der Teilchen bei der makroskopischen Betrachtung des Systems überlagern.

2.13 Volumenausdehnungsarbeit

Um die Arbeit zu berechnen, die in einem geschlossenen System für die Kompression eines idealen Gases bzw. die bei der Expansion des Gases frei wird (siehe Abb. 2.11), wird das Integral der ausgeübten Kraft $\mathbf{F}(\mathbf{s})$ über den vom Stempel zurückgelegten Weg $\mathbf{s}$ ermittelt

$$W = - \int_{s_0}^{s_1} \mathbf{F}(\mathbf{s}) \cdot d\mathbf{s} \quad . \quad (2.67)$$

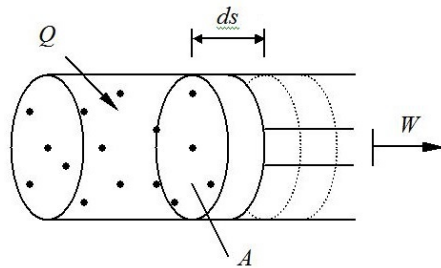


Abbildung 2.11. Berechnung der Ausdehnungsarbeit W .

Das Minuszeichen in der Definition ist notwendig, um die Änderung der Energie aus Sicht des Systems zu berücksichtigen. Wird das Gas komprimiert, so nimmt das System Energie auf (die Arbeit W ist positiv). Bei einer Expansion des Gases wird Energie vom System abgegeben (die Arbeit W ist negativ).

Angenommen wird, dass sich der Druck p des Gases nicht ändert, sodass $\mathbf{F} = \text{konst.}$ und $\mathbf{F} \parallel \mathbf{s}$. Damit folgt

$$W = - \int_{s_1}^{s_2} F ds \quad . \quad (2.68)$$

Damit ergibt sich mit der Kraft $F = A \cdot p$

$$W = - \int_{s1}^{s2} A \cdot p \, ds = A \int_{s1}^{s2} p \, ds \quad (2.69)$$

mit dem Volumenelement $dV = A \, ds$ folgt

$$W = -A \int_{V1}^{V2} p \cdot \frac{1}{A} \, dV = - \int_{V1}^{V2} p \, dV = -p \cdot (V_2 - V_1) = -p \cdot \Delta V \quad . \quad (2.70)$$

Die Arbeit W , die bei der Kompression eines idealen Gases bei konstantem Druck p geleistet werden muss, ist damit der Druck p multipliziert mit der Volumenänderung ΔV . Zu beachten ist das Minuszeichen, da bei einer Verkleinerung des Volumens (also $\Delta V < 0$) die Arbeit W positiv und bei einer Vergrößerung des Volumens die Arbeit W negativ ist.

Aus Gleichung (2.70) lässt sich die allgemeine Definition zur Bestimmung der Volumenänderungsarbeit W_V

$$W_V = - \int p \, dV \quad (2.71)$$

$$\delta W_V = -p \, dV \quad \text{differenzielle Darstellung.} \quad (2.72)$$

2.14 Wärmekapazität

Die **spezifische Wärmekapazität** c gibt an, welche Wärmemenge Q benötigt wird, um einen Stoff der Masse m um eine Temperatur ΔT zu erwärmen. Aus dem Experiment ergeben sich folgende Beobachtungen

- Die Wärmemenge Q wächst proportional zur Temperaturänderung: $Q \propto \Delta T$.
- Die Wärmemenge Q wächst proportional zur Masse m des Stoffs: $Q \propto \Delta m$.

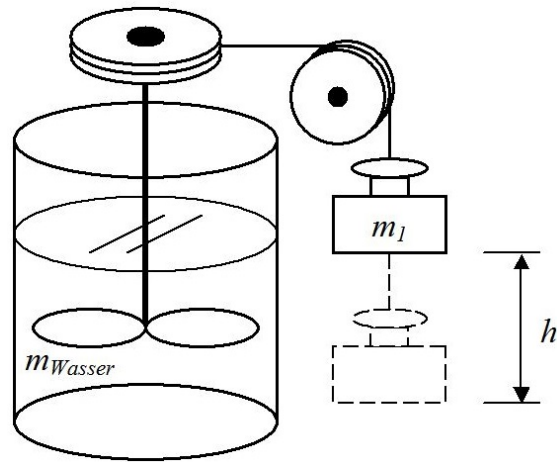


Abbildung 2.12. Versuch nach Joule zur Bestimmung des Wärmeinhalts Q .

Damit folgt für die Wärmemenge Q mit der spezifischen Wärmekapazität c als Proportionalitätskonstanten

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad . \quad (2.73)$$

Aus dem Versuch nach Joule (Abb. 2.12) lässt sich über die Energieerhaltung die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes bestimmen. Hierzu ist eine Masse m_1 über Rollen mit einem Rührstab verbunden, der sich in einem Wasserbassin befindet. Die Masse des Wassers betrage m_{Wasser} . Die Masse m_1 fällt nun durch die Erdbeschleunigung g um die Strecke h in die Tiefe, sodass (ohne Berücksichtigung von Verlusten) diese Energie über den Rührstab als Wärmeenergie an das Wasser abgegeben wird – das Wasser erwärmt

sich um die Temperatur ΔT durch die Reibung des Rührstabs mit den Wassermolekülen.

$$E_{\text{pot}} = m_1 \cdot g \cdot h \stackrel{!}{=} Q = m_{\text{Wasser}} \cdot c \cdot \Delta T \quad (2.74)$$

$$\Rightarrow \Delta T = \frac{m_1 \cdot g \cdot h}{m_{\text{Wasser}} \cdot c} \quad (2.75)$$

Aus dem Versuchsaufbau lässt sich die spezifische Wärmekapazität des Wassers bestimmen. Diese ergibt sich zu $c = 4,184 \text{ kJ/kg/K}$. Daraus lässt sich auch die Energieeinheit der Kalorie mit folgender Definition ableiten:

1 Kalorie ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um 1 g luftfreies Wasser bei einem konstanten Druck von 1,013 bar von $14,5^\circ\text{C}$ auf $15,5^\circ\text{C}$ zu erwärmen.

Die Einheit der spezifischen Wärmekapazität c ergibt sich nach Gleichung (2.73) zu $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$. Aus dem Produkt der spezifischen Wärmekapazität c und der Masse m lässt sich die Wärmekapazität C eines Stoffes mit

$$C = c \cdot m \quad (2.76)$$

ableiten. Unter Berücksichtigung der Molzahl n ergibt sich mit hieraus die molare Wärmekapazität C_M

$$C_M = \frac{C}{n} \Leftrightarrow C = C_M \cdot n \quad (2.77)$$

Hieraus ergibt sich auch die Molmasse M

$$C_M = \frac{c \cdot m}{n} = c \cdot M \Leftrightarrow M = \frac{C_M}{c} \quad (2.78)$$

3 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

In einem abgeschlossenen System bleibt die enthaltene Gesamtenergie konstant. Die in einem System enthaltene innere Energie U eines idealen Gases kann nur verändert werden, wenn dem System von außen Wärme Q zugeführt bzw. entzogen wird oder das System Arbeit W leistet

$$dU = \delta Q + \delta W \quad . \quad (3.1)$$

Die beiden unterschiedlichen Differentiale d und δ in Gleichung (3.1) haben folgende Bedeutung, die aus Abbildung 3.1 deutlich wird.

Die innere Energie U beschreibt den Zustand eines idealen Gases und wird damit als Zustandsgröße bezeichnet, die durch die Zustandsgrößen Druck p , Volumen V und Temperatur T eindeutig festgelegt wird. Um einen beliebigen Zustand der inneren Energie zu erreichen, ist es unabhängig, wie dieser Zustand erreicht wurde. Der Zustand ① des Systems besitzt die innere Energie U_1 mit p_1 , V_1 , T_1 . Durch Zuführen von Arbeit W und Wärme Q wird über den oberen Pfad der Zustand ② mit der inneren Energie U_2 und p_2 , V_2 , T_2 erreicht. Der Ausgangszustand ① wird über den unteren Pfad durch Abfuhr von Wärme und Arbeit erreicht. Obwohl das System von ① $\rightarrow$ ② und wieder von ② $\rightarrow$ ① den Ursprungszustand erreicht hat, haben sich die physikalischen Eigenschaften von Zustand ① durch die Änderungen der Zustandsgrößen p , V und T nicht geändert. Die innere Energie U ist damit eine Zustandsgröße. Wärme und Arbeit beschreiben jedoch keinen Zustand eines Systems, sondern geben die Wechselwirkung des Systems mit der Umgebung wieder. Beide Größen W und Q haben einen direkten Einfluss auf den Pfad, auf dem das System sich ändert, um von einem Ausgangs- zu einem Endzustand zu kommen. Daher sind bei Arbeit und Wärme keine Zustandsgrößen. Das δ hat mathematisch die Bedeutung eines unvollständigen Differentials.

(Infinitesimale) Änderungen von Zustandsgrößen werden mit einem d dargestellt. Dahingegen sind die beiden Größen Wärme Q und Arbeit W keine Zustandsgrößen, da es bei beiden Größen darauf ankommt, auf welche Weise bei dem System der Wärmehalt verändert bzw. Arbeit geleistet wurden. Die Änderung von Größen, die keine Zustandsgrößen

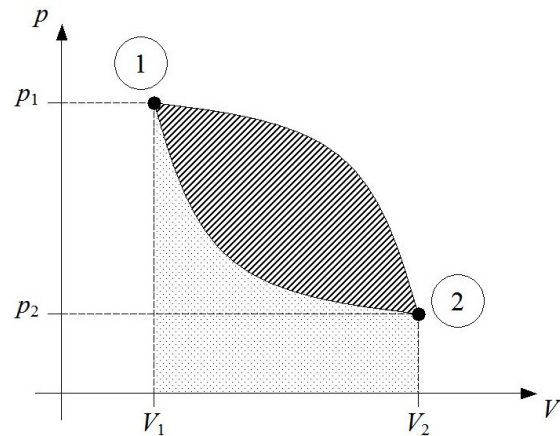


Abbildung 3.1. Pfade im p - V -Diagramm zur Bestimmung der Änderung der inneren Energie U .

sind, werden mit δ gekennzeichnet.

Die innere Energie U lässt sich damit als Funktion des Volumens V und der Temperatur T darstellen, da der Zustand eines Systems mit einem idealen Gas hierüber eindeutig beschrieben werden kann

$$U = U(V, T) \quad . \quad (3.2)$$

Gleichung (3.2) wird auch als kalorische Zustandsgleichung bezeichnet. Das totale Differential dieser Gleichung lautet

$$dU = \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T}_{\delta W} dV + \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V}_{\delta Q} dT \quad . \quad (3.3)$$

Wie in Unterkapitel 2.13 zur Volumenausdehnungsarbeit und in 2.14 zur Wärmekapazität gezeigt, hängt die Volumenarbeit δW mit der Volumenänderung dV und die Wärme-

änderung δQ mit der Temperaturänderung dT zusammen. Daraus lässt sich ableiten, dass die partielle Ableitung der inneren Energie U nach V bei konstanter Temperatur T der Volumenänderungsarbeit δW und dass die partielle Ableitung von U nach T bei konstantem Volumen V der Wärmeänderung δQ zugeordnet werden kann.

3.1 Anwendung des 1. Hauptsatzes auf ideale Gase

Im Folgenden wird der erste Hauptsatz auf Zustandsänderungen bei idealen Gasen in geschlossenen Systemen angewendet. Dabei werden fünf verschiedene Zustandsänderungen unterschieden:

1. Isochore Zustandsänderung: Das Volumen V bleibt konstant.
2. Isobare Zustandsänderung: Der Druck p bleibt konstant.
3. Isotherme Zustandsänderung: Die Temperatur T bleibt konstant.
4. Adiabatische Zustandsänderung: Es erfolgt kein Wärmeaustausch Q mit der Umgebung.
5. Polytrope Zustandsänderung: Während der Zustandsänderung bleibt das Produkt $p \cdot V^n$ mit dem Polytropenexponenten n konstant. Die Zustandsgrößen p , V und T sind variabel.

Die Änderung des Zustands eines abgeschlossenen Systems (d. h. ohne Austausch von Teilchen, Molzahl n konstant) lässt sich im p - V -Diagramm darstellen.

3.2 Zustandsänderungen bei geschlossenen Systemen

3.2.1 Isochore Zustandsänderung

Bei einer isochoren Zustandsänderung bleibt während des Prozesses das Volumen des idealen Gases konstant, also

$$V = \text{konst.} \quad \Leftrightarrow \quad dV = 0 \quad . \quad (3.4)$$

Aus der idealen Gasgleichung (2.5) folgt damit

$$\frac{p}{T} = \frac{n \cdot R}{V} = \text{konst.} \quad (3.5)$$

Der Verlauf der Zustandsänderung ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Während der Druckerhöhung des Gases von p_1 zu p_2 bleibt das Volumen konstant; die Temperatur T sich jedoch entsprechend der Druckerhöhung vergrößert.

Aus dem ersten Hauptsatz (3.1) ergibt sich für die Änderung der inneren Energie bei der isochoren Zustandsänderung

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - \underbrace{p dV}_{=0} = \delta Q = m \cdot c_V \cdot dT \quad . \quad (3.6)$$

Da die Volumenänderung dV null ist, ist auch die Volumenänderungsarbeit W null. Dies zeigt sich daran, dass die Fläche unter dem Pfad der Zustandsänderung von ① nach ② null ist. Die Änderung der inneren Energie ergibt sich daher aus der Temperaturänderung. Der Index V bei der spezifischen Wärmekapazität c_V deutet an, dass es sich um die spezifische Wärmekapazität des idealen Gases bei konstantem Volumen handelt. Im folgenden Abschnitt wird eine weitere spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck abgeleitet. Die Wärmekapazität C_V lautet dementsprechend

$$C_V = m \cdot c_V \quad . \quad (3.7)$$

Aus der kalorischen Zustandsgleichung $U = U(V, T)$ mit der inneren Energie U als

Funktion von V und T ergibt sich damit für die Wärmekapazität

$$dU = \delta Q = C_V \cdot dT \quad (3.8)$$

$$dU = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T}_{=0} dV + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V}_{C_V} dT \quad (3.9)$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{\delta Q}{dT} \quad . \quad (3.10)$$

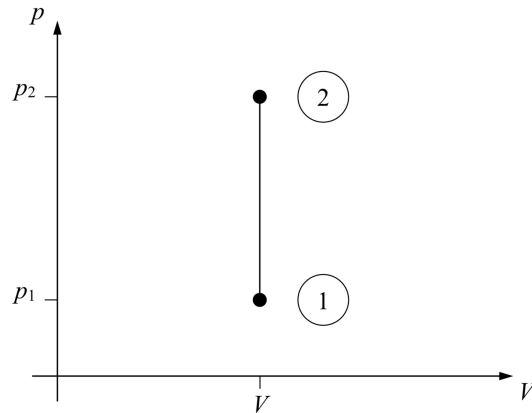


Abbildung 3.2. p - V -Diagramm zur isochoren Zustandsänderung mit konstantem Volumen V .

3.2.2 Isobare Zustandsänderung

Bei einer isobaren Zustandsänderung bleibt während des Prozesses der Druck p konstant (siehe Abb. 3.3), also

$$p = \text{konst.} \quad \Leftrightarrow \quad dp = 0 \quad . \quad (3.11)$$

Entsprechend der idealen Gasgleichung (2.5) ergibt sich für das Verhältnis von Volumen und Temperatur

$$\frac{V}{T} = \frac{n \cdot R}{p} = \text{konst.} \quad (3.12)$$

Wird die Temperatur beispielsweise während der isobaren Zustandsänderung von 100 K auf 200 K verdoppelt, so dehnt sich das ideale Gas aus und das Volumen V verdoppelt sich von 1 m^3 auf 2 m^3 .

Für die Volumenänderungsarbeit W gilt

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p(V_2 - V_1) = p(V_1 - V_2) \quad . \quad (3.13)$$

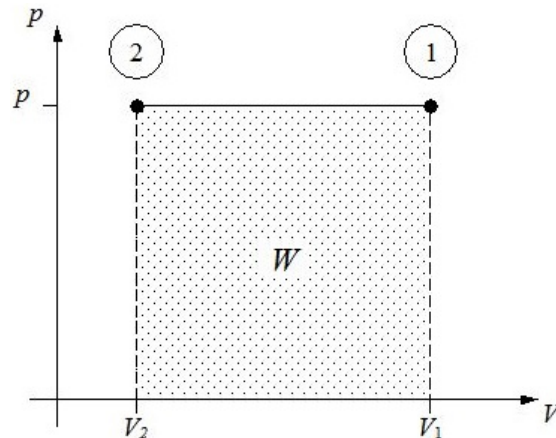


Abbildung 3.3. p - V -Diagramm zur isobaren Zustandsänderung mit konstantem Druck p .

Die Volumenänderungsarbeit ist das Produkt aus dem konstanten Druck p und der Volumenänderung ΔV . Wird das ideale Gas komprimiert ($V_2 < V_1$), dann ist die Volu-

menänderungsarbeit positiv ($W > 0$); am System wird Arbeit geleistet und es nimmt Energie auf. Umgekehrt wird bei der Expansion des Gases ($V_2 > V_1$) dem System Energie entzogen (siehe Abb. 3.3) und es wird Arbeit geleistet ($W < 0$).

Für die Änderung der inneren Energie U ergibt sich aus dem ersten Hauptsatz (3.1)

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (3.14)$$

$$\text{mit} \quad (3.15)$$

$$dU = n \cdot C_{M,V} \cdot dT \quad , \quad (3.16)$$

$$\delta Q = n \cdot C_{M,p} \cdot dT = m \cdot c_p \cdot dT \quad , \quad (3.17)$$

$$\delta W = -p \cdot dV \quad . \quad (3.18)$$

mit den molaren Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen $C_{M,V}$ und konstantem Druck $C_{M,p}$. Die Änderung der inneren Energie dU ist die Summe aus der Änderung der Wärmemenge δQ bei konstantem Druck und der geleisteten Volumenänderungsarbeit δW . Die Wärmemengenänderung ist das Produkt der Wärmekapazität bei konstantem Druck C_P und der Temperaturänderung dT . Daraus folgt

$$n \cdot C_{M,V} \cdot dT \stackrel{!}{=} n \cdot C_{M,p} \cdot dT - p \cdot dV \quad (3.19)$$

$$\text{mit } V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} \Rightarrow dV = \frac{n \cdot R}{p} \cdot dT \quad (3.20)$$

$$\Rightarrow n \cdot C_{M,V} \cdot dT = n \cdot C_{M,p} \cdot dT - p \cdot \frac{nR}{p} \cdot dT \quad (3.21)$$

$$\Rightarrow C_{M,V} = C_{M,p} - R \Leftrightarrow C_{M,p} - C_{M,V} = R \quad . \quad (3.22)$$

Die molaren Wärmekapazitäten $C_{M,p}$ und $C_{M,V}$ unterscheiden sich um die ideale Gas-konstante R .

3.2.3 Isotherme Zustandsänderung

Bei einer isothermen Zustandsänderung bleibt während des Prozesses die Temperatur T konstant, also

$$T = \text{konst.} \quad \Leftrightarrow \quad dT = 0 \quad . \quad (3.23)$$

Aus der idealen Gasgleichung (2.5) folgt damit für das Verhältnis von Druck p und Volumen V , dass

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \text{konst.} \quad (3.24)$$

Der Pfad der isothermen Zustandsänderung (siehe Abb. 3.4) verläuft als Hyperbel.

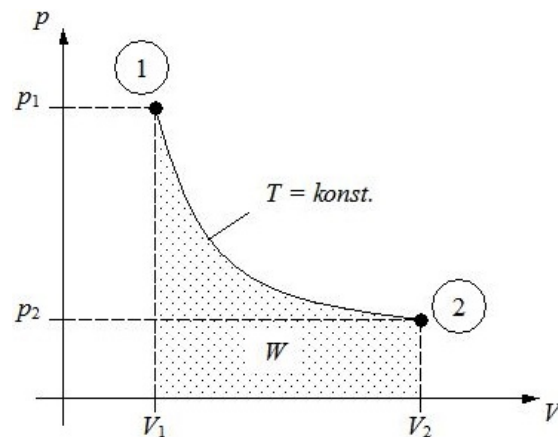


Abbildung 3.4. p - V -Diagramm zur isothermen Zustandsänderung mit konstanter Temperatur T .

Der Überstromversuch von Gay-Lussac (Abb. 3.5) zeigt, wie sich die Zustandsgrößen während der isothermen Zustandsänderung verändern. Ein ideales Gas bei der Temperatur T befindet sich in der linken Kammer, in der rechten Kammer ist kein Gas. Wird das

Verbindungsventil zwischen den Kammern geöffnet, so strömt das Gas in die rechte Kammer, bis sich der Druck p im gesamten System ausgeglichen hat. Während des Versuchs ändert sich die Temperatur T nicht; zudem erfolgt kein Wärmeaustausch Q mit der Umgebung und es wird keine Arbeit W geleistet; das Gas breitet sich lediglich durch den Gasdruck aus.

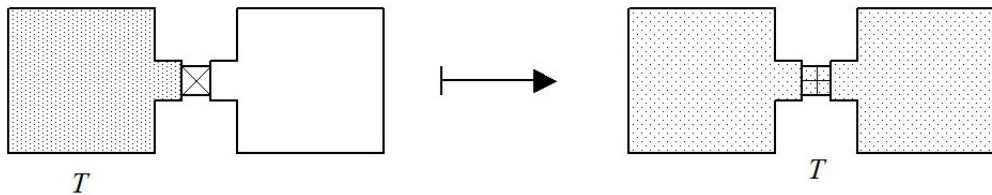


Abbildung 3.5. Überstromversuch von Gay-Lussac. Die Temperatur T bleibt nach dem Öffnen des Ventils konstant, während das Gas von der linken in die rechte Kammer strömt.

Aus dem ersten Hauptsatz (3.1) folgt

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (3.25)$$

$$\delta Q = 0 \quad \text{Es wird keine Wärme übertragen.} \quad (3.26)$$

$$\delta W = 0 \quad \text{Es wird keine Arbeit geleistet.} \quad (3.27)$$

$$\Rightarrow dU = 0 \quad (3.28)$$

$$\Rightarrow dU = 0 = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V}_{=0} dT \quad (3.29)$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = 0 \quad . \quad (3.30)$$

Die innere Energie U eines idealen Gases ist nur von der Temperatur und nicht vom Volumen abhängig. In Gleichung (3.29) muss, damit die Gleichung erfüllt ist, der erste Summand null sein. Der zweite Summand ist wegen $dT = 0$ bereits null. Da bei idealen

Gasen keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen herrschen, spielt das Volumen keine Rolle bei der Bestimmung der inneren Energie U . Lediglich die Temperatur T bestimmt die innere Energie. Bei realen Gasen (siehe Unterkapitel 2.11 zum van-der-Waals-Gas) ist die innere Energie eine Funktion des Volumens und der Temperatur, da sich bei Expansion das Gas abkühlt (Joule-Thomson-Effekt).

Schließlich wird bei isothermen Vorgängen die zugeführte Wärme Q vollständig in Arbeit W bzw. die zugeführte Arbeit vollständig in Wärme umgewandelt

$$0 = dU = \delta Q + \delta W \quad (3.31)$$

$$\Rightarrow Q = -W \quad . \quad (3.32)$$

Die Volumenänderungsarbeit W bei einer isothermen Zustandsänderung lautet

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (3.33)$$

$$\text{mit } p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \text{ folgt} \quad (3.34)$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} dV \quad (3.35)$$

$$W = -n \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad . \quad (3.36)$$

Damit ist die zu- bzw. abgeführte Wärme

$$Q = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad . \quad (3.37)$$

Schließlich lässt sich mit

$$p_1 \cdot V_1 = n \cdot R \cdot T = \text{konst.} = p_2 \cdot V_2 \quad (3.38)$$

$$\Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (3.39)$$

die Volumenänderungsarbeit bzw. die Wärme auch über das Druckverhältnis darstellen als

$$W = -Q = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \quad . \quad (3.40)$$

3.2.4 Adiabatische/isentrope Zustandsänderung

Bei der adiabatischen bzw. isentropen Zustandsänderung erfolgt kein Austausch des abgeschlossenen System von Wärme mit der Umgebung

$$Q = \text{konst.} \quad \Leftrightarrow \quad \delta Q = 0 \quad . \quad (3.41)$$

Adiabatische Prozesse laufen in der Regel sehr schnell ab, sodass es wegen der Trägheit des Systems zu keinem Wärmeaustausch kommt. In Abbildung 3.6 ist der Pfad einer adiabatischen Zustandsänderung dargestellt. Zum Vergleich ist der Verlauf der isothermen Zustandsänderung mit der zugehörigen Hyperbel zu erkennen, die flacher als die Adiabate fällt.

Aus dem ersten Hauptsatz nach Gleichung (3.1) folgt

$$dU = \underbrace{\delta Q}_{=0} + \delta W = \delta W \quad (3.42)$$

$$\Rightarrow n \cdot C_{M,V} dT = -p dV \quad (3.43)$$

$$\Rightarrow n \cdot C_{M,V} dT = -\frac{nRT}{V} dV \quad (3.44)$$

$$\Rightarrow C_{M,V} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} = -(C_{M,p} - C_{M,V}) \frac{dV}{V} \quad . \quad (3.45)$$

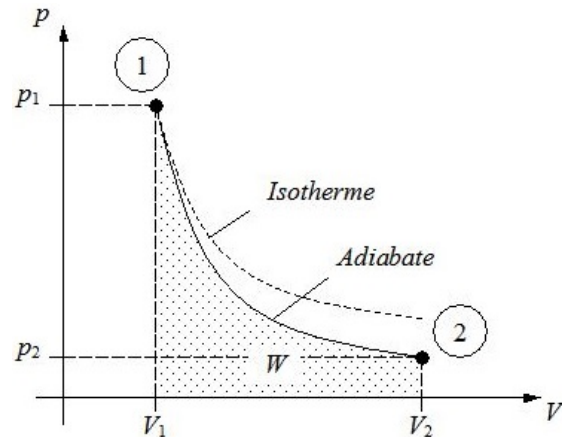


Abbildung 3.6. p - V -Diagramm zur adiabatischen bzw. isentropen Zustandsänderung, bei der es zu keinem Wärmeaustausch ($\delta Q = 0$) kommt.

Durch die Einführung des Adiabatenexponenten (oder auch Isentropenexponenten) als Verhältnis der Wärmekapazität bei konstantem Druck zur Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$\kappa = \frac{C_{M,p}}{C_{M,V}} = \frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_V} \quad (3.46)$$

folgt

$$\frac{dT}{T} = - \left(\frac{C_{M,p}}{C_{M,V}} - 1 \right) \frac{dV}{V} = -(\kappa - 1) \frac{dV}{V} \quad . \quad (3.47)$$

Integration der Gleichung von Zustand ① zu Zustand ② führt zu

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -(\kappa - 1) \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (3.48)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -(\kappa - 1) \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.49)$$

$$\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{(\kappa-1)} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{(\kappa-1)} \quad (3.50)$$

$$\Rightarrow T_1 \cdot V_1^{(\kappa-1)} = T_2 \cdot V_2^{(\kappa-1)} \quad (3.51)$$

$$\Rightarrow T \cdot V^{(\kappa-1)} = \text{konst.} \quad (3.52)$$

Mit der idealen Gasgleichung (2.5) folgt die Poisson-Gleichung für adiabatische Zustandsänderungen in drei unterschiedlichen Darstellungsformen

$$p \cdot V^\kappa = \text{konst.}, \quad (3.53)$$

$$\Rightarrow T^\kappa \cdot p^{(1-\kappa)} = \text{konst.}, \quad (3.54)$$

$$\Rightarrow T \cdot V^{(\kappa-1)} = \text{konst.} \quad (3.55)$$

Die Volumenänderungsarbeit W bei adiabatischen Zustandsänderungen beträgt unter Verwendung des ersten Hauptsatzes (3.1)

$$dU = \underbrace{\delta Q}_{=0} + \delta W \quad (3.56)$$

$$U = C_V \cdot \Delta T \quad (3.57)$$

$$\Rightarrow W = C_V \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot C_{M,V} \cdot \Delta T \quad (3.58)$$

Damit hängt die Volumenänderungsarbeit W bei einer adiabatischen Zustandsänderung lediglich von der Wärmekapazität C_V sowie der Temperaturdifferenz ΔT ab. Dargestellt ist die Volumenänderungsarbeit durch die Fläche unter der Adiabate in Abb. 3.6.

3.2.5 Polytrope Zustandsänderung

Bei einer polytropen Zustandsänderung hängen in Analogie zur Poisson-Gleichung (3.53) der Druck p und das Volumen V über folgende Beziehung zusammen

$$p \cdot V^n = \text{konst.} \quad (3.59)$$

Dabei bezeichnet n den Polytropenexponenten, nicht die Molzahl. Für typische technische Prozesse kann der Polytropenexponent als konstant angenommen werden. Die Gleichungen für adiabatische Zustandsänderungen lassen sich weitestgehend auf polytrope Zustandsänderungen übertragen, indem der Adiabatenexponent κ durch den Polytropenexponenten n ersetzt wird. Aus der idealen Gasgleichung (2.5) folgen damit die Beziehungen

$$p \cdot V^n = \text{konst.}, \quad (3.60)$$

$$\Rightarrow T^n \cdot p^{(1-n)} = \text{konst.}, \quad (3.61)$$

$$\Rightarrow T \cdot V^{(n-1)} = \text{konst.} \quad (3.62)$$

Für den Zusammenhang zwischen Druck p und Volumen V der verschiedenen Zustandsänderungen nach Abb. 3.7 gilt

Isobare:	$n = 0$	$p \cdot V^0 = p = \text{konst.}$
Isotherme:	$n = 1$	$p \cdot V^1 = p \cdot V = \text{konst.}$
Polytrope:	n	$p \cdot V^n = \text{konst.}$
Adiabate:	$n = \kappa$	$p \cdot V^\kappa = \text{konst.}$
Isochore:	$n \rightarrow \infty$	$p \cdot V^{\rightarrow \infty} = \text{konst.} \Rightarrow V = \text{konst.}$

Der Verlauf der Polytrope hängt vom Polytropenexponenten n ab, ob die Polytrope steiler als die Adiabate ($n > \kappa$), zwischen Adiabate und Isotherme ($\kappa > n > 1$) oder flacher als die Isotherme ($1 > n$) verläuft. In der Regel sind isotherme und isentrope Zustandsänderungen bei realen thermodynamischen Systemen nicht zu erreichen, da sich bei Prozessen die Temperatur ändert bzw. es trotz guter thermischer Isolierung zu einem

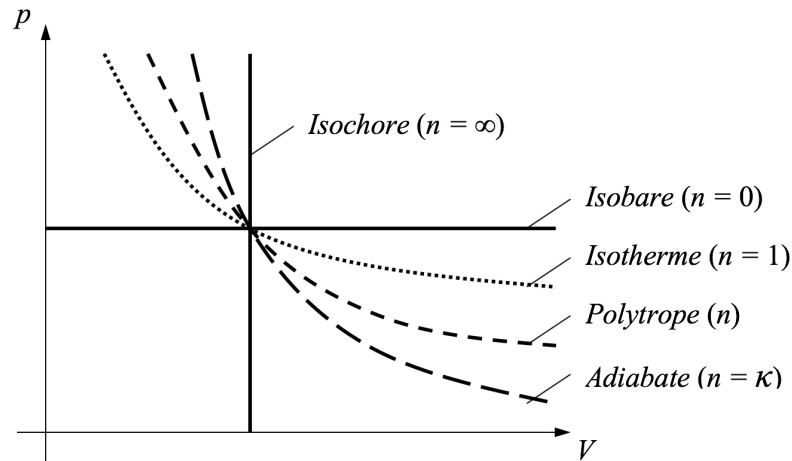


Abbildung 3.7. Vergleich der Pfade der fünf Zustandsänderungen im p - V -Diagramm.

Wärmeaustausch mit der Umgebung kommt. Dieses Verhalten spiegelt die polytrope Zustandsänderung wider, da der Polytropenkoeffizient n in diesen Fällen zwischen κ und 1 liegt.

Die Volumenänderungsarbeit W bei polytropen Zustandsänderungen beträgt unter Verwendung der polytropen Poisson-Gleichung $p_1 \cdot V_1^n = p \cdot V^n$ mit beliebigem $p_1 \leq p \leq p_2$

und $V_1 \leq V \leq V_2$ zwischen Zustand ① und ②

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV \quad (3.63)$$

$$\Rightarrow W = -p_1 \cdot V_1^n \cdot \int_{V_1}^{V_2} V^{-n} \, dV \quad (3.64)$$

$$\Rightarrow W = -p_1 \cdot V_1^n \cdot \left(\frac{-1}{n-1} \cdot V^{-(n-1)} \right) \Big|_{V_1}^{V_2} \quad (3.65)$$

$$\Rightarrow W = -p_1 \cdot V_1^n \cdot \left[\left(\frac{-1}{n-1} \cdot V_2^{-(n-1)} \right) - \left(\frac{-1}{n-1} \cdot V_1^{-(n-1)} \right) \right] \quad (3.66)$$

$$\Rightarrow W = \frac{p_1 \cdot V_1^n}{n-1} \cdot \left[\frac{1}{V_2^{n-1}} - \frac{1}{V_1^{n-1}} \right] = \frac{p_1 \cdot V_1^n}{n-1} \cdot \frac{V_1^{n-1} - V_2^{n-1}}{V_1^{n-1} \cdot V_2^{n-1}} \quad (3.67)$$

$$\Rightarrow W = \frac{p_1 \cdot V_1}{n-1} \cdot \frac{V_1^{n-1} - V_2^{n-1}}{V_2^{n-1}} = \frac{p_1 \cdot V_1}{n-1} \cdot \left(\frac{V_1^{n-1}}{V_2^{n-1}} - 1 \right) \quad (3.68)$$

Mit der idealen Gasgleichung im Zustand ① und der polytropen Poisson-Gleichung

$$p_1 \cdot V_1 = n \cdot R \cdot T_1 \quad , \quad (3.69)$$

$$\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{(n-1)} = \frac{T_2}{T_1} \quad (3.70)$$

folgt schließlich für die Volumenänderungsarbeit (mit der Molzahl $\tilde{n}$ zur Unterscheidung

vom Polytropenexponenten)

$$W = \frac{\tilde{n} \cdot R \cdot T_1}{n-1} \cdot \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) \quad (3.71)$$

$$\Rightarrow W = \frac{\tilde{n} \cdot R}{n-1} \cdot (T_2 - T_1) \quad (3.72)$$

$$\text{mit } \kappa = \frac{C_{M,p}}{C_{M,V}} \quad \text{und} \quad R = C_{M,p} - C_{M,V} = C_{M,V} \cdot (\kappa - 1)$$

$$\Rightarrow W = \tilde{n} \cdot \frac{C_{M,V} \cdot (\kappa - 1)}{n-1} \cdot (T_2 - T_1) \quad (3.73)$$

$$\Rightarrow W = C_V \cdot \frac{\kappa - 1}{n-1} \cdot (T_2 - T_1) \quad (3.74)$$

Damit hängt die Volumenänderungsarbeit W bei einer polytropen Zustandsänderung von der Wärmekapazität C_V , dem Polytropenexponenten n , dem Adiabatenexponenten κ sowie der Temperaturdifferenz ΔT ab. Geht der Polytropenexponent n in den Adiabatenexponenten κ über, also $n = \kappa$, so ergibt sich für die Volumenänderungsarbeit W die Darstellung bei adiabatischen Zustandsänderungen nach Gleichung (3.58).

Aus dem ersten Hauptsatz (3.1) lässt sich schließlich die Wärmemenge Q bestimmen, die bei einer polytropen Zustandsänderung mit der Umgebung ausgetauscht wird.

$$Q = -W + \Delta U \quad \text{mit} \quad \Delta U = C_V(T_2 - T_1) \quad (3.75)$$

$$\Rightarrow Q = -C_V \cdot \frac{\kappa - 1}{n-1} \cdot (T_2 - T_1) + C_V(T_2 - T_1) \quad (3.76)$$

$$\Rightarrow Q = C_V \cdot (T_2 - T_1) \cdot \left(1 - \frac{\kappa - 1}{n-1} \right) \quad (3.77)$$

$$\Rightarrow Q = C_V \cdot (T_2 - T_1) \cdot \frac{n-1-\kappa+1}{n-1} \quad (3.78)$$

$$\Rightarrow Q = C_V \cdot \frac{n-\kappa}{n-1} \cdot (T_2 - T_1) \quad (3.79)$$

Die Wärmemenge bei polytropen Zustandsänderungen hängt, wie die Volumenänderungs-

arbeit, insbesondere von der Temperaturdifferenz ab. Für $n \rightarrow \kappa$ geht die Wärmemenge Q gegen Null, da es sich dann um eine adiabatische Zustandsänderung mit $\delta Q = 0$ handelt

$$\lim_{n \rightarrow \kappa} Q = 0 \quad . \quad (3.80)$$

3.3 Enthalpie

Die Enthalpie H ist, wie die innere Energie U , eine Zustandsgröße und beschreibt den Wärmeinhalt eines thermodynamischen Systems als Summe aus der inneren Energie U und dem Produkt aus Druck p und Volumen V

$$H = U + p \cdot V \quad . \quad (3.81)$$

Aus dem totalen Differential der Enthalpie

$$dH = d(U + pV) = dU + p dV + V dp \quad (3.82)$$

zeigt sich, dass bei isobaren Zustandsänderungen (siehe 3.2.2) die Änderung der Enthalpie dH gleich der Wärmemengenänderung δQ ist

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p \cdot dV \quad (3.83)$$

$$\Rightarrow dU + p \cdot dV = \delta Q = dH \quad . \quad (3.84)$$

Ist die Zustandsänderung nicht isobar, dann erweitert sich die Enthalpieänderung dH im Allgemeinen zu

$$dH = \delta Q + V \cdot dp \quad . \quad (3.85)$$

Die Enthalpie lässt sich, analog zur inneren Energie $U(V, T)$, als Funktion vom Druck

und der Temperatur darstellen

$$H = H(p, T) \quad (3.86)$$

$$\Rightarrow dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T dp \quad (3.87)$$

Entsprechend der Herleitung der isochoren Wärmekapazität C_V nach Gleichung (3.10)

$$C_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_V \quad (3.88)$$

ergibt sich aus der Enthalpie für die isobare Wärmekapazität C_p durch Koeffizientenvergleich

$$\frac{dH}{dT} = \frac{\delta Q}{dT} = C_p = n \cdot C_{M,p} = m \cdot c_p \quad (3.89)$$

$$\Rightarrow C_p = \left. \frac{dH}{dT} \right|_V \quad (3.90)$$

Damit ergibt sich

$$H = n \cdot C_{M,p} \cdot T = C_p \cdot T \quad (3.91)$$

Da (in der Regel) Änderungen von Aggregatzuständen bei konstantem Druck p erfolgen, ist die Enthalpie H eine geeignete thermodynamische Größe, um den Wärmeumsatz bei der Änderung des Aggregatzustands zu beschreiben.

Aus dem Übertrömversuch von Gay-Lussac konnte gezeigt werden, dass die innere Energie U bei idealen Gasen lediglich eine Funktion der Temperatur ist $U = U(T)$. Mit der Definition der Enthalpie folgt analog, dass auch die Enthalpie bei idealen Gasen nur von der Temperatur, nicht aber vom Druck abhängt

$$H = U + p \cdot V = U(T) + nRT \quad (3.92)$$

$$\Rightarrow H = H(T) \quad (3.93)$$

3.4 Kalorische Zustandsgleichung idealer Gase

Die Wärmekapazität von idealen Gasen hängt in guter Näherung mit den energetischen Freiheitsgraden der Gasteilchen nach Unterkapitel 2.9 zusammen. Aus den Gleichungen für die innere Energie

$$U = n \cdot C_{M,V} \cdot T = C_V \cdot T \quad \text{und} \quad (3.94)$$

$$U = n \cdot \frac{f}{2} \cdot R \cdot T \quad (3.95)$$

folgt für die isochore, molare Wärmekapazität $C_{M,V}$ in Abhängigkeit der Freiheitsgrade f nach Gleichung (2.51)

$$C_{M,V} = \frac{f}{2} \cdot R \quad . \quad (3.96)$$

Aus dem Zusammenhang zwischen $C_{M,V}$ und $C_{M,p}$ mit $C_{M,p} - C_{M,V} = R$ folgt für die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck $C_{M,p}$

$$C_{M,p} = C_{M,V} + R = \frac{f}{2} \cdot R + R = \frac{f+2}{2} \cdot R \quad . \quad (3.97)$$

Der Adiabatenexponent κ bei idealen Gases wird damit zu

$$\kappa = \frac{C_{M,p}}{C_{M,V}} = \frac{f+2}{f} \quad . \quad (3.98)$$

Einatomige Moleküle (Edelgase) haben lediglich drei Translationsfreiheitsgrade, also ist

$f = 3$ Damit folgt für die molaren Wärmekapazitäten

$$C_{M,V} = \frac{3}{2} \cdot R \quad , \quad (3.99)$$

$$C_{M,p} = \frac{5}{2} \cdot R \quad , \quad (3.100)$$

$$\kappa = \frac{5}{3} \approx 1,667 \quad . \quad (3.101)$$

Ideale Gase, die aus zweiatomigen Molekülen (Sauerstoff, Stickstoff) bestehen, haben bei Raumtemperatur drei Translations- und zwei Rotationsfreiheitsgrade ($f = 5$). Die zwei Schwingungsfreiheitsgrade sind bei Raumtemperatur in der Regel noch „eingefroren“ und treten erst bei sehr hohen Temperaturen auf (also $f = 7$):

$$\text{Raumtemperatur: } C_{M,V} = \frac{5}{2} \cdot R \quad , \quad C_{M,p} = \frac{7}{2} \cdot R \quad , \quad \kappa = \frac{7}{5} = 1,4 \quad , \quad (3.102)$$

$$T \text{ sehr groß: } C_{M,V} = \frac{7}{2} \cdot R \quad , \quad C_{M,p} = \frac{9}{2} \cdot R \quad , \quad \kappa = \frac{9}{7} \approx 1,29 \quad , \quad (3.103)$$

$$T \text{ sehr klein: } C_{M,V} = \frac{3}{2} \cdot R \quad , \quad C_{M,p} = \frac{5}{2} \cdot R \quad , \quad \kappa = \frac{5}{3} \approx 1,667 \quad . \quad (3.104)$$

Je größer die Freiheitsgrade der Moleküle und je höher die Temperatur werden, desto kleiner wird der Adiabatenexponent κ . Zudem ist der Adiabatenexponent eine Funktion der Temperatur $\kappa = \kappa(T)$.

Der Zusammenhang in Gleichung (3.97) ergibt sich auch aus dem Zusammenhang zwischen der inneren Energie U und der Enthalpie H

$$H = U + p V \quad (3.105)$$

$$\Rightarrow n \cdot C_{M,p} \cdot T = n \cdot C_{M,V} \cdot T + n \cdot R \cdot T \quad (3.106)$$

$$\Rightarrow C_{M,p} = C_{M,V} + R \quad . \quad (3.107)$$

4 Offene Systeme

Offene Systeme nach der Darstellung in Unterkapitel 2.12 sind dadurch gekennzeichnet, dass es zu einem Austausch von Teilchen kommt. Daher muss bei der Formulierung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik für offene Systeme berücksichtigt werden, dass das bewegte Massenelement neben einer inneren Energie U zusätzlich kinetische und potenzielle Energiebeiträge liefert.

4.1 Technische Arbeit

Betrachtet wird im Folgenden ein offenes System, in das von links ein Volumenelement der Geschwindigkeit c_1 mit der Masse m , der inneren Energie U_1 , dem Druck p_1 sowie dem Volumen V_1 einströmt (siehe Abb. 4.1). Beim Durchströmen wird eine Turbine angetrieben, indem diese durch die Strömung in Rotation versetzt wird und damit (innere) Arbeit W_i leistet. Nach dem Vorbeiströmen an der Turbine verlässt das Volumenelement das System mit der Geschwindigkeit c_2 , der inneren Energie U_2 , dem Druck p_2 und dem Volumen V_2 . Die Masse m und damit auch der Massenstrom $\dot{m}$ bleiben unverändert.

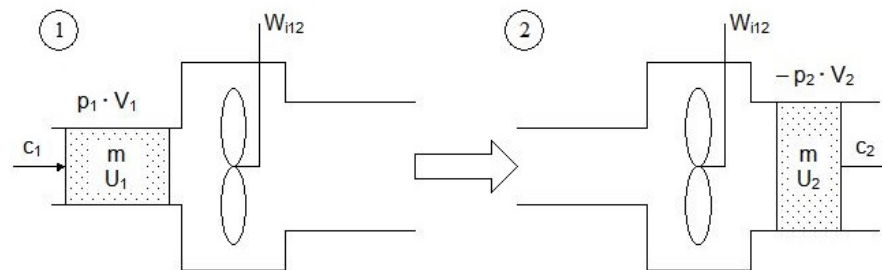


Abbildung 4.1. Offenes System mit konstantem Massenstrom, der eine innere Arbeit W_i verrichtet.

Die vollständige Energiegleichung beim Übergang von Zustand ① zu Zustand ② lautet

$$\begin{aligned}
 U_1 + p_1 V_1 + \underbrace{\frac{1}{2} m c_1^2}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{m g z_1}_{\text{pot. Energie}} + Q_1 + W_i \\
 = U_2 + p_2 V_2 + \underbrace{\frac{1}{2} m c_2^2}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{m g z_2}_{\text{pot. Energie}} + Q_2 \quad .
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Berücksichtigt ist in dieser Gleichung noch zusätzlich, dass sich durch eine mögliche Änderung der Höhe z die potenzielle Energie des Volumenelements ändern kann und dass die einströmenden und ausströmenden Volumenelemente die Wärmemenge Q haben. Der Energieterm $p_1 V_1$ wird als Einschubarbeit und der Energieterm $p_2 V_2$ als Ausschubarbeit bezeichnet. Die Verschiebearbeit ist die Differenz zwischen der Einschub- und der Ausschubarbeit, also $p_2 V_2 - p_1 V_1$. Für die innere Arbeit W_i , die von dem Volumenstrom geleistet werden kann, ergibt sich damit

$$W_{i12} = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) + \frac{1}{2} m (c_2^2 - c_1^2) + m g (z_2 - z_1) + (Q_2 - Q_1) \tag{4.2}$$

$$\Rightarrow W_{i12} = H_2 - H_1 + \frac{1}{2} m (c_2^2 - c_1^2) + m g (z_2 - z_1) - (Q_1 - Q_2) \tag{4.3}$$

$$\Rightarrow \delta W_{i12} = dH + \frac{1}{2} m (c_2^2 - c_1^2) + m g (z_2 - z_1) - \delta Q_{12} \quad . \tag{4.4}$$

Die innere Arbeit umfasst neben einem technisch nutzbaren Arbeitsanteil W_t immer auch einen dissipativen Energieanteil W_{diss} , der u. a. durch Reibung verloren geht

$$W_i = W_t + W_{\text{diss}} \quad . \tag{4.5}$$

Aus dem ersten Hauptsatz für offene System (unter Berücksichtigung der kinetischen und

potenziellen Energie, die als zusätzliche Terme ergänzt werden müssen)

$$dU + \frac{1}{2} m (c_2^2 - c_1^2) + m g (z_2 - z_1) = \delta Q_{12} + \delta W_{V12} \quad (4.6)$$

$$\Rightarrow dU = \delta Q_{12} + \delta W_{V12} - \frac{1}{2} m (c_2^2 - c_1^2) - m g (z_2 - z_1) \quad (4.7)$$

$$\Rightarrow U_2 - U_1 = \Delta Q_{12} + \Delta W_{V12} + \frac{1}{2} m (c_1^2 - c_2^2) + m g (z_1 - z_2) \quad , \quad (4.8)$$

der differentiellen Volumenänderungsarbeit $\delta W_V = -p dV$ und der Enthalpie

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (4.9)$$

$$\Rightarrow H_2 - H_1 = U_2 - U_1 - \Delta W_V + \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (4.10)$$

ergibt sich damit durch Einsetzen der Gleichungen (4.9) und (4.7) in (4.4)

$$\delta W_{i12} = dU + p dV + V dp + \frac{1}{2} m (c_2^2 - c_1^2) + m g (z_2 - z_1) - \delta Q_{12} \quad (4.11)$$

$$= \delta Q_{12} + \delta W_{V12} - \frac{1}{2} m (c_2^2 - c_1^2) - m g (z_2 - z_1) \quad (4.12)$$

$$+ p dV + V dp + \frac{1}{2} m (c_2^2 - c_1^2) + m g (z_2 - z_1) - \delta Q_{12} \\ = \delta W_{V12} + \underbrace{p dV}_{-\delta W_{V12}} + V dp \quad (4.13)$$

$$\Rightarrow \delta W_{i12} = V dp \quad . \quad (4.14)$$

Die innere Arbeit W_i bzw. technische Arbeit W_t ohne Berücksichtigung von Verlusten ist damit das Integral der Volumenänderung V über den Druck p

$$W_t = \int_{p_1}^{p_2} V(p) dp \quad . \quad (4.15)$$

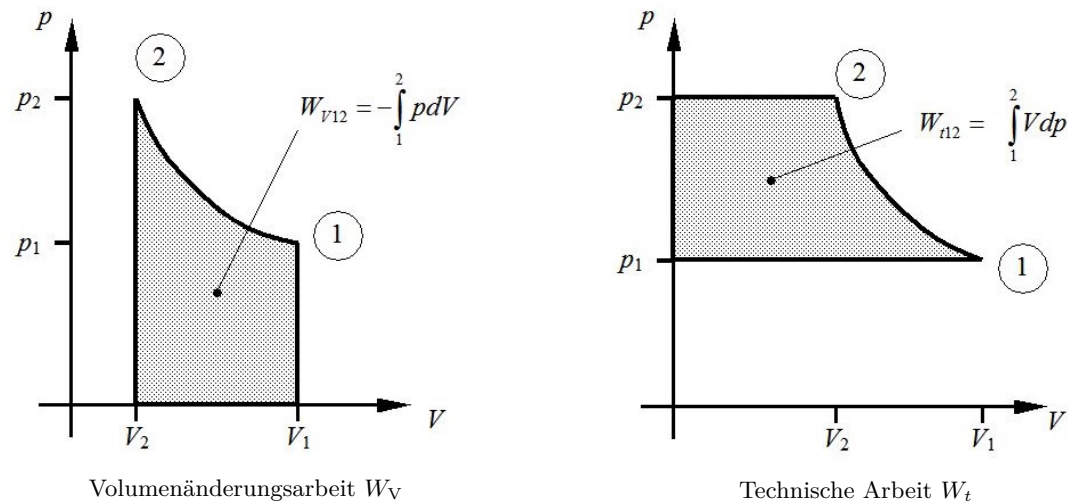


Abbildung 4.2. Gegenüberstellung der Volumenänderungsarbeit und der technischen Arbeit als Flächen unter den Kurven bei einer Zustandsänderung von ① nach ②.

Zu beachten ist, dass im Falle der technischen Arbeit – im Gegensatz zu Volumenänderungsarbeit – aus der Definition der Energievorzeichen ein positives Vorzeichen vor dem Integralzeichen steht. In Abbildung 4.2 ist die technische Arbeit im p - V -Diagramm dargestellt. Das Integral über den Druck führt zu einer Projektion der Fläche auf die Ordinate. Die technische Arbeit W_t wird auch als Druckänderungsarbeit bezeichnet. Die integrale Darstellung von Gleichung (4.9) zur Enthalpie lässt sich anschaulich über die Addition der zugehörigen Flächen darstellen

$$\int p dV = \int V dp + p_1 \cdot V_1 - p_2 \cdot V_2 \quad (4.16)$$

$$\Rightarrow W_{t12} = W_{V12} + \underbrace{(p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1)}_{\text{Verschiebearbeit}} \quad (4.17)$$

Die vier Terme stellen jeweils Flächen im p - V -Diagramm dar (siehe Abb. 4.3) bei einer

Zustandsänderung von Zustand ① zu ②. Die Volumenänderungsarbeit W_V entspricht der Fläche unter der Kurve bezogen auf die Abszisse, technische Arbeit W_t ist die Fläche bezogen auf die Ordinate. Die beiden Volumenelemente $p_1 \cdot V_1$ und $p_2 \cdot V_2$ sind die Energieinhalte im Zustand ① bzw. ②.

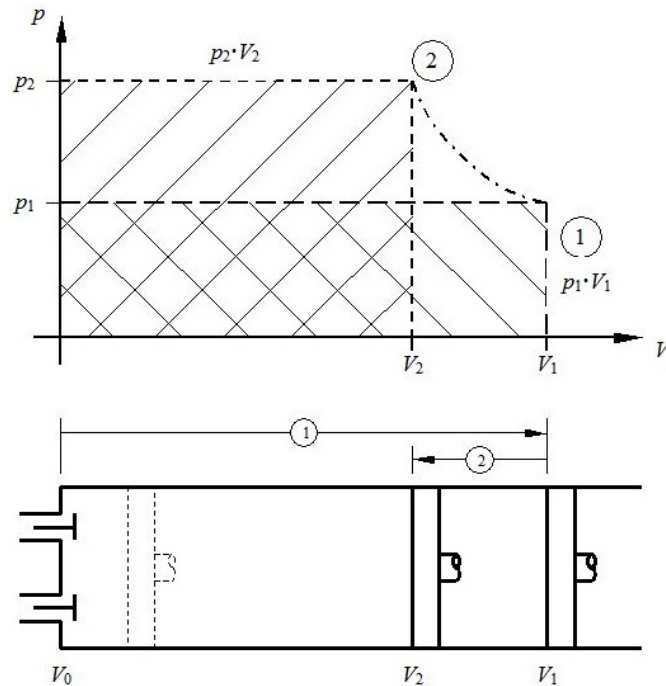


Abbildung 4.3. Visualisierung der auftretenden Energierterme bei einem offenen System.

Gleichung (4.17) lässt sich als Flächenaddition interpretieren (Abb. 4.3). Im Zustand ① hat das Gas in dem Kolben durch den vorherrschenden Druck p_1 und dem Volumen V_1 , den das ideale Gas einnimmt, die Energie $p_1 \cdot V_1$, die für das Befüllen des Kolbens aufgewendet werden muss (Expansion des Kolbens von V_0 nach V_1). Wird nun Volumenänderungsarbeit

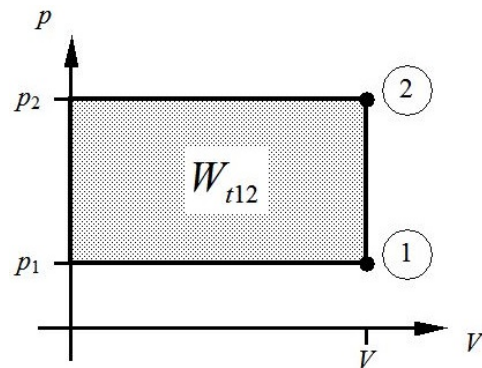
W_{V12} am System durch Kompression des Gases von ① nach ② geleistet, so hat das ideale Gas nach der Zustandsänderung die Energie $p_2 \cdot V_2$, die frei würde, wenn das Gas schließlich vollständig aus dem Kolben entnommen werden würde (Ausschub von V_2 nach V_0). Die resultierende Gesamtenergie ist die technische Arbeit W_t . Die Visualisierung der Flächenaddition nach Gleichung (4.17) ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

$$\int V dp = \int p dV + p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1$$

Abbildung 4.4. Flächenaddition bei der technischen Arbeit.

Beispiel zur Berechnung der technischen Arbeit

Durch eine Pumpe wird der Wasserdruck von 1 bar auf 61 bar erhöht. Da Flüssigkeiten quasi inkompressibel sind, ändert sich das Volumen nicht (isochore Zustandsänderung). Zu berechnen ist die spezifische technische Arbeit w_t , die zu leisten ist.



Das spezifische Volumen v (Volumen bezogen auf die Masse) beträgt

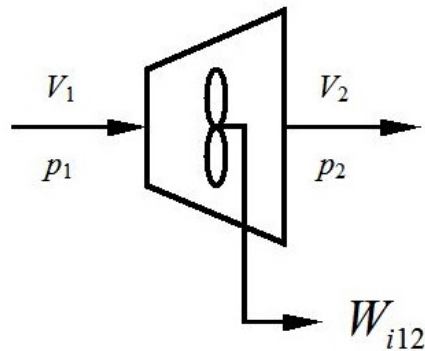
$$v = \frac{1}{\rho} = 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \quad .$$

Für die spezifische technische Arbeit w_{t12} ergibt sich damit

$$w_{t12} = \int_{p_1}^{p_2} v \, dp = v \int_{p_1}^{p_2} dp = v (p_2 - p_1)$$
$$\Rightarrow w_{t12} = 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \cdot (61 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2} - 1 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}) = 6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Beispiel zur Berechnung Enthalpie bei einer adiabatischen Zustandsänderung

Zu berechnen ist die Änderung der Enthalpie H und der inneren Energie U in einer Maschine, die durch einen Luftstrom angetrieben wird. Das ideale Gas habe einen Anfangsdruck von $p_1 = 5 \text{ bar}$ bei einem Volumen $V_1 = 10 \text{ m}^3$. Nach dem Austritt aus der Maschine habe das Gas einen Druck $p_2 = 1 \text{ bar}$ und ein Volumen $V_2 = 30 \text{ m}^3$. Die technische Arbeit, die das Gas beim Durchströmen leistet, sei $W_{i12} = -6 \text{ MJ}$. Der Prozess verlaufe adiabatisch.



$$\begin{aligned}
H_2 - H_1 &= \underbrace{Q_{12}}_{=0} + W_{i12} \\
\Rightarrow H_2 - H_1 &= W_{i12} \\
\Rightarrow H_2 - H_1 &= -6 \text{ MJ} \\
H &= U + p \cdot V \\
\Rightarrow (U_2 + p_2 \cdot V_2) - (U_1 + p_1 \cdot V_1) &= W_{i12} \\
\Rightarrow U_2 - U_1 &= W_{i12} + p_1 \cdot V_1 - p_2 \cdot V_2 \\
\Rightarrow \Delta U &= -6 \text{ MJ} + 5 \text{ bar} \cdot 10 \text{ m}^3 - 1 \text{ bar} \cdot 30 \text{ m}^3 \\
\Rightarrow \Delta U &= -4 \text{ MJ}
\end{aligned}$$

Die Enthalpie des Gases reduziert sich um 6 MJ, während sich die innere Energie des Gases um 4 MJ verringert. Die Differenz zwischen beiden Energiewerten von 2 MJ entspricht der Änderung der Energie des Gases vor dem Einströmen und nach dem Ausströmen.

4.2 Technische Arbeit bei Zustandsänderungen

Für die in 3.2 aufgeführten Zustandsänderungen lässt sich nun die technische Arbeit bei Zustandsänderungen idealer Gase aus der Definition

$$W_t = \int_{p_1}^{p_2} V(p) dp \quad (4.18)$$

ergänzen.

1. Isochore Zustandsänderung

Die technische Arbeit bei einer isochoren Zustandsänderung (V konst., $dV = 0$)

lautet

$$W_t = \int_{p_1}^{p_2} V \, dp = V \int_{p_1}^{p_2} dp = V(p_2 - p_1) = nR(T_2 - T_1) \quad . \quad (4.19)$$

2. Isobare Zustandsänderung

Ist der Druck während der Zustandsänderung konstant ($dp = 0$), so ist die technische Arbeit gleich null

$$W_t = \int_{p_1}^{p_2} V \, dp = 0 \quad . \quad (4.20)$$

3. Isotherme Zustandsänderung

Bei einer isothermen Zustandsänderung (T konst., $dT = 0$) muss berücksichtigt werden, dass das Volumen $V(p)$ vom Druck abhängt

$$W_t = \int_{p_1}^{p_2} V(p) \, dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} \, dp = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad . \quad (4.21)$$

Der Vergleich der Volumenänderungsarbeit W_V bei einer isothermen Zustandsänderung nach Gleichung (3.36) mit der technischen Arbeit zeigt, dass die Volumenänderungsarbeit und die technische Arbeit gleich sind

$$W_V = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = W_t \quad . \quad (4.22)$$

Im p - V -Diagramm (Abb. 4.5) stellt sich dies so dar, dass die Flächen unter der Hyperbel bei konstanter Temperatur bezogen auf die Abszisse (Volumenänderungsarbeit) und auf die Ordinate (technische Arbeit) gleich groß sind.

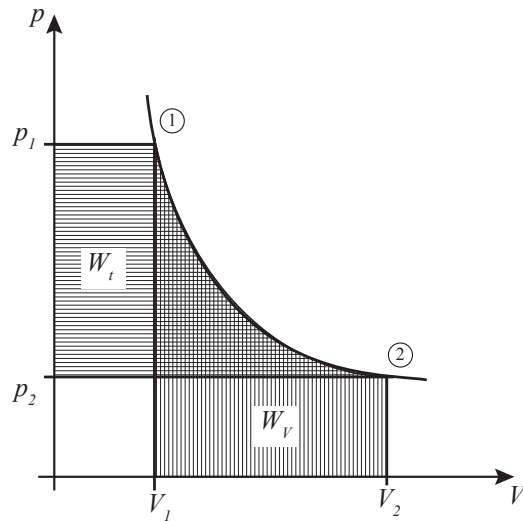


Abbildung 4.5. Technische Arbeit W_t und Volumenänderungsarbeit W_V bei einer isothermen Zustandsänderung.

Da sowohl innere Energie als auch Enthalpie bei idealen Gasen lediglich von der Temperatur abhängen, folgt damit, dass die technische Arbeit vollständig in den Wärmeaustausch Q_{12} übergeht

$$H_2 - H_1 = Q_{12} + W_{t12} = 0 = U_2 - U_1 \quad (4.23)$$

$$\Rightarrow Q_{12} = -W_{t12} = -W_{V12} \quad . \quad (4.24)$$

Eine isotherme Expansion des idealen Gases führt dazu, dass die abgegebene technische Arbeit aus der zugeführten Wärme gedeckt wird. Wird das ideale Gas isotherm komprimiert, dann wird die zugeführte technische Arbeit als Wärme an die Umgebung abgegeben.

4. Adiabatische/isentrope Zustandsänderung

Bei einer adiabatischen Zustandsänderung ist der Wärmeaustausch Q_{12} null, damit ergibt sich die technische Arbeit aus

$$H_2 - H_1 = \underbrace{Q_{12}}_{=0} + W_{t12} \quad . \quad (4.25)$$

Mit der isobaren Wärmekapazität nach Gleichung (3.91) und dem Zusammenhang zwischen der isobaren und der isochoren Wärmekapazität über den Adiabatenexponenten κ ist

$$H = W_{t12} = n \cdot C_{M,p} \cdot T = n \cdot (\kappa \cdot C_{M,V}) \cdot T = \kappa \cdot W_{V12} \quad (4.26)$$

$$\Rightarrow W_{t12} = \kappa \cdot W_{V12} \quad . \quad (4.27)$$

Die technische Arbeit und die Volumenänderungsarbeit unterscheiden sich bei adiabatischen Zustandsänderungen idealer Gase um den Adiabatenexponenten κ . Wird die technische Arbeit bei einer isentropen Expansion und einer isothermen Expansion verglichen, zeigt sich, dass die technische Arbeit bei der isentropen Expansion kleiner als bei der isothermen Expansion ist, da die Isentrope steiler als die Isotherme verläuft (siehe Abb. 4.6).

5. Polytrope Zustandsänderung

Analog zum Vorgehen der polytropen Zustandsänderung geschlossener Systeme (Ersetzen des Adiabatenexponenten κ durch den Polytropenexponenten n) folgt für die Beziehung zwischen technischer Arbeit und Volumenänderungsarbeit

$$W_{t12} = n \cdot W_{V12} \quad . \quad (4.28)$$

In Abhängigkeit des Polytropenexponenten n ist die Polytrope steiler bzw. flacher als die Isotherme oder als die Isentrope.

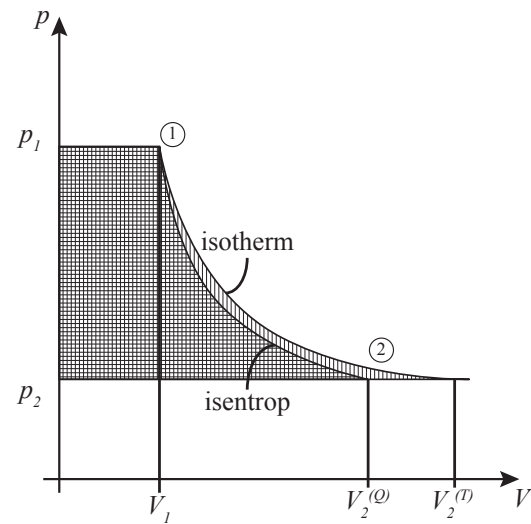


Abbildung 4.6. Unterschied der technischen Arbeit bei isothermer und isentroper Zustandsänderung. Der isentrope Verlauf ist steiler und führt zu einem kleineren Volumen $V_2^{(Q)}$ im Vergleich zur isothermen Zustandsänderung mit $V_2^{(T)}$.

5 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik und dessen Anwendung

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ergänzt und erweitert den ersten Hauptsatz der Thermodynamik, der die Energieerhaltung widerspiegelt, um den Aspekt der Richtung von thermodynamischen Prozessen. Des Weiteren lässt sich die Entropie als Zustandsgröße ableiten. Der zweite Hauptsatz lässt sich auf unterschiedliche Arten formulieren. An dieser Stelle seien zwei Formulierungen genannt.

Formulierung nach Clausius:

Es gibt keine Zustandsänderung, deren einziges Ergebnis die Wärmeübertragung von einem Körper niedriger auf einen Körper höherer Temperatur ist.

Formulierung nach Planck:

Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt, als das Leisten von Arbeit und das Abkühlen eines Wärmereservoirs.

Die Formulierung nach Clausius deckt sich unmittelbar mit der täglichen Beobachtung, dass bei zwei Körpern mit unterschiedlichen Temperaturen T_k und $T_w > T_k$ ohne äußere Einwirkung der kühleren Körper mit T_k keine Wärme auf den wärmeren Körper mit T_w überträgt und dabei weiter abkühlt. Die Formulierung nach Planck geht einen Schritt weiter und betrachtet einen periodisch ablaufenden Kreisprozess. Dieser Prozess kann nur dann periodisch sein, wenn es einen Temperaturgradienten zwischen zwei Wärmereservoirs gibt, bei dem das wärmere Reservoir abgekühlt und das kühlere Reservoir erwärmt wird, um dadurch Arbeit zu leisten.

Eine weitere Folge des zweiten Hauptsatzes ist der Ausschluss der Existenz eines Perpetuum Mobiles zweiter Art. Ein Perpetuum Mobile erster Art wäre eine Maschine, welche die Energieerhaltung und damit den ersten Hauptsatz der Thermodynamik verletzt. Ein Perpetuum Mobile zweiter Art wäre eine Maschine, die zwar nicht gegen den ersten

Hauptsatz, aber gegen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verstößt. Dies wäre eine Maschine, die einem warmen Reservoir zum Leisten von Arbeit Wärmeenergie entzieht und durch die Abwärme des Prozesses das warme Reservoir wieder erwärmt. Dies wäre kein Widerspruch zum ersten Hauptsatz, jedoch verbietet der zweite Hauptsatz ein solches Perpetuum Mobile.

5.1 Reversible und irreversible Prozesse

Ein Prozess wird als reversibel bezeichnet, wenn er sich vollständig und ohne Einwirkung von außen umkehren lässt. Dies bedeutet, dass sich die am System geleistete Arbeit wieder vollständig in Wärmeenergie umwandeln lässt und umgekehrt. Die Beobachtung zeigt jedoch, dass thermodynamische Prozesse immer nur in eine Richtung ablaufen. Abbildung 5.1 zeigt ein Beispiel für einen reversibel ablaufenden Prozess. In einem Kolben ist ein ideales Gas eingeschlossen, welches kontinuierlich verlustfrei komprimiert und expandiert wird. Dadurch wird die angehängte Masse gehoben und wieder abgesenkt. Sofern keine Reibungsverluste berücksichtigt werden, kann dieser Prozess beliebig oft wiederholt werden.

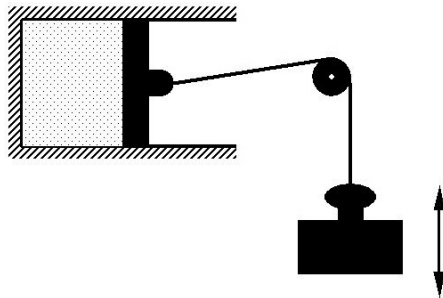


Abbildung 5.1. Beispiel für einen reversiblen Prozess. Die reibungsfreie Expansion und Kompression des Gases führt zu einem kontinuierlichen Heben und Senken des Gewichts.

Tatsächlich laufen in der Natur Prozesse immer mit Verlusten ab, sodass Prozesse stets

irreversibel sind. Irreversibel bedeutet, dass eine spontane Umkehrung des Prozesses nicht erfolgen kann. Für eine Umkehr muss dem System von außen Energie zugeführt werden. Irreversible Prozesse lassen sich differenzieren in

(a) Ausgleichsprozesse (spontan irreversibel):

- Druckausgleich,
- Temperatúrausgleich,
- Konzentrationsausgleich und

(b) Dissipationsprozesse (erzwungen irreversibel):

- Rührprozess,
- reibungsbehaftete Strömung und
- plastische Verformung.

Irreversible Prozesse verlaufen bei spontanen Reaktionen immer in eine spezifische Richtung. Dabei wird Energie, die technisch nutzbar ist – die Exergie – in eine Energieform umgewandelt, die technisch nicht unmittelbar nutzbar ist – die Anergie. Fällt zum Beispiel ein Körper aus großer Höhe auf den Boden, so wird die potenzielle Energie durch das Fallen in kinetische Energie und schließlich beim Aufprall in Wärme- und Verformungsenergie umgewandelt. Beide Energieformen sind anergische Energieformen, da weder die Wärmeenergie noch die Verformungsenergie später genutzt werden können, um den Prozess umzukehren und den Körper wieder anzuheben.

$$\text{Energie} = \underbrace{\text{Exergie}}_{\text{technisch nutzbare Energie}} + \underbrace{\text{Anergie}}_{\text{technisch nicht nutzbare Energie}}$$

Bei einem irreversiblen Prozess wird also ein Teil der Exergie in Anergie umgewandelt, wobei die Gesamtenergie des Systems als Summe aus Exergie und Anergie erhalten bleibt.

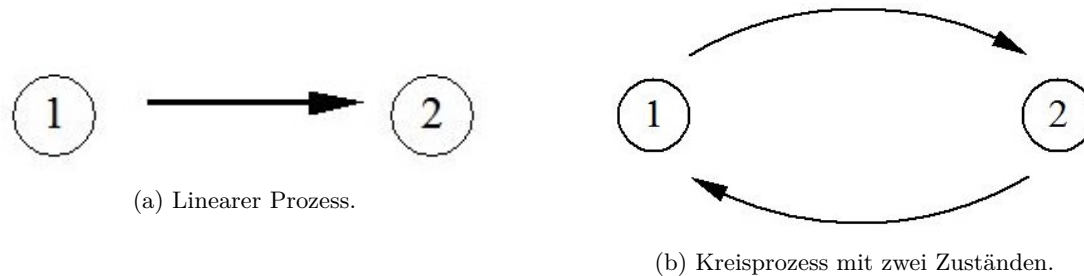


Abbildung 5.2. Unterscheidung von linearen Prozessen und Kreisprozessen.

5.2 Kreisprozesse

Unter einem Kreisprozess wird eine Abfolge von nacheinander ablaufenden Zustandsänderungen verstanden, die periodisch ablaufen und wieder den Ausgangszustand erreichen. Der Ausgangszustand lässt sich über die thermodynamischen Zustandsgrößen Temperatur, Druck, Volumen, innere Energie und Enthalpie beschreiben. Mithilfe von Kreisprozessen lassen sich Maschinen beschreiben, die durch einen Temperaturgradienten angetrieben werden und Arbeit leisten (Wärmekraftmaschine) oder umgekehrt durch das Leisten von Arbeit einem Temperaturgradient (zum Heizen oder Kühlen) vergrößern (Kraftwärmemaschine).

In Abbildung 5.2 sind ein linearer Prozess sowie ein Kreisprozess mit jeweils zwei Zuständen dargestellt. Der lineare Prozess verläuft in eine Richtung von Zustand ① zu Zustand ②. Bei einem geschlossenen System wird der Prozess nur einmal durchlaufen (Expansion eines idealen Gases in einem Kolben), bei einem offenen System wird der Prozess solange durchlaufen, bis das Arbeitsmittel vollständig verbraucht ist (Verbrennungsprozess). Ohne das Zuführen von Energie lässt sich der Prozess nicht umkehren. Der idealisierte Kreisprozess mit zwei Zuständen ① und ② wird periodisch durchlaufen, indem das offene oder geschlossene System von ① nach ② Arbeit leistet und auf dem Rückweg von ② nach ① Arbeit am System geleistet wird, um nach einem Durchlauf wieder im Ausgangszustand ① auszukommen. Im Anschluss kann der Prozess von neuem durchlaufen werden.

Eine Hubkolbenmaschine als Beispiel für einen periodischen Kreisprozess eines geschlos-

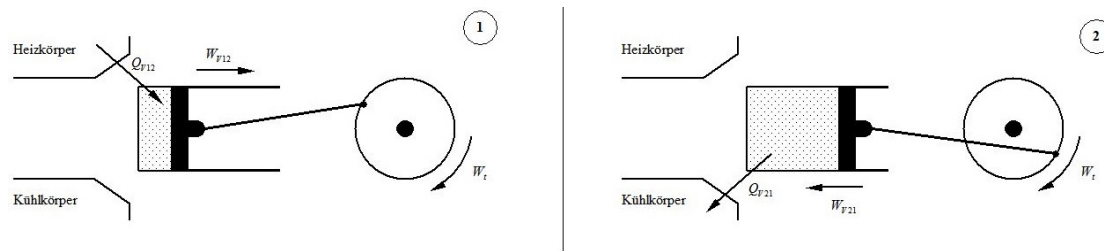


Abbildung 5.3. Kreisprozess einer Hubkolbenmaschine.

senen Systems ist in Abb. 5.3 dargestellt. Von einem Heizkörper wird Wärmeenergie auf das eingeschlossene ideale Gas in dem Kolben übertragen, sodass dies zur Expansion des Gases und damit zum Leisten von Arbeit führt (Antrieb der Kurbelwelle). Für die Rückkehr in den Ausgangszustand muss dem expandierten Gas nun mittels eines Kühlkörpers Wärme entzogen werden, damit das Gas komprimiert wird und sich das Volumen verkleinert. Nachdem der Kolben nach der Kompression den Ausgangszustand (den sogenannten Totpunkt) wieder erreicht hat, beginnt der Kreisprozess von vorne. Bei realen Maschinen setzt sich der Kreisprozess nicht lediglich aus zwei, sondern in der Regel aus vier oder mehr Zuständen zusammen.

Für offene Systeme gilt ein ähnliches Konzept (siehe Abb. 5.4). Zusätzlich zur Wärmezufuhr und der Expansion des Gases erfolgt zuvor ein Einströmen des idealen Gases in den Hohlraum. Nach der Wärmeabfuhr über einen Kühlkörper und der daraus resultierenden Kompression des Gases wird dieses über ein Ventil aus dem Hohlraum abgeführt. Dieser Kreisprozess wird zum Beispiel bei Verbrennungsmotoren angewendet.

5.3 Reversible Kreisprozesse

Ein reversibler Kreisprozess bei einem geschlossenen System ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Reversibel bedeutet, dass es zu keinen Verlusten beim Durchlaufen des Kreisprozesses durch Reibung etc. kommt. Der Weg von Zustand ① zu ② verläuft entlang des oberen Pfads (Expansion des Gases durch Wärmezufuhr Q_{12}), der Rückweg von ② nach

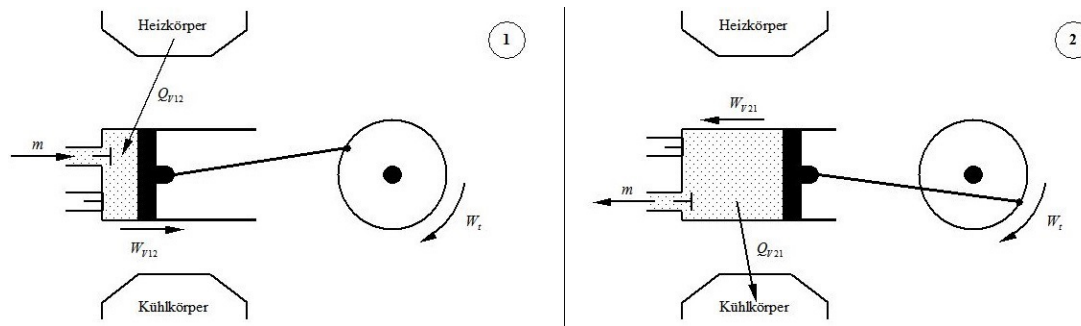


Abbildung 5.4. Kreisprozess bei einer Hubkolbenmaschine mit Ventilen zum Ein- und Auslassen des Arbeitsgases.

① erfolgt auf dem unteren Pfad (Kompression des Gases durch Abkühlung Q_{21}). Damit ist der Betrag der Volumenänderungsarbeit W_{V12} von ① zu ② größer als der Betrag der Volumenänderungsarbeit W_{V21} von ② zu ①

$$|W_{V12}| > |W_{V21}| \quad . \quad (5.1)$$

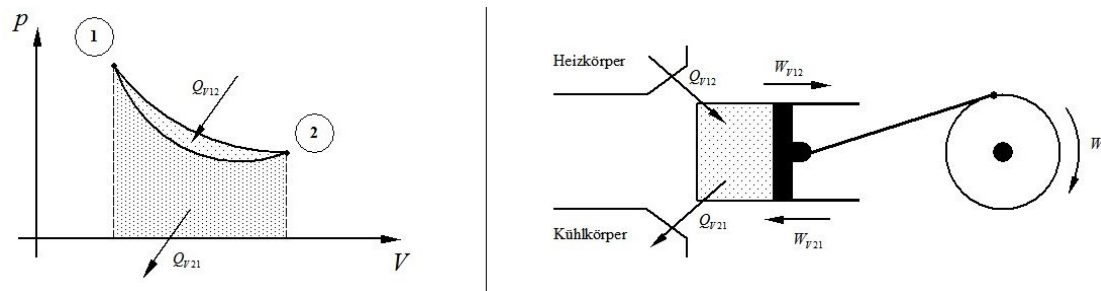


Abbildung 5.5. Reversibler Kreisprozess bei einem geschlossenen System. Links die Zustandsänderungen im p - V -Diagramm, rechts die zugehörige Visualisierung der Maschine.

Die Gesamtarbeit W_K , die der reversible Kreisprozess bei einem Durchlauf leisten kann, ist die Summe der beiden Volumenänderungsarbeitswerte

$$W_K^{(-)} = W_{V12}^{(-)} + W_{V21}^{(+)} \quad . \quad (5.2)$$

Die Vorzeichen geben an, ob der jeweilige Energieterm positiv (dem System wird Energie zugeführt) oder negativ (das System leistet Arbeit) ist. Wegen $|W_{V12}| > |W_{V21}|$ ist die resultierende Arbeit W_K negativ, der Kreisprozess leistet Arbeit. Wäre die Gesamtarbeit W_K positiv, so müsste zum Durchlaufen des Kreisprozesses Arbeit am System geleistet werden. Für die Änderung der inneren Energie U für die beiden Zustandsänderungen gilt nach dem ersten Hauptsatz

$$\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2}: \quad U_2 - U_1 = Q_{12} + W_{V12} \quad , \quad (5.3)$$

$$\textcircled{2} \rightarrow \textcircled{1}: \quad U_1 - U_2 = Q_{21} + W_{V21} \quad . \quad (5.4)$$

Die Addition beider Gleichungen führt zu

$$0 = Q_{12} + W_{V12} + Q_{21} + W_{V21} \quad (5.5)$$

$$\Rightarrow W_K = W_{V12} + W_{V21} = -(Q_{12} + Q_{21}) \quad (5.6)$$

$$\Rightarrow W_K = \sum_i W_{V,i} = - \sum_i Q_i \quad . \quad (5.7)$$

Die resultierende Arbeit W_K , die durch einen Kreisprozess geleistet werden kann, ist im Allgemeinen die Summe aller Volumenänderungsarbeitsterme W_V bzw. die negative Summe aller zu- und abgeführten Wärmemengen Q .

Für einen Kreisprozess bei einem offenen System (siehe Abb. 5.4) ergibt sich aus der Enthalpie und der technischen Arbeit für die Wirkarbeit W_K analog zum Vorgehen bei der Rechnung für geschlossene Systeme

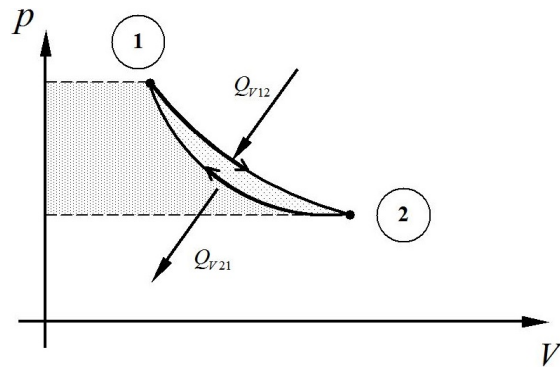


Abbildung 5.6. p - V -Diagramm eines Kreisprozesses mit zwei Zuständen und resultierender technischer Arbeit.

$$\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2}: \quad H_2 - H_1 = Q_{12} + W_{t12} \quad , \quad (5.8)$$

$$\textcircled{2} \rightarrow \textcircled{1}: \quad H_1 - H_2 = Q_{21} + W_{t21} \quad (5.9)$$

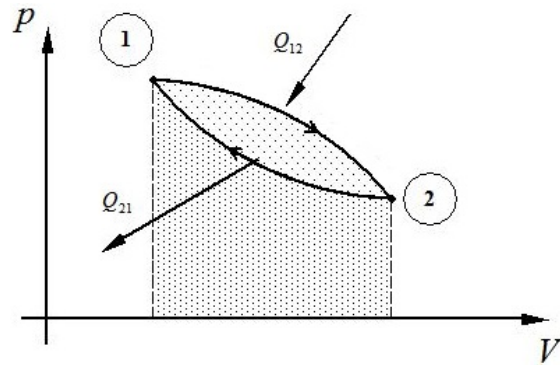
$$\Rightarrow 0 = Q_{12} + W_{t12} + Q_{21} + W_{t21} \quad (5.10)$$

$$\Rightarrow W_K = W_{t12} + W_{t21} = -(Q_{12} + Q_{21}) \quad (5.11)$$

$$\Rightarrow W_K = \sum_i W_{t,i} = - \sum_i Q_i \quad . \quad (5.12)$$

Hierbei ist die Arbeit, die der Kreisprozess leisten kann, die Summe der zu- bzw. abgeführten technischen Arbeit W_t bzw. die negative Summe der zu- bzw. abgeführten Wärmeenergie Q .

Bei Kreisprozessen spielt die Richtung der Pfade zwischen den einzelnen Zuständen eine entscheidende Rolle, ob die Maschine Arbeit leistet oder aus geleisteter Arbeit Wärme erzeugt. Zunächst wird ein rechtsläufiger Kreisprozess in Abbildung 5.7 betrachtet. Der Begriff „rechtsläufig“ ergibt aus der Abfolge der Pfade im p - V -Diagramm, da bei der Abfolge immer Rechtskurven ausgeführt werden; die Bewegung erfolgt im Uhrzeigersinn.

Abbildung 5.7. Rechtsläufiger Kreisprozess im p - V -Diagramm.

Aus obiger Überlegung ist wegen $|W_{V12}| > |W_{V21}|$ bereits bekannt, dass die Arbeit W_K negativ ist und die Maschine damit Arbeit nach außen abgibt. Angetrieben wird die Maschine durch den Temperaturgradienten zwischen einem warmen und einem kalten Reservoir. Bei einer Maschine mit einem rechtsläufigen Kreisprozess wird von einer Wärmekraftmaschine gesprochen.

Umgekehrt wird bei einem linksläufigen Kreisprozess am System Arbeit geleistet und damit Wärmeenergie erzeugt (Kraftwärmemaschine). Die Pfade entlang der Zustände laufen entgegen dem Uhrzeigersinn (siehe Abb. 5.8). Durch die Umkehrung der Umlaufrichtung wird nun einem kalten Reservoir Wärme Q_{12} entzogen und einem wärmeren Reservoir die Wärmemenge Q_{21} zugeführt. Für diesen Prozess muss dem System von außen Energie durch das Leisten von Arbeit (z. B. durch den Antrieb des Hubkolbens) zugeführt werden. Der resultierende Term W_K ist damit positiv.

Für offene Systeme gelten die gleichen Regeln bzgl. der Kreisprozessarbeit W_K , jedoch wird bei offenen Systeme die technische Arbeit W_t betrachtet (siehe Abb. 5.9). Beim rechtsläufigen Kreisprozess leistet das System Arbeit ($W_K < 0$), während beim linksläufigen Kreisprozess dem System Energie durch geleistete Arbeit zugeführt wird.

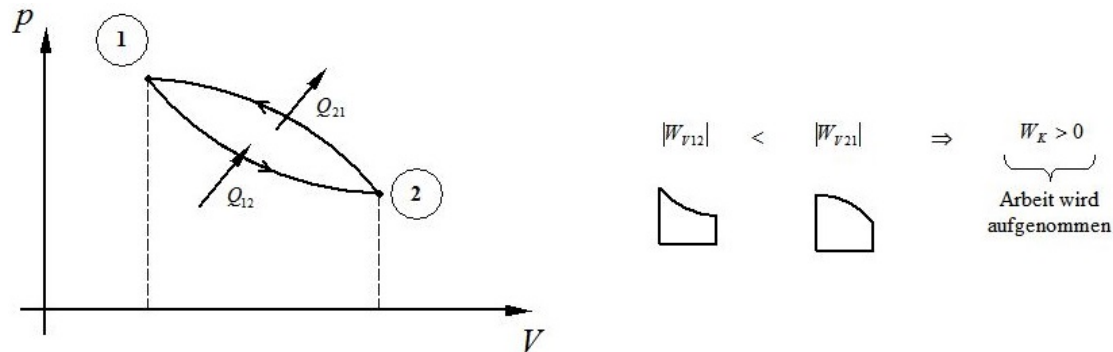


Abbildung 5.8. Linksläufiger Kreisprozess im p - V -Diagramm und Flächenaddition der auftretenden Volumenänderungsarbeitsterme.

5.4 Carnot-Kreisprozess

Ausgehend von den in 3.2 eingeführten Zustandsänderungen lässt sich ein reversibler Kreisprozess mit vier Zuständen definieren, der sich jeweils aus zwei isothermen und zwei isentropen Zustandsänderungen zusammensetzt. Dieser idealisierte Kreisprozess wurde erstmals von Nicolas Léonard Sadi Carnot im Jahre 1824 beschrieben und stellt eine Wärmekraftmaschine dar, die aus einem Temperaturgradienten zwischen einem warmen und einem kalten Reservoir in der Lage ist, (mechanische) Arbeit zu leisten. In Abbildung 5.10 ist das zugehörige p - V -Diagramm des Kreisprozesses dargestellt.

Ein ideales Gas mit n mol Teilchen ist komprimiert bei hohem Druck p_1 und dem Volumen V_1 in einem Kolben eingeschlossen. Durch isotherme Wärmezufuhr Q_{12} bei der Temperatur $T_{\max}$ dehnt sich das Gas von Zustand ① zu Zustand ② aus. Im Anschluss wird das Gas isentrop, also ohne Wärmezufuhr, ausgedehnt, sodass es sein maximales Volumen V_3 bei minimalem Druck p_3 erreicht. Das Gas wird nun bei der Temperatur $T_{\min}$ durch Entzug von Wärmeenergie Q_{34} isotherm komprimiert und im letzten Schritt isentrop komprimiert, um damit wieder den Ausgangszustand ① zu erreichen.

Im Folgenden wird der Frage nachgegangen, wie groß die zu leistende Arbeit und wie groß der thermische Wirkungsgrad η_{th} des Carnot-Kreisprozesses sind. Hierzu werden nach

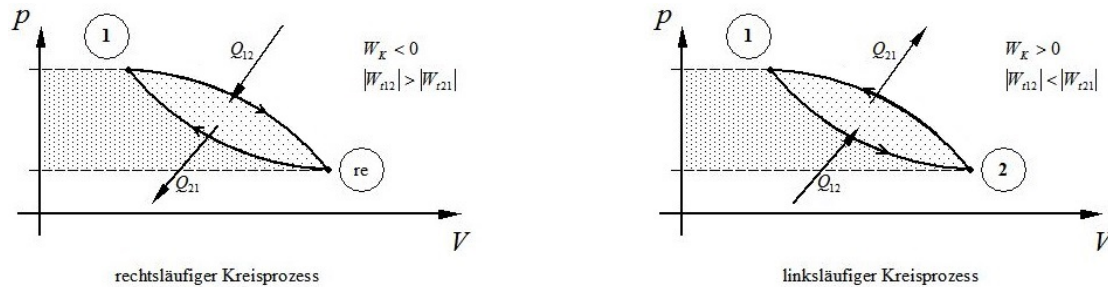


Abbildung 5.9. Rechtsläufiger Kreisprozess (linkes Teilbild) und linksläufiger Kreisprozess (rechtes Teilbild) bei einem offenen System.

Gleichung (5.7) die auftretenden Wärmemengen sowie die Volumenänderungsarbeitsterme für die vier Zustandsänderungen ermittelt. Der thermische Wirkungsgrad ergibt sich schließlich aus dem Verhältnis des Nutzens der Maschine (die geleistete Arbeit W_K) in Bezug auf die zugeführte Energie (in diesem Fall die Wärmezufuhr Q_{12})

$$\eta_{\text{th}} = \frac{|W_K|}{Q_{\text{zu}}} \quad (5.13)$$

Da die geleistete Arbeit W_K nach Definition negativ ist, muss für die Berechnung des Wirkungsgrad der Betrag der Arbeit verwendet werden.

① → ② **Isotherme Zustandsänderung**

Bei der isothermen Expansion des idealen Gases ist die Temperatur T konstant und damit bleibt nach dem ersten Hauptsatz die innere Energie U unverändert.

$$T_1 = T_2 = T_{\text{max}} = \text{konst.} \quad (5.14)$$

$$\Rightarrow dU = \delta Q + \delta W = 0 \quad (5.15)$$

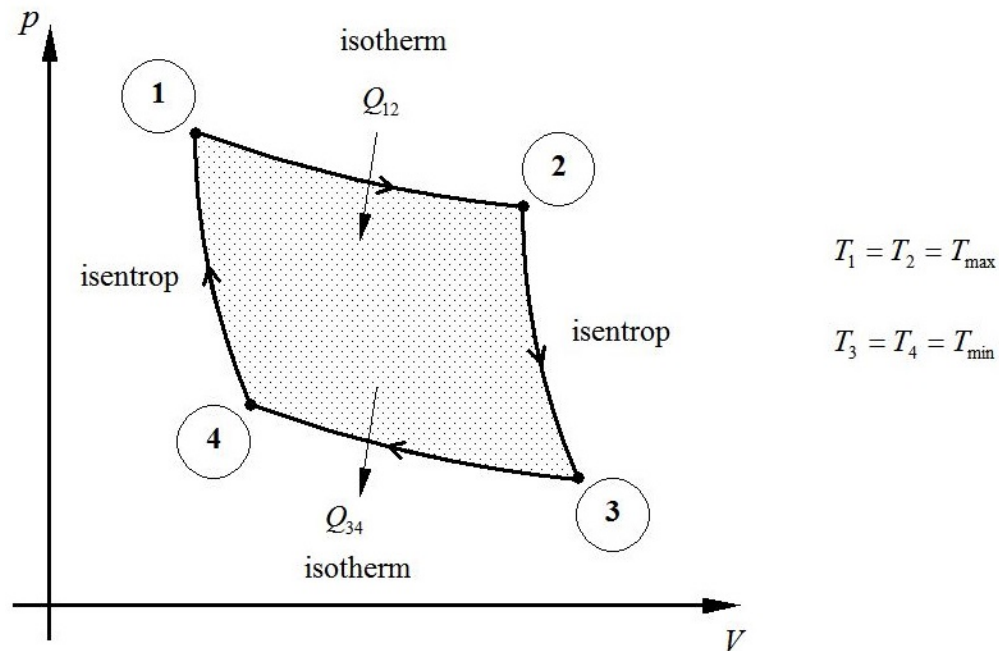


Abbildung 5.10. (Rechtsläufiger) Carnot-Kreisprozess im p - V -Diagramm mit zwei isothermen und zwei isentropen Zustandsänderungen. Die eingeschlossene Fläche entspricht der Arbeit W_K , die der Prozess leisten kann.

Für die zugeführte Wärme Q_{zu} ergibt sich damit

$$Q_{zu} = Q_{12} = -W_{V12} \quad (5.16)$$

$$= - \int_{V_1}^{V_2} (-p) dV = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \cdot R \cdot T_{\max}}{V} dV \quad (5.17)$$

$$= n \cdot R \cdot T_{\max} \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5.18)$$

② → ③ Isentrope Zustandsänderung

Die ausgetauschte Wärmemenge Q_{23} bei der isentropen Zustandsänderung ist Null. Aus der Poisson-Gleichung (3.60) ergibt sich für den Zusammenhang zwischen der Temperaturreduktion und der Volumenexpansion mit dem Adiabatenexponenten κ

$$T \cdot V^{\kappa-1} = \text{konst.} \quad (5.19)$$

$$\Rightarrow T_2 \cdot V_2^{\kappa-1} = T_3 \cdot V_3^{\kappa-1} \quad (5.20)$$

$$\Rightarrow \frac{T_{\max}}{T_{\min}} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\kappa-1} . \quad (5.21)$$

Aus technischer Sicht wird das System, nachdem es zunächst in Verbindung mit dem warmen Reservoir bei $T_{\max}$ war (isotherme Zustandsänderung von ① nach ②) nun in Kontakt mit dem kalten Reservoir gebracht. Der Vorgang der Temperaturänderung erfolgt sehr schnell, sodass es zu keinem Wärmeübertrag Q_{23} mit der Umgebung kommt und es sich damit um eine isentropen Zustandsänderung handelt.

③ → ④ Isotherme Zustandsänderung

Das System wird nun isotherm bei der Temperatur $T_3 = T_4 = T_{\min}$ vom Volumen V_3 zum Volumen V_4 komprimiert. Analog zur isothermen Zustandsänderung bei der hohen Temperatur $T_{\max}$ ist die Änderung der inneren Energie U_{34} Null, sodass für die abgeführte Wärmemenge Q_{34} an das kalte Reservoir folgt

$$Q_{\text{ab}} = Q_{34} = -W_{V34} \quad (5.22)$$

$$= - \int_{V_3}^{V_4} (-p) dV = \int_{V_3}^{V_4} p dV = \int_{V_3}^{V_4} \frac{n \cdot R \cdot T_{\min}}{V} dV \quad (5.23)$$

$$= n \cdot R \cdot T_{\min} \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} . \quad (5.24)$$

④ → ① **Isentrope Zustandsänderung**

Schließlich wird der Carnot-Kreisprozess geschlossen, indem das System durch Kontakt zum warmen Reservoir bei $T_{\max}$ isentrop erwärmt wird. Dabei verringert sich das Volumen von V_4 zum Ausgangsvolumen V_1 . Analog zur isentropen Zustandsänderung ② nach ③ folgt für den Zusammenhang zwischen den Temperaturen und den Volumina des Systems

$$T \cdot V^{\kappa-1} = \text{konst.} \quad (5.25)$$

$$\Rightarrow T_4 \cdot V_4^{\kappa-1} = T_1 \cdot V_1^{\kappa-1} \quad (5.26)$$

$$\Rightarrow \frac{T_{\max}}{T_{\min}} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\kappa-1} . \quad (5.27)$$

Aus der Beziehung der Temperaturverhältnisse folgt

$$\frac{T_{\max}}{T_{\min}} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\kappa-1} \quad (5.28)$$

$$\Rightarrow \frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} \Leftrightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \quad (5.29)$$

und es zeigt sich, dass die Volumina des Systems in den vier Zuständen nicht unabhängig voneinander sind, sondern es ein festes Verhältnis zwischen den Volumina gibt.

Aus der Definition der Arbeit W_K , die der Kreisprozess leisten kann, ergibt sich

$$W_K = - \sum_i Q_i = - (Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41}) = - (Q_{12} + Q_{34}) \quad (5.30)$$

$$Q_{12} = n \cdot R \cdot T_{\max} \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5.31)$$

$$Q_{34} = n \cdot R \cdot T_{\min} \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} = -n \cdot R \cdot T_{\min} \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5.32)$$

$$\Rightarrow \frac{Q_{12}}{T_{\max}} = - \frac{Q_{34}}{T_{\min}} \Rightarrow \frac{Q_{12}}{T_{\max}} + \frac{Q_{34}}{T_{\min}} = 0 \quad . \quad (5.33)$$

Das Verhältnis der zugeführten Wärme $Q_{12} = Q_{\text{zu}}$ bezogen auf die vorherrschende Tempe-

ratur $T_{\max}$ ist identisch zu abgeführten Wärme $Q_{34} = Q_{\text{ab}}$ bezogen auf die vorherrschende Temperatur $T_{\min}$. Hieraus lässt sich die allgemeine Beziehung

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (5.34)$$

ableiten; wenn die Summe aller zu- und abgeführten Wärmemengen Q_i bezogen auf die jeweilige Temperaturen T_i gleich Null ist, handelt es sich um einen reversiblen Kreisprozess. Aus dieser Beziehung lässt sich bereits eine neue Zustandsgröße, die Entropie S mit

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (5.35)$$

definieren. Ist die Summe der Entropieänderungen bei einem Kreisprozess Null, so ist der Kreisprozess reversibel.

Für die Arbeit W_K , die der Carnot-Kreisprozess leisten kann, folgt damit

$$W_K = - \left(Q_{12} - \underbrace{\frac{T_{\min}}{T_{\max}} \cdot Q_{12}}_{Q_{34}} \right) = - \left(1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \right) \cdot Q_{12} \quad . \quad (5.36)$$

Die Fläche, die durch die Zustandsänderungen des Kreisprozess eingeschlossen wird (siehe Abb. 5.10), entspricht der Arbeit W_K , die der Prozess leisten kann.

Damit lautet der thermische Wirkungsgrad des Carnot-Kreisprozesses

$$\eta_{\text{th}} = \frac{|W_K|}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad . \quad (5.37)$$

Der Wirkungsgrad gibt den maximalen Anteil der Arbeit an, die aus der zugeführten Wärme gewonnen werden kann. Eine Maximierung des Wirkungsgrads kann durch eine Verkleinerung der Temperatur $T_{\min}$ des kalten Reservoirs bzw. durch eine Vergrößerung

der Temperatur $T_{\max}$ der warmen Reservoirs erreicht werden

$$\left. \begin{array}{l} T_{\min} \rightarrow 0 \text{ K} \\ T_{\max} \rightarrow \infty \text{ K} \end{array} \right\} \Rightarrow \eta_{th} \rightarrow 1 \quad . \quad (5.38)$$

Nähern sich die Temperaturen der beiden Reservoirs an, so geht der Wirkungsgrad η_{th} gegen Null

$$T_{\min} \rightarrow T_{\max} \Rightarrow \eta_{th} \rightarrow 0 \quad . \quad (5.39)$$

Schließlich zeigt sich an Gleichung (5.37), dass der Carnot-Kreisprozess nur dann Arbeit leisten kann, wenn $T_{\max} > T_{\min}$ ist.

5.4.1 Linksläufige Carnot-Kreisprozesse

Der oben dargestellte rechtsläufige Carnot-Kreisprozess leistet Arbeit, indem ein Temperaturgradient zwischen einem warmen und einem kalten Reservoir für den Antrieb der Maschine genutzt wird. Dieser Prozess lässt sich umkehren, indem ein linksläufiger Carnot-Kreisprozess betrachtet wird, um durch das Leisten von Arbeit W_K einen bestehenden Temperaturgradienten zu vergrößern. Unterschieden werden im Folgenden zwei Anwendungsfälle, die zwischen dem Nutzen des Kreisprozesses differenzieren: dem Erwärmen eines warmen Reservoirs (Wärmepumpe) oder dem Abkühlen eines kalten Reservoirs (Kältemaschine).

In Abbildung 5.11 ist der Carnot-Kreisprozess einer Wärmepumpe im p - V -Diagramm dargestellt. Analog zum rechtsläufigen Carnot-Kreisprozess setzt sich der linksläufige Carnot-Kreisprozess aus vier Zustandsänderungen zusammen – zwei isentropen und zwei isothermen. Die eingeschlossene Fläche gibt die Arbeit W_K an, die von außen dem System zugeführt werden muss, damit der Kreisprozess angetrieben wird. Dem kalten Reservoir wird isotherm von ② nach ③ bei der Temperatur $T_{\min}$ die Wärmemenge Q_{23} entzogen und dem System zugeführt. Dem warmen Reservoir wird isotherm von Zustand ④ nach Zustand ① bei hoher Temperatur $T_{\max}$ die Wärmemenge Q_{41} zugeführt und damit dem System entzogen.

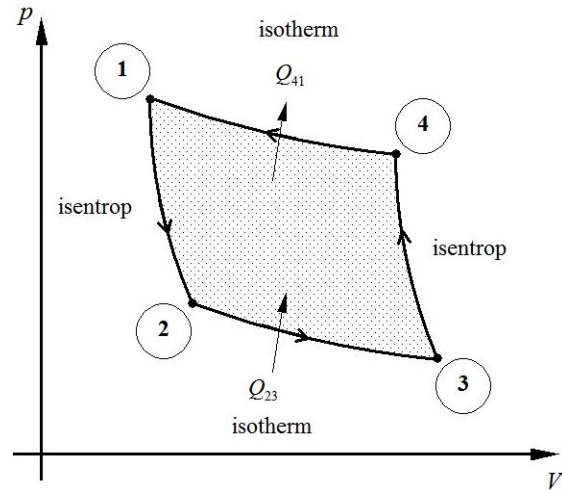


Abbildung 5.11. Linksläufiger Carnot-Kreisprozess als Wärmepumpe. Die Nutzenergie ist die Abgabe von Wärme Q_{41} . Die eingeschlossene Fläche entspricht der Arbeit W_K , die von außen zugeführt werden muss.

Analog zur Betrachtung beim rechtsläufigen Carnot-Kreisprozess lässt sich der Wirkungsgrad der Wärmepumpe definieren, wobei dieser als Leistungszahl ε bezeichnet wird. Die Leistungszahl ist das Verhältnis aus Nutzenergie und Aufwand. Bei der Wärmepumpe ist der Nutzen die abgeführte Wärme $Q_{41} = Q_{ab}$ an das warme Reservoir und der Aufwand die zugeführte Arbeit W_K

$$\varepsilon_{WP} = \frac{|Q_{ab}|}{W_K} = \frac{|Q_{ab}|}{-\sum_i Q_i} \quad (5.40)$$

Mit

$$\frac{Q_{23}}{T_{\min}} + \frac{Q_{41}}{T_{\max}} = 0 = \frac{Q_{zu}}{T_{\min}} + \frac{Q_{ab}}{T_{\max}} \quad (5.41)$$

aus den vier Zustandsänderungen folgt damit für die Leistungszahl der Wärmepumpe (unter Berücksichtigung, dass Q_{ab} negativ ist)

$$\varepsilon_{WP} = \frac{|Q_{ab}|}{-(Q_{zu} + Q_{ab})} = \frac{-Q_{ab}}{-\left(-\frac{T_{\min}}{T_{\max}} \cdot Q_{ab} + Q_{ab}\right)} = \frac{1}{1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}} = \frac{1}{\eta_{th}} \quad (5.42)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{WP} = \frac{T_{\max}}{T_{\max} - T_{\min}} \quad . \quad (5.43)$$

Die Leistungszahl hängt erneut lediglich von den Temperaturen der beiden Reservoirs ab und ist der Kehrwert des thermischen Wirkungsgrads des rechtsläufigen Carnot-Kreisprozesses. Da $\varepsilon > 1$ ist, kann eine Wärmepumpe aus der geleisteten Arbeit eine um den Faktor ε größere Wärmemenge abführen. Wärmepumpen werden technisch genutzt, um aus elektrischer Energie Raumwärme zu erzeugen. Typische Werte für Leistungszahlen moderner Wärmepumpen liegen zwischen 3 und 5. Häufig wird die Leistungszahl in der Anwendung auch als „Coefficient of Performance“, abgekürzt COP, bezeichnet.

Die Kältemaschine funktioniert identisch zur Wärmepumpe mit dem Unterschied, dass der Nutzen nun der Entzug von Wärme des kalten Reservoirs ist. Diese Wärmeenergie Q_{23} wird dem System zugeführt. Von außen muss erneut die Arbeit W_K zugeführt werden, um den Prozess anzutreiben. Für die Leistungszahl einer Kältemaschine ε_{KM} gilt folglich

$$\varepsilon_{KM} = \frac{|Q_{zu}|}{W_K} = \frac{Q_{zu}}{-(Q_{ab} + Q_{zu})} \quad (5.44)$$

$$= \frac{Q_{zu}}{-\left(-\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \cdot Q_{zu} + Q_{zu}\right)} = \frac{1}{\frac{T_{\max}}{T_{\min}} - 1} \quad (5.45)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{KM} = \frac{T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \quad . \quad (5.46)$$

Wie bereits bei der Wärmepumpe hängt die Leistungszahl ε_{KM} der Kältemaschine lediglich von den Temperaturen der beiden Reservoirs ab. Zwischen den Leistungszahlen ε_{WP} und

ε_{KM} besteht folgender Zusammenhang

$$\varepsilon_{\text{KM}} = \varepsilon_{\text{WP}} - 1 = \frac{1}{\eta_{\text{th}}} - 1 \quad . \quad (5.47)$$

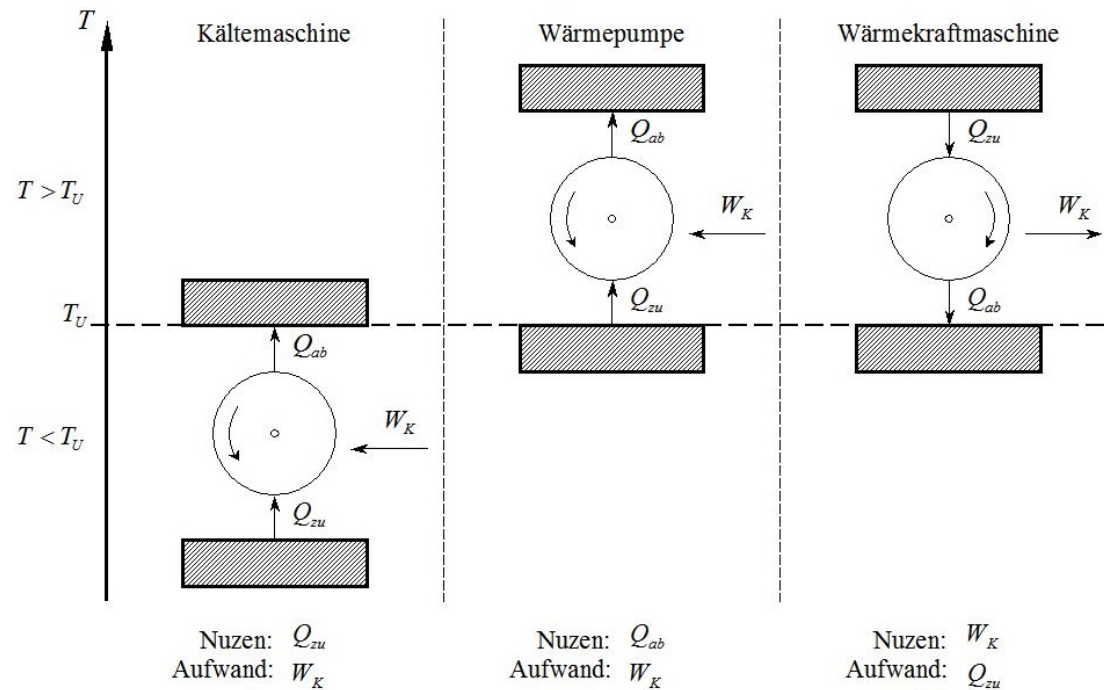


Abbildung 5.12. Vergleich von Kältemaschine, Wärmepumpe und Wärmekraftmaschine als Anwendungsfälle des Carnot-Kreisprozesses.

Abbildung 5.12 stellt noch einmal die drei Anwendungsfälle des Carnot-Kreisprozesses gegenüber. Die drei Prozesse unterscheiden sich in der Drehrichtung (rechtsläufig zum Leisten von Arbeit, linksläufig zur Wärmeaufnahme/-abgabe), der Art der Nutzenergie und der Art der zugeführten Energie. In der Anwendung wird bei der Kältemaschine und

der Wärmepumpe noch differenziert, dass bei der Kältemaschine ein kaltes Reservoir durch Wärmeentzug weiter gekühlt werden soll (Kühlschrank) und bei der Wärmepumpe einem Reservoir mit höherer Temperatur kontinuierlich Wärme zugeführt werden soll (Heizung). Die Referenztemperatur ist jeweils die Umgebungstemperatur T_U .

5.5 Arbeitsverhältnis

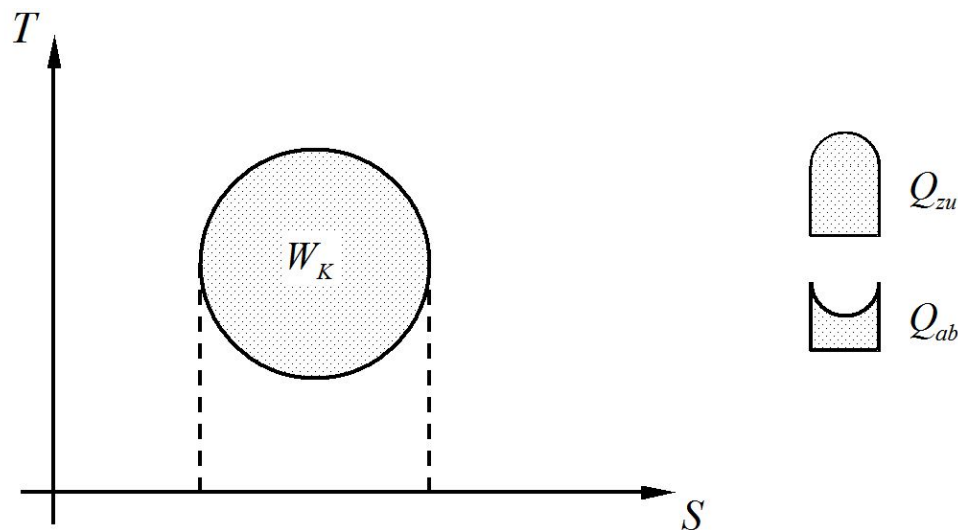


Abbildung 5.13. Darstellung der Arbeit W_K , die ein Kreisprozess leisten kann, und die zugehörigen Wärmemengen, die zugeführt bzw. abgeführt werden, im T - S -Diagramm.

Der thermische Wirkungsgrad eines Kreisprozesses ist als Verhältnis aus der Nutzarbeit zur zugeführten Wärme definiert

$$\eta_{\text{th}} = \frac{|W_K|}{Q_{\text{zu}}} \quad (5.48)$$

Die Arbeit W_K , die ein beliebiger Kreisprozess leisten kann, ergibt sich aus der negativen Summe der zugeführten Wärmemengen Q_{zu} und abgeführten Wärmemengen Q_{ab} . Die Wärmemengen lassen sich im T - S -Diagramm als Flächen unter den Kurven darstellen (siehe Abb. 5.13).

Der Carnot-Kreisprozess ist der thermodynamische Kreisprozess mit dem größten thermischen Wirkungsgrad η_{th} . Um den Prozess bestmöglich zu nutzen, gilt es, die hierbei abgegebene technische Arbeit zu maximieren. Hierzu wird die vom Gas an den Kolben abgegebene technische Arbeit $W_t^{(-)} < 0$ mit der vom Gas durch den Kolben aufgenommenen technischen Arbeit $W_t^{(+)} > 0$ ins Verhältnis gesetzt

$$\text{Druckminderung: } W_t^{(-)} = W_{t12} + W_{t23} \quad , \quad (5.49)$$

$$\text{Kompression: } W_t^{(+)} = W_{t34} + W_{t41} \quad . \quad (5.50)$$

Die zugehörigen Flächen bei einem rechtsläufigen Kreisprozess sind in Abbildung 5.14 dargestellt.

Das Arbeitsverhältnis r_W ist definiert als das Verhältnis der Arbeit W_K , die der Kreisprozess leisten kann, im Verhältnis zur abgeführten technischen Arbeit $W_t^{(-)}$. Dies lässt sich umformen zur Verhältnis aus der abgegeben und der zugeführten technischen Arbeit.

$$r_W = \frac{W_K}{W_t^{(-)}} = \frac{W_t^{(+)} + W_t^{(-)}}{W_t^{(-)}} = 1 + \frac{W_t^{(+)}}{W_t^{(-)}} \quad . \quad (5.51)$$

Ziel ist es das Erreichen eines großen Arbeitsverhältnisses r_W , um möglichst viel Arbeit technisch nutzen zu können. Eine effiziente Maschine benötigt demnach

- einen großen thermischen Wirkungsgrad η_{th} und
- ein großes Arbeitsverhältnis r_W .

Beim Carnot-Kreisprozess ist zwar der thermische Wirkungsgrad groß, jedoch ist das Arbeitsverhältnis sehr klein, woraus folgt, dass sich dieser Prozess in einer Maschine technisch nicht umsetzen lässt.

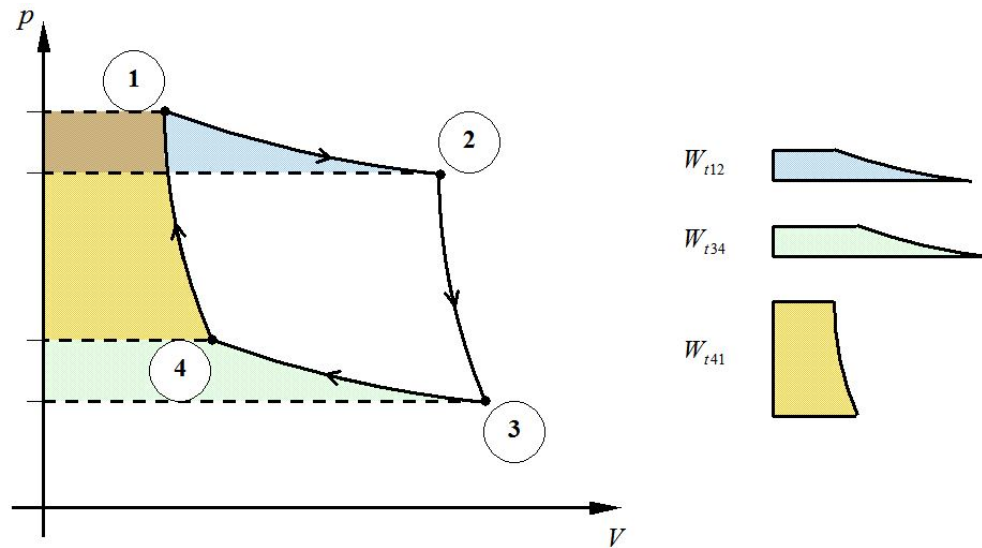


Abbildung 5.14. Darstellung des Arbeitsverhältnisses r_W bei einem Kreisprozess durch Ermittlung der technischen Arbeit W_t , die vom bzw. am System geleistet wird.

5.6 Entropie

Beim reversiblen Carnot-Kreisprozess wurde nach Gleichung (5.35) die Entropie S als neue Zustandsgröße eingeführt

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad . \quad (5.52)$$

Diese Definition ergab sich aus Erkenntnis, dass die in einem reversiblen Kreisprozess mit N Schritten Summe der Wärmemengen Q_i , die zu- oder abgeführt werden, bezogen

auf die jeweilige Temperatur T_i Null ist

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad . \quad (5.53)$$

Wird der Übergang von diskreten hin zu kontinuierlichen, infinitesimalen Zustandsänderungen vollzogen, ergibt sich das Kreisintegral

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad . \quad (5.54)$$

Das Kreisintegral $\oint$ deutet an, dass es sich um einen Kreisprozess handelt, d. h. in einer Abfolge von Wärmespeichern steht der letzte Wärmespeicher wieder im Austausch mit dem ersten Wärmespeicher. Bei einem beliebigen, reversiblen Kreisprozess gilt daher

$$\frac{\delta Q_{\text{reversibel}}}{T} = 0 \quad . \quad (5.55)$$

In Abbildung 5.15 ist ein beliebiger, kontinuierlicher Kreisprozess mit zwei Zuständen A und B dargestellt. Durch Aufspalten des Integrals in die Integrale $A \rightarrow B$ entlang des oberen Pfads und $B \rightarrow A$ entlang des unteren Pfads folgt

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{(\text{oben})}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{(\text{unten})}}{T} = 0 \quad (5.56)$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{(\text{oben})}}{T} = - \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{(\text{unten})}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{(\text{unten})}}{T} \quad (5.57)$$

Daraus folgt, dass es keine Rolle spielt, welcher Weg für die Integration von A nach B gewählt wird. Bei der durch das Integral ausgedrückten Größe, der Entropie S , handelt

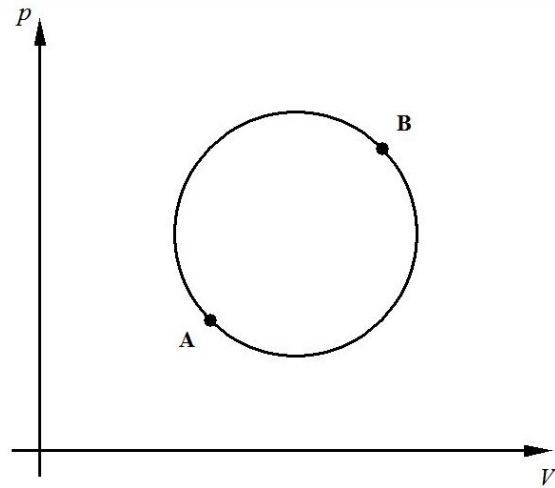


Abbildung 5.15. Beliebiger reversibler Kreisprozess im p - V -Diagramm mit zwei ausgewählten Punkten A und B .

es sich somit um eine Zustandsgröße.

$$S = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad . \quad (5.58)$$

Bei vollständig reversiblen Prozessen gilt für die Änderung der Entropie

$$dS = 0 \quad . \quad (5.59)$$

Reale Kreisprozesse sind jedoch nie vollständig reversibel, sondern immer irreversibel. Angenommen wird daher nun

$A \rightarrow B$ entlang des oberen Pfads sei irreversibel mit $\delta Q_{\text{irr}} = \delta Q_A$ und

$A \rightarrow B$ entlang des unteren Pfads sei irreversibel mit $\delta Q_{\text{rev}} = \delta Q_A + \delta Q_{\text{diss}}$.

Dann gilt allgemein

$$\int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} > \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} \quad (5.60)$$

$$\Rightarrow 0 = \oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{(\text{oben})}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{(\text{unten})}}{T} > \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irr}}^{(\text{oben})}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{(\text{unten})}}{T} \quad (5.61)$$

$$\Rightarrow 0 > \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irr}}^{(\text{oben})}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{(\text{unten})}}{T} = \oint \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} \quad (5.62)$$

Beim irreversible Kreisprozess gilt damit $\delta Q < 0$, da bei irreversiblen Prozessen über dissipative Verluste (z. B. Reibung) die Wärmemenge $\delta Q < 0$ an die Umgebung abgegeben wird.

Mit $S_A - S_B = \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{(\text{oben})}}{T}$ als Entropiedifferenz zwischen A und B ergibt sich

$$0 > (S_A - S_B) + \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} \quad (5.63)$$

$$\Rightarrow S_B - S_A = \Delta S > \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} \quad (5.64)$$

In einem abgeschlossenen, thermisch isolierten System gilt außerdem, dass $\delta Q_{\text{irr}} = 0$, da dem System die Wärme, die ihm an einer Stelle zugeführt wird, an anderer Stelle wieder entzogen werden muss.

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S > 0 \quad . \quad (5.65)$$

Zusammenfassend kann für die Entropieänderung ΔS festgehalten werden:

irreversibler Prozess: $\Delta S > 0$,

reversibler Prozess: $\Delta S = 0$,

unmöglicher Prozess: $\Delta S < 0$.

Daraus lässt sich eine weitere Formulierung des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ableiten

Bei allen von selbst ablaufenden (irreversiblen) Prozessen kann die Entropie stets nur zunehmen.

Somit lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: Sämtliche Prozesse in der Natur laufen unter Entropiezunahme ab und die Entropie des Universums strebt einem Maximum entgegen.

Jeder warme Körper ($T > 0\text{ K}$) enthält Entropie. Des Weiteren ist die Entropie eine mengenartige Größe; der kleinste Wert beträgt im absoluten Nullpunkt der Temperatur $S = 0\text{ J K}^{-1}$. Diese Aussage, dass die Entropie im absoluten Nullpunkt verschwindet, wird als **Dritter Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet. Je größer die Masse m oder die Temperatur T eines Körpers ist, desto größer ist die darin enthaltene Entropie S . Die Entropie strömt immer von Bereichen höherer Temperatur zu Bereichen niedrigerer Temperatur, d. h. eine Temperaturdifferenz ist, wie auch ein Konzentrationsunterschied oder eine chemische Reaktion, der Antrieb für die Entropieänderung. Entsprechend der Definition des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik kann Entropie nur größer werden. Eine Abnahme von Entropie in einem abgeschlossenen System kann durch Energiezufuhr erreicht werden. Damit können Prozesse, bei denen sich Entropie vergrößert, nicht von

selbst rückwärts ablaufen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Entropie ein Energieträger ist und Entropieströme sind immer mit einem Energiestrom verbunden. Die fünf Zustandsänderungen, die in 3.2 eingeführt wurden, lassen sich auf die Entropie S übertragen, indem die Änderungen der Temperatur T und der Entropie S betrachtet werden. Das T - S -Diagramm visualisiert, analog zum p - V -Diagramm, den Zusammenhang zwischen Temperatur und Entropie. In Abbildung 5.16 ist eine Zustandsänderung im T - S -Diagramm dargestellt. Ausgehend von Zustand ① wird einem geschlossenen System Wärme δQ zugeführt. Zusätzlich tritt bei der Entropieänderung noch die im System dissipierte Arbeit δW_{diss} als weiterer Term auf

$$dS = \frac{\delta Q + \delta W_{\text{diss}}}{T} \quad (5.66)$$

$$\Rightarrow \int_1^2 T dS = Q_{12} + W_{\text{diss}, 12} \quad (5.67)$$

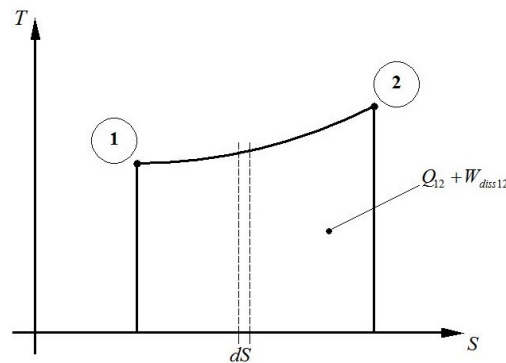


Abbildung 5.16. Zustandsänderung im T - S -Diagramm durch Wärmezufuhr Q .

Mit dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik $dU = \delta Q + \delta W$ lässt sich aus

$$\delta Q = n \cdot C_{m,V} dT + p dV \quad (5.68)$$

ableiten, dass mit $\delta Q = T dS$ folgt

$$dS = n \cdot C_{m,V} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV \quad . \quad (5.69)$$

Die ideale Gasgleichung $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ liefert

$$dS = n \cdot C_{m,V} \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \frac{dV}{V} \quad . \quad (5.70)$$

Integration dieser Gleichung führt auf

$$S_2 - S_1 = \Delta S(T, V) = n \cdot C_{m,V} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad . \quad (5.71)$$

Die Entropie S lässt sich damit als Funktion von der Temperatur T und des Volumens V darstellen. Für das totale Differential der Entropie ergibt sich

$$S = S(T, V) \quad (5.72)$$

$$\Rightarrow dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \quad (5.73)$$

Der Koeffizientenvergleich liefert

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = n \cdot C_{m,V} \cdot \frac{1}{T} \quad , \quad (5.74)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = n \cdot R \cdot \frac{1}{V} \quad . \quad (5.75)$$

Aus

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{p_2 \cdot V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{und} \quad (5.76)$$

$$R = C_{m,p} - C_{m,V} \quad (5.77)$$

lässt sich die Entropieänderung ΔS in Abhängigkeit vom Druck p und vom Volumen V schreiben als

$$\Delta S = n \cdot C_{m,V} \cdot \ln \frac{p_2 \cdot V_2}{p_1 \cdot V_1} + n \cdot (C_{m,p} - C_{m,V}) \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5.78)$$

$$\Rightarrow \Delta S(p, V) = n \cdot C_{m,V} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} + n \cdot C_{m,p} \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad . \quad (5.79)$$

Und schließlich folgt analog für die Entropieänderung ΔS in Abhängigkeit von Temperatur T und Druck p

$$\Delta S(T, p) = n \cdot C_{m,p} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - n \cdot R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \quad . \quad (5.80)$$

Die drei Gleichungen (5.71), (5.79) und (5.80) geben jeweils an, wie sich die Entropie bei einer Zustandsänderung in Abhängigkeit der drei Größen Druck, Volumen und Temperatur ändert. Dies lässt sich auf die fünf unterschiedlichen Zustandsänderungen anwenden, um jeweils die Entropieänderung zu bestimmen.

Isochore Zustandsänderung

Bei einer isochoren Zustandsänderung mit konstantem Volumen V ergibt sich für n Mol eines idealen Gases aus (5.71) und (5.79) für die Entropieänderung ΔS

$$\Delta S(p) = n \cdot C_{m,V} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \quad , \quad (5.81)$$

$$\Delta S(T) = n \cdot C_{m,V} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad . \quad (5.82)$$

Die beiden Gleichungen lassen sich über die ideale Gasgleichung äquivalent ineinander überführen. In Abbildung 5.17 ist der Verlauf einer isochoren Zustandsänderung im p - V und im T - S -Diagramm gegenübergestellt.

Die zu- oder abgeführte Wärmemenge erscheint im T - S -Diagramm als Fläche unter der

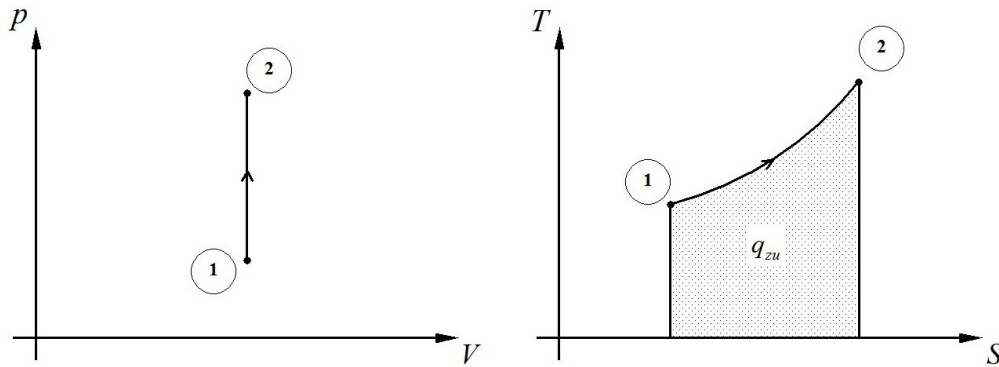


Abbildung 5.17. Isochore Zustandsänderung im p - V - und T - S -Diagramm. Der Druck wird bei konstantem Volumen V von p_1 nach p_2 vergrößert. Dadurch kommt es zu einer Temperatur- und Entropiezunahme.

Isochoren

$$Q = n \cdot C_{m,V} \cdot (T_2 - T_1) \quad . \quad (5.83)$$

Isobare Zustandsänderung

Ist der Druck p konstant, so folgt für die Entropieänderung ΔS aus den Gleichungen (5.79) und (5.80)

$$\Delta S(V) = n \cdot C_{m,p} \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad , \quad (5.84)$$

$$\Delta S(T) = n \cdot C_{m,p} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad . \quad (5.85)$$

Da die molare, isobare Wärmekapazität $C_{m,p}$ größer als die molare, isochore Wärmekapazität $C_{m,V}$ ist, verläuft die Isobare im T - S -Diagramm flacher als die Isochore (siehe Abb. 5.18).

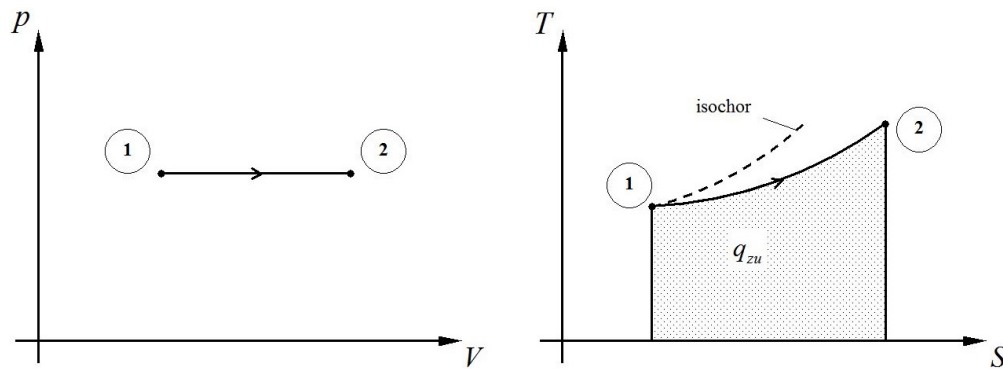


Abbildung 5.18. Isobare Zustandsänderung im p - V - und T - S -Diagramm. Das Volumen des Systems wird bei konstantem Druck p von V_1 nach V_2 vergrößert, sodass sich sowohl Temperatur T als auch Entropie S des Systems vergrößert. Die Isobare verläuft allerdings flacher als die Isochore, da die molare, isobare Wärmekapazität $C_{m,p}$ größer als die molare, isochore Wärmekapazität $C_{m,v}$ ist.

Die zu- oder abgeführte Wärmemenge Q erscheint im T - S -Diagramm erneut als Fläche unter der Isobaren:

$$Q = n \cdot C_{m,p} \cdot (T_2 - T_1) \quad . \quad (5.86)$$

Isotherme Zustandsänderung

Schließlich ergibt sich für die Änderung der Entropie ΔS bei konstanter Temperatur T aus den Gleichungen (5.71) und (5.80)

$$\Delta S(V) = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5.87)$$

$$\Delta S(p) = -n \cdot R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} = n \cdot R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \quad . \quad (5.88)$$

Im T - S -Diagramm stellt sich eine isotherme Zustandsänderung, die im p - V -Diagramm eine Hyperbel ist, als horizontale Linie parallel zur Abszisse dar (siehe Abb. 5.19).

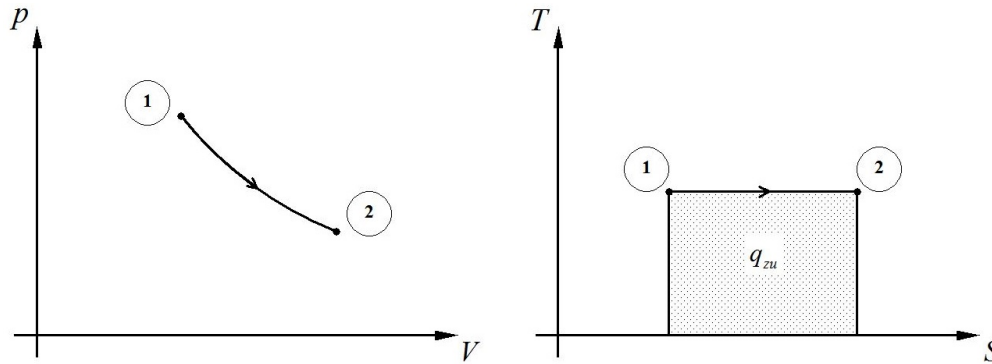


Abbildung 5.19. Isotherme Zustandsänderung im p - V - und T - S -Diagramm. Das ideale Gas wird von Zustand ① nach Zustand ② isotherm expandiert. Damit nimmt die Entropie S bei konstanter Temperatur T zu.

Die zu- oder abgeführte Wärmemenge erscheint im T - S -Diagramm als Fläche unter der Isothermen:

$$Q = T \cdot (S_2 - S_1) \quad . \quad (5.89)$$

Isentrope Zustandsänderung

Aus der Poisson-Gleichung

$$p \cdot V^\kappa = \text{konst.} \quad (5.90)$$

mit den Adiabatenexponenten $\kappa = C_{M,p}/C_{M,V}$ folgt

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\kappa \quad (5.91)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{p_2}{p_1} = \kappa \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (5.92)$$

$$\Rightarrow C_{M,V} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} = C_{M,p} \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (5.93)$$

$$\Rightarrow 0 = C_{M,V} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} - C_{M,p} \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (5.94)$$

$$\Rightarrow 0 = \underbrace{n \cdot C_{M,V} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} + n \cdot C_{M,p} \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}}_{=\Delta S \text{ nach Gleichung (5.79)}} \quad (5.95)$$

$$\Rightarrow 0 = \Delta S \quad . \quad (5.96)$$

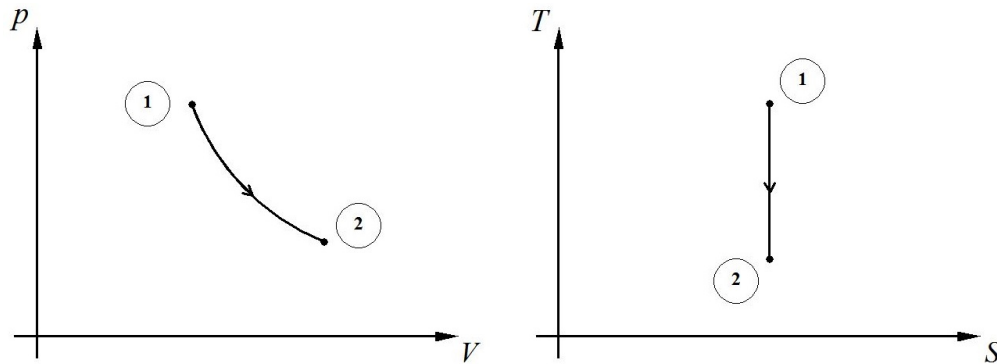


Abbildung 5.20. Gegenüberstellung einer isentropen Zustandsänderung im p - V - und T - S -Diagramm. Das ideale Gas wird isentrop von Zustand ① zu Zustand ② expandiert. Damit verkleinert sich die Temperatur T bei konstanter Entropie S .

Die Entropie S ist damit bei einer isentropen Zustandsänderung konstant. In Abbildung 5.20 ist der zugehörige Pfad im p - V - und im T - S -Diagramm dargestellt. Da es zu keinem Wärmeaustausch mit der Umgebung kommt, ist die Fläche unter der Kurve Null.

Polytrope Zustandsänderung

Bei der polytropen Zustandsänderung gilt für den Zusammenhang zwischen Druck p und Volumen V die Poisson-Gleichung mit dem Polytropenexponenten n

$$p \cdot V^n = \text{konst.} \quad (5.97)$$

In Gleichung (3.79) wurde die Wärme Q hergeleitet, die bei einer polytropen Zustandsänderung zwischen System und Umgebung ausgetauscht wird. Für die Änderung δQ gilt demnach mit der Molzahl $\tilde{n}$

$$\delta Q = \tilde{n} \cdot C_{M,V} \cdot \frac{n - \kappa}{n - 1} \cdot dT \quad . \quad (5.98)$$

Damit gilt für die Entropieänderung ΔS

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{n} \cdot C_{M,V} \cdot \frac{n - \kappa}{n - 1} \cdot \frac{dT}{T} \quad (5.99)$$

$$\Rightarrow \Delta S = \tilde{n} \cdot C_{M,V} \cdot \frac{n - \kappa}{n - 1} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad . \quad (5.100)$$

Der Verlauf der Polytrope ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Die Fläche unter der Kurve gibt die ausgetauschte Wärmemenge Q an.

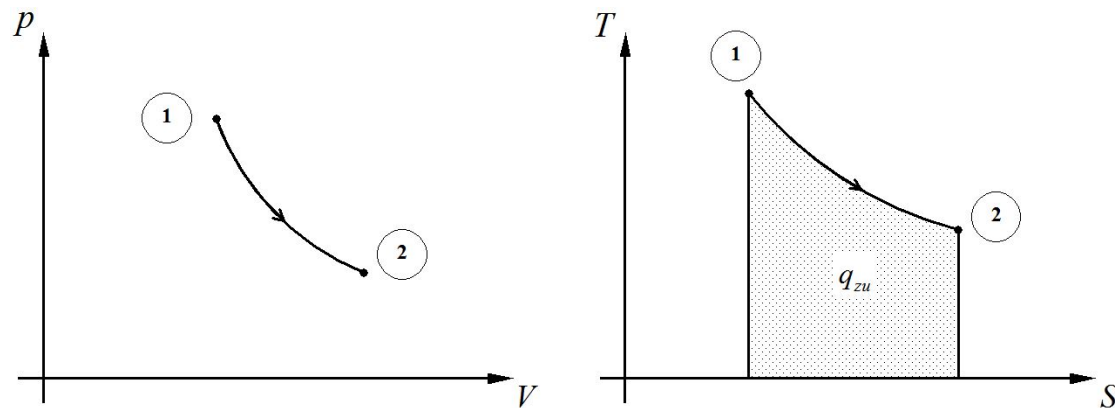


Abbildung 5.21. Polytrope Zustandsänderung im p - V - und im T - S -Diagramm. Für den Polytropenexponenten gilt im Diagramm $n > \kappa$ (oder $n < 1$), sodass die Polytrope exponentiell abfällt. Wäre $1 < n < \kappa$, so würde die Polytrope im T - S -Diagramm exponentiell ansteigen (siehe Abb. 5.22).

Gegenüberstellung der Zustandsänderungen im p - V - und T - S -Diagramm

Abbildung 5.22 stellt die fünf Zustandsänderungen (isochor, isobar, isotherm, isentrop und polytrop) im p - V -Diagramm und im T - S -Diagramm gegenüber. Bei der Polytrope gilt für den Polytropenexponenten $1 < n < \kappa$. Die Fläche unter den Kurven im p - V -Diagramm gibt die Volumenänderungsarbeit W_V an, die Fläche unter den Kurven im T - S -Diagramm entspricht der zu- bzw. abgeführten Wärmemenge Q .

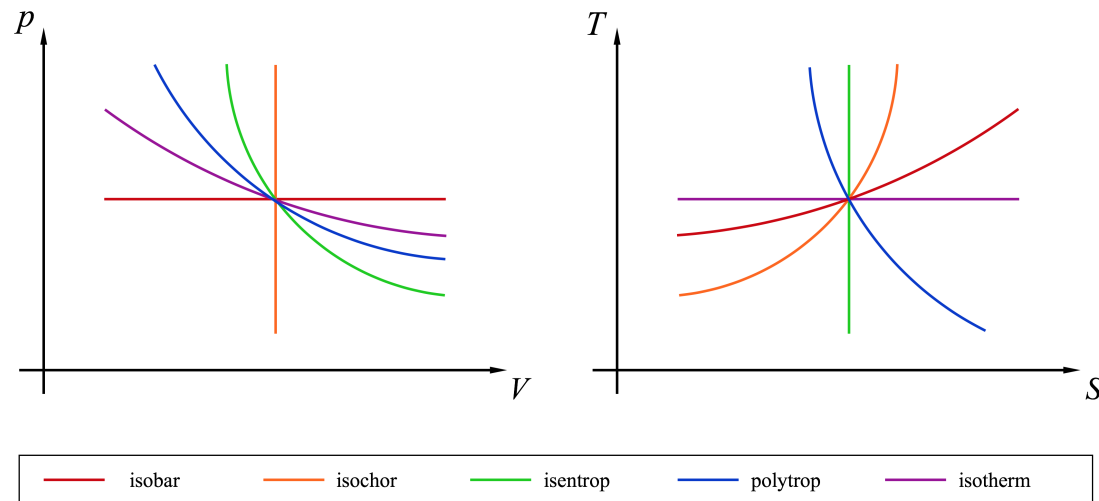


Abbildung 5.22. Gegenüberstellung der Zustandsänderungen im p - V - und T - S -Diagramm. Bei der dargestellten Polytrope ist der Polytropenexponent $1 < n < \kappa$. Wäre $n > \kappa$ oder $n < 1$, so würde die polytrope exponentiell ansteigen (siehe Abb. 5.21).

6 Strömungsmechanik

Die Strömungsmechanik beschreibt das Verhalten von Flüssigkeiten und Gasen, den Fluiden, mithilfe physikalischer Gesetze. Der Schwerpunkt wird in diesem Skript auf die Fluidstatik, also die Lehre von ruhenden Fluiden, und den Grundlagen der Hydrodynamik, d. h. der Lehre von strömenden Flüssigkeiten gelegt. In beiden Fällen wird von homogenen Fluiden ausgegangen.

6.1 Fluidstatik

Die Fluidstatik als Teilgebiet der Strömungsmechanik beschäftigt sich mit dem Verhalten von ruhenden Fluiden (Flüssigkeiten und Gasen). Ruhend bedeutet, dass sich das Fluid innerhalb eines Volumens nicht bewegt und es zu keiner Strömung des Fluids kommt. Unterscheiden lässt sich in der Fluidstatik die Hydrostatik als Beschreibung von inkompressiblen Fluiden (in der Regel Flüssigkeiten) und der Aerostatik als Beschreibung von kompressiblen Fluiden (Gasen).

Aus dem ersten Newtonschen Axiom

Ein Körper verharrt im Zustand der Ruhe oder gleichförmigen Translation (Bewegung), sofern er nicht durch einwirkende Kräfte zur Änderung seines Zustandes gezwungen wird.

folgt, dass die Summe aller Kräfte, die auf einen Körper im Gleichgewicht wirken, Null ist

$$\sum_i F_i = F_{\text{Res}} = 0 \quad . \quad (6.1)$$

Wird dieses Axiom auf Körper in einem ruhenden oder strömenden Medium (Fluid) angewandt, so wird ein Volumenelement mit infinitesimalen Abmessungen betrachtet. Die am betrachteten Element angreifenden Kräfte sind

1. Gewichtskraft: Kraft, die aus der Masse des Körpers und der Erdanziehung resultiert,

2. Oberflächenkraft: Kraft, die das (strömende) Fluid auf den Körper ausübt:

- (a) Flüssigkeitsdruck: radial/senkrecht zur Oberfläche wirkende Kräfte.
- (b) Schubspannung τ : tangential zur Oberfläche wirkende Kräfte.

In der Fluidstatik werden nur Fälle betrachtet, bei denen sich das Fluid im Zustand der Ruhe befindet. Der hydrostatische Druck ist eine skalare Größe ohne Richtung und wird auch als Schweredruck oder Gravitationsdruck bezeichnet. In Abbildung 6.1 ist der hydrostatische Druck auf eine gekrümmte Oberfläche dargestellt. Die Kraft, die durch den hydrostatischen Druck ausgeübt wird, steht immer senkrecht auf der Oberfläche A . Gäbe es eine Kraftkomponente tangential zur Oberfläche, so würde diese Kraft zu einer Bewegung der Fluidteilchen entlang der Oberfläche führen, bis die tangentialen Kraftkomponente verschwindet.

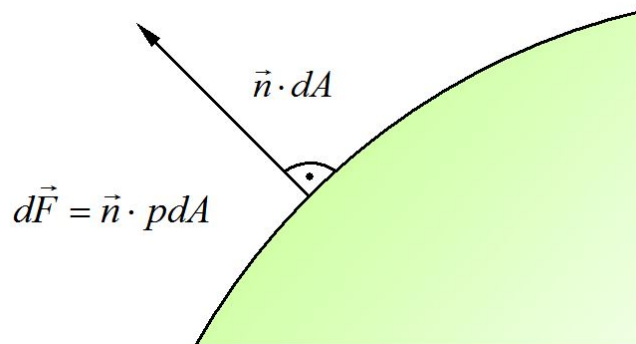


Abbildung 6.1. Die Richtung der wirkenden Kraft $d\mathbf{F}$ steht senkrecht auf der Oberfläche A mit dem Normalenvektor $\mathbf{n}$.

6.2 Barometrische Höhenformel

Mithilfe der hydrostatischen Grundgleichung soll die barometrische Höhenformel abgeleitet werden. Hierzu wird ein infinitesimales Zylinderelement der Masse dm und des Volumens

dV in einem Fluid mit der Grundfläche A in der x - y -Ebene und der Höhe dz betrachtet (siehe Abb. 6.2) betrachtet. Die Erdbeschleunigung $\mathbf{g}$ wirke in negative z -Richtung. In dem Zylinderelement ist ein Fluid der Dichte ρ eingeschlossen.

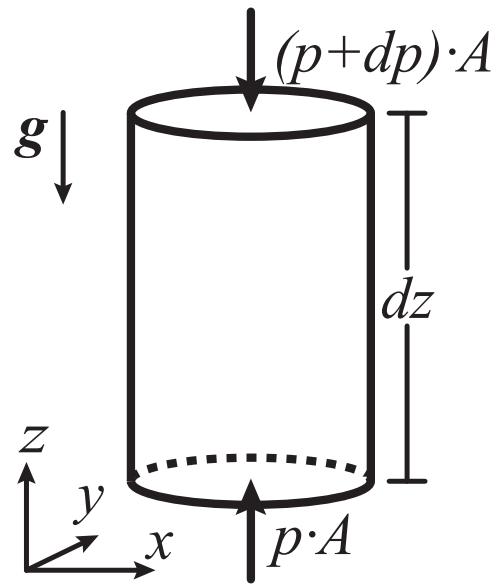


Abbildung 6.2. Zylinderelement zur Bestimmung der hydrostatischen Grundgleichung. Der Zylinder habe eine Oberfläche A und die Höhe dz . In negative z -Richtung wirke die Erdbeschleunigung $\mathbf{g}$.

Von unten wirkt bei $z = 0$ auf den Zylinder der Druck p in positive z -Richtung, der durch das umgebende Fluid ausgeübt wird. Von oben bei $z = dz$ wirkt auf die obere Fläche der Druck $p + dp$, der sich um dp vom Druck auf der Unterseite des Zylinders unterscheidet. Darüber hinaus wirkt auf die untere Fläche des Zylinders noch die Gewichtskraft G mit

$$G = dm \cdot g = (\rho \cdot dV) \cdot g = \rho \cdot (A \cdot dz) \cdot g \quad . \quad (6.2)$$

Damit das Zylinderelement in Ruhe ist, müssen sich alle Kräfte, die auf den Zylinder wirken, aufheben

$$\sum F_z = 0 \quad (6.3)$$

$$\Rightarrow 0 = p \cdot A - \varrho \cdot A \cdot g \cdot dz - (p + dp) \cdot A \quad (6.4)$$

$$\Rightarrow dp = -\varrho \cdot g \cdot dz \quad . \quad (6.5)$$

Der Druck p ändert sich damit in Richtung der Erdbeschleunigung

$$\frac{dp}{dz} = -\varrho \cdot g \quad . \quad (6.6)$$

Für ein inkompressibles Fluid ($\varrho = \text{konst.}$), wie zum Beispiel eine Flüssigkeit, folgt durch Integration (wobei die Integrationsgrenzen zu beachten sind, da der Druck mit wachsender Tiefe bis zur Tiefe $-h$ bei einer inkompressiblen Flüssigkeit zunimmt)

$$\int dp = - \int_0^{-h} \varrho \cdot g \, dz \quad (6.7)$$

$$\Rightarrow p = \varrho \cdot g \cdot h + p_0 \quad (6.8)$$

mit der Randbedingung, dass bei $h = 0$ (also an der Oberfläche der Flüssigkeit) der Druck $p = p_0$ ist. Damit ergibt sich die **hydrostatische Grundgleichung (HGG)**

$$p(h) = p_0 + \varrho \cdot g \cdot h \quad (6.9)$$

Der Druck p ändert sich linear mit der Höhe h . Zudem wirkt der statische Druck p_0 auf die Fluidsäule.

In der Atmosphäre ergibt sich unter der Annahme, dass sich die Luft wie ein ideales, kompressibles Gas mit $p = \varrho \cdot R_L \cdot T$ und $\varrho = \frac{m}{V}$ mit der spezifischen Gaskonstante R_L

für Luft verhält

$$\frac{dp}{dz} = -\varrho \cdot g = -\frac{p}{R_L \cdot T} \cdot g \quad (6.10)$$

Wird vereinfachend angenommen, dass die Atmosphäre isotherm ist ($T = T_0 = \text{konst.}$), folgt die barometrische Höhenformel

$$\frac{dp}{p} = -\frac{g}{R_L \cdot T_0} \cdot z \quad (6.11)$$

$$\Rightarrow \int \frac{dp}{p} = -\frac{g}{R_L \cdot T_0} \cdot \int z \quad (6.12)$$

$$\Rightarrow \ln p = -\frac{g}{R_L \cdot T_0} \cdot z + k \text{ mit der Integrationskonstanten } k \quad (6.13)$$

$$\Rightarrow p = \exp \left\{ -\frac{g}{R_L \cdot T_0} \cdot z + k \right\} \quad (6.14)$$

Um die Integrationskonstante zu bestimmen, wird die Randbedingung ausgenutzt, dass am Erdboden bei $z = 0$ der Druck $p = p_0$ sei

$$\Rightarrow p(z=0) = p_0 = \underbrace{\exp \left\{ -\frac{g}{R_L \cdot T_0} \cdot z \right\}_{z=0}}_{=1} \cdot \exp \{k\} = \exp \{k\} \quad (6.15)$$

$$\Rightarrow p_0 = \exp \{k\} \quad . \quad (6.16)$$

Damit ergibt sich die Druckabhängigkeit p von der Höhe z . Der Druck nimmt bei einer isothermen Atmosphäre exponentiell mit der Höhe ab.

$$p = p_0 \cdot \exp \left\{ -\frac{g}{R_L \cdot T_0} \cdot z \right\} \quad . \quad (6.17)$$

6.3 Richtungskomponenten des Drucks

In obiger Herleitung wurden Druckterme, die senkrecht auf die Zylinderoberfläche wirken, nicht betrachtet, da diese sich gegenseitig aufheben. Dies soll im Folgenden anhand der auftretenden Drücke auf ein Prisma untersucht werden (siehe Abb. 6.3).

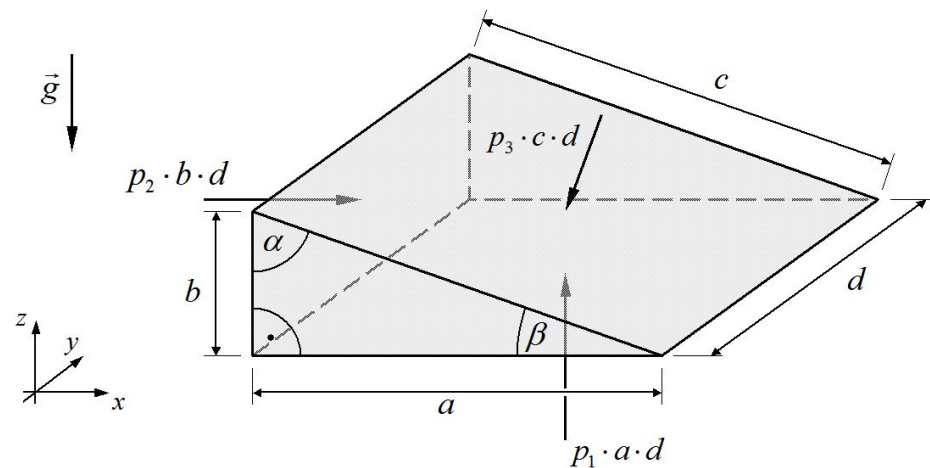


Abbildung 6.3. Darstellung der auftretenden Druckterme, die auf ein prismatisches Element in einem Fluid wirken.

Auf das prismatische Element in einem Fluid wirken drei Kräfte

$$\text{von unten } F_1 = p_1 \cdot (a \cdot d) \quad , \quad (6.18)$$

$$\text{von links } F_2 = p_2 \cdot (b \cdot d) \quad , \quad (6.19)$$

$$\text{von schräg oben } F_3 = p_3 \cdot (c \cdot d) \quad (6.20)$$

mit den drei Drücken p_1 , p_2 und p_3 . Die beiden Kräfte auf die Dreiecke von vorne und von hinten heben sich durch die Flächengleichheit gegenseitig auf. Die Erdbeschleunigung g wirkt senkrecht nach unten in negative z -Richtung. Das Element soll sich im Gleichgewicht

befinden, d. h. sämtliche Kräfte auf das Element müssen verschwinden. Komponentenweise in x - und in z -Richtung bedeutet dies

$$\sum F_x = 0 \Rightarrow 0 = p_2 \cdot b \cdot d - p_3 \cdot c \cdot d \cdot \cos \alpha \quad , \quad (6.21)$$

$$\sum F_z = 0 \Rightarrow 0 = p_1 \cdot a \cdot d - p_3 \cdot c \cdot d \cdot \cos \beta - \underbrace{\frac{1}{2} \cdot a \cdot b \cdot d \cdot \varrho \cdot g}_{\text{Gewichtskraft } m \cdot g} \quad . \quad (6.22)$$

mit den jeweiligen Komponenten von F_3 in x - und z -Richtung.

Mit $\cos \alpha = \frac{b}{c}$ und $\cos \beta = \frac{a}{c}$ folgt für Gleichung (6.22):

$$0 = p_1 \cdot c \cdot d \cdot \cos \beta - p_3 \cdot c \cdot d \cdot \cos \beta - \frac{1}{2} \cdot c^2 \cdot d \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \varrho \cdot g \quad . \quad (6.23)$$

Wird das prismatische Element nun infinitesimal klein, also geht $c \rightarrow 0$, dann bleiben $\cos \alpha$ und $\cos \beta$ erhalten. Zunächst geht $c^2 \rightarrow 0$, sodass folgen muss, damit die Gleichung Null werden kann

$$p_1 = p_3 \quad . \quad (6.24)$$

Damit sind die Druckkomponenten p_1 und p_3 betragsmäßig gleich groß und heben sich gegenseitig auf. Das bedeutet, dass die Orientierung der Oberfläche *keine* Rolle spielt.

6.4 Hydrostatischer Auftrieb

Ein Körper, der in Fluid getaucht wird, erfährt einen scheinbaren Gewichtsverlust oder Auftrieb, der dem Gewicht der von ihm verdrängten Flüssigkeit entspricht. Der Grund hierfür ist ein geringerer Druck auf die Oberseite Körpers gegenüber dem Druck auf die Unterseite.

In Abbildung 6.4 befindet sich ein Würfel mit der Kantenlänge a in einen großen Behälter der Höhe h , der mit einem Fluid gefüllt ist. Der Abstand der Unterseite des Würfels zum

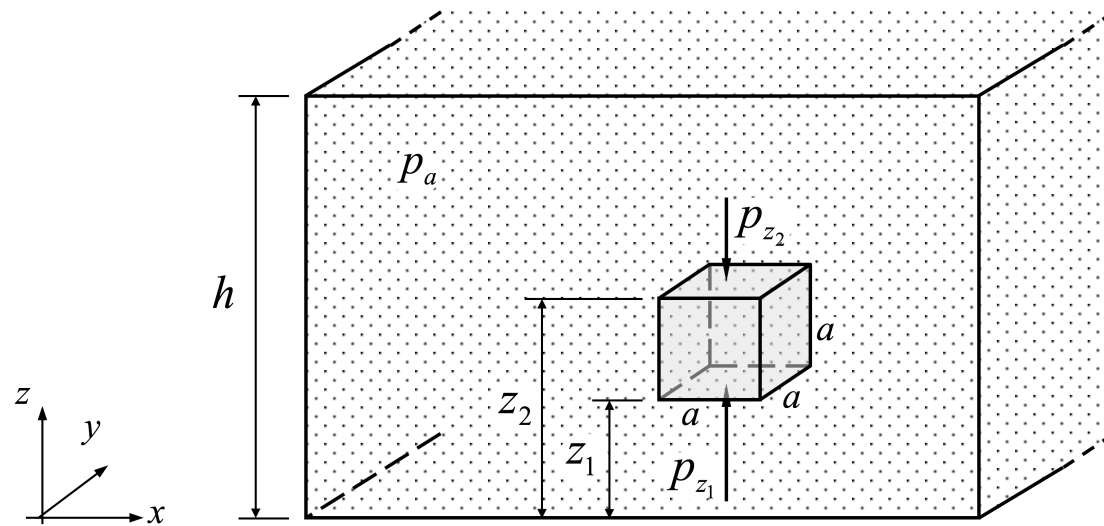


Abbildung 6.4. Ein Würfel der Kantenlänge a ist in ein Behälter mit Flüssigkeit getaucht. Der Würfel erfährt eine Auftriebskraft, die ihn nach oben drückt.

Boden des Behälters sei z_1 , die Abstand der Oberseite zum Boden sei $z_2 = z_1 + a$. Der Atmosphärendruck p_a wirkt von oben auf die Flüssigkeit im Behälter. Auf den Würfel wirken folgende Kräfte

$$F_1 = p_1 \cdot a^2 \quad , \quad (6.25)$$

$$F_2 = -p_2 \cdot a^2 \quad , \quad (6.26)$$

$$\Rightarrow \text{Auftriebskraft: } F_A = F_1 + F_2 = p_1 \cdot a^2 - p_2 \cdot a^2 \quad . \quad (6.27)$$

Um die beiden Drücke p_1 und p_2 zu bestimmen, wird die hydrostatische Grundgleichung (6.9) verwendet

$$p(h) = p_a + \varrho \cdot g \cdot h \quad . \quad (6.28)$$

Damit folgt für p_1 und p_2

$$p_1 = p_a + \varrho \cdot g \cdot h - \varrho \cdot g \cdot z_1 \quad , \quad (6.29)$$

$$p_2 = p_a + \varrho \cdot g \cdot h - \varrho \cdot g \cdot z_2 \quad . \quad (6.30)$$

Daraus resultiert für die Auftriebskraft F_A

$$F_A = (p_a + \varrho \cdot g \cdot h - \varrho \cdot g \cdot z_1) \cdot a^2 - (p_a + \varrho \cdot g \cdot h - \varrho \cdot g \cdot z_2) \cdot a^2 \quad (6.31)$$

$$= (\varrho \cdot g \cdot z_2 - \varrho \cdot g \cdot z_1) \cdot a^2 \quad (6.32)$$

$$= \varrho \cdot g \cdot a^2 \cdot (z_2 - z_1) \quad (6.33)$$

Mit der Flüssigkeitsdichte in dem Behälter $\varrho = \varrho_F$ und $z_2 - z_1 = a$ folgt schließlich für die Auftriebskraft

$$F_A = \varrho_F \cdot g \cdot a^3 = \varrho_F \cdot g \cdot \tau \quad (6.34)$$

$$\tau: \text{das vom Körper verdrängte Volumen.} \quad (6.35)$$

Die Auftriebskraft F_A ist unabhängig vom Material des Körpers, dessen Eintauchtiefe und von der Form des Körpers. Ist die Gewichtskraft $G = m \cdot g$ des untergetauchten Körpers gleich der Auftriebskraft F_A , dann schwebt der Körper. Für den schwimmenden bzw. schwebenden Körper gilt, dass das von ihm verdrängte Fluid genauso schwer ist wie er selbst. Die Auftriebskraft wirkt in Flüssigkeiten wie in Gasen, wobei der Auftrieb in Gasen ein Vielfaches kleiner als in Flüssigkeiten ist, da die Dichte ϱ von Gasen rund drei Größenordnungen kleiner als die Dichte von Flüssigkeiten ist.

6.5 Kraft auf ebene Fläche

Ein weiteres Anwendungsbeispiel für die hydrostatische Grundgleichung ist der Druckverlauf an einer ebenen Wand. Angenommen wird ein Behälter mit der Höhe h . Die Seitenwand habe die Breite b . Auf die Flüssigkeit in dem Behälter wirkt von oben der Atmosphärendruck p_a (siehe Abb. 6.5). Durch den in einer ruhenden Flüssigkeit

herrschenden Druck wird auf die begrenzenden Seitenwände eine Kraft $d\mathbf{F}$ ausgeübt.

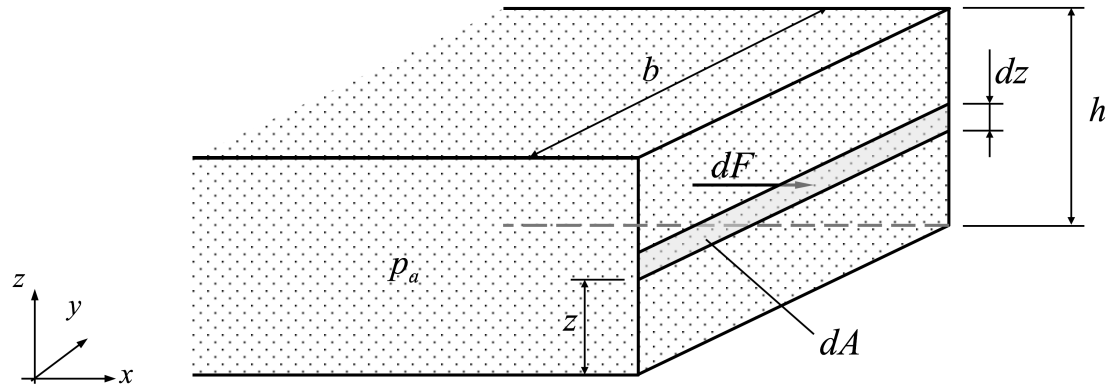


Abbildung 6.5. Berechnung der wirkenden Kraft auf eine Seitenwand eines mit Flüssigkeit befüllten Behälters. Die Wand habe die Höhe h und die Breite b .

Aus der hydrostatischen Grundgleichung (6.9) folgt für den Druck p in Abhängigkeit der Höhe z

$$p(z) = p_a + \varrho \cdot g \cdot (h - z) \quad . \quad (6.36)$$

Der Druck p setzt sich aus dem statischen Druckterm p_a (Atmosphärendruck auf die Oberfläche der Flüssigkeit) und dem Druckterm durch die Flüssigkeitstiefe z zusammen. Die Kraft dF auf ein infinitesimales Flächenelement dA beträgt

$$dF = (p_{\text{innen}} - p_a) \cdot dA \quad (6.37)$$

$$= (p_a + \varrho \cdot g \cdot (h - z) - p_a) \cdot dA \quad (6.38)$$

$$= \varrho \cdot g \cdot (h - z) \cdot dA \quad . \quad (6.39)$$

Da von außen auf die Seitenwand ebenfalls der Atmosphärendruck p_a wirkt, fällt dieser Term weg. Um die Gesamtkraft F zu bestimmen, muss über sämtliche Kräfte dF entlang

der Fläche dA integriert werden. Für die Fläche gilt $dA = b \cdot dz$

$$\int dF = \int_A \varrho \cdot g \cdot (h - z) \cdot dA \quad (6.40)$$

$$\Rightarrow \int dF = \int_0^h \varrho \cdot g \cdot (h - z) \cdot b \, dz \quad (6.41)$$

$$\Rightarrow F = b \cdot \varrho \cdot g \cdot \int_0^h (h - z) \, dz \quad (6.42)$$

$$= b \cdot \varrho \cdot g \cdot \left[h \cdot z \Big|_0^h - \frac{1}{2} \cdot z^2 \Big|_0^h \right] \quad (6.43)$$

$$= b \cdot \varrho \cdot g \cdot \left(h^2 - \frac{1}{2} \cdot h^2 \right) \quad (6.44)$$

$$= b \cdot \varrho \cdot g \cdot \frac{h^2}{2} \quad (6.45)$$

Die Kraft F , die auf die Seitenwand wirkt, ist das Produkt aus der Dichte ϱ , der Erdbeschleunigung g , der Breite b der Wand sowie dem halben Quadrat der Höhe h . Schließlich gilt es noch, den Angriffspunkt der soeben bestimmten Kraft zu bestimmen. Hierzu muss das Integral über die Höhe z und die Kraft F gleich dem Hebelarm z_S multipliziert mit der Schwerpunktskraft F_S sein (siehe Abb. 6.6).

$$F_S \cdot z_S = \int_0^h z \, dF \quad (6.46)$$

$$\Rightarrow F_S \cdot z_S = \int_0^h \underbrace{z}_{\text{Hebelarm}} \cdot \underbrace{p_{\text{res}} \cdot b \, dz}_{\text{Kraft}} \quad (6.47)$$

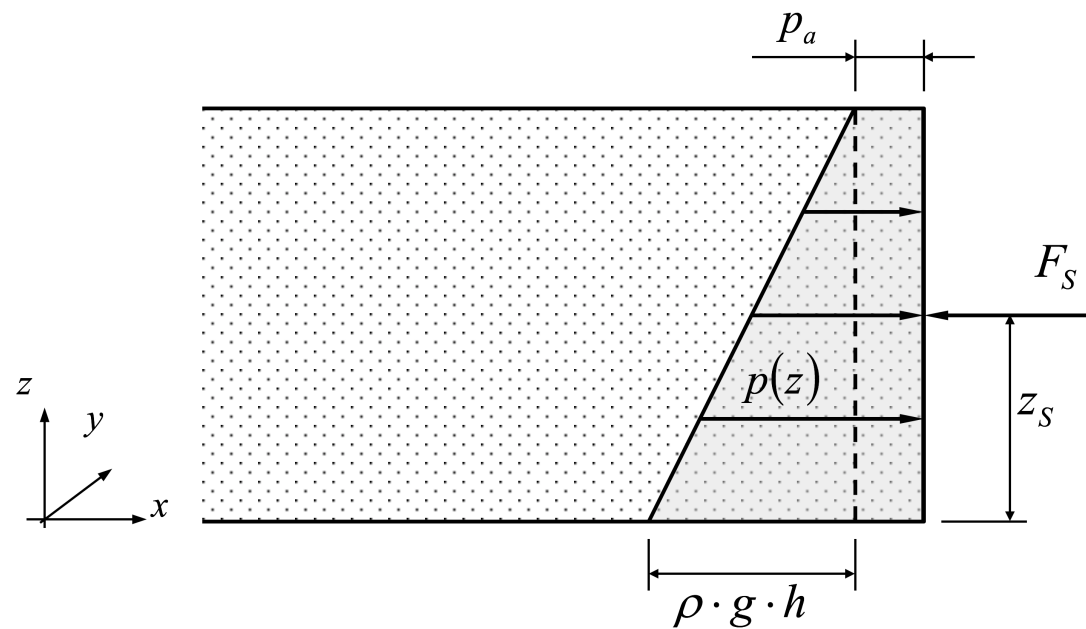


Abbildung 6.6. Berechnung des Angriffspunkts der Schwerpunktskraft auf die Seitenwand. Der Druck p wächst linear mit der Tiefe z und weist einen zusätzlichen konstanten Term p_a auf.

Der resultierende Druck p_{res} ergibt sich aus der hydrostatischen Grundgleichung (6.9)

$$F_S \cdot z_S = \int_0^h z \cdot \rho \cdot g \cdot (h - z) \cdot b \, dz \quad (6.48)$$

$$= \int_0^h b \cdot \rho \cdot g \cdot (h \cdot z - z^2) \, dz \quad . \quad (6.49)$$

Die Schwerpunktkraft F_S wurde in Gleichung (6.45) bestimmt. Damit folgt für den Angriffspunkt z_S der Schwerpunktskraft F_S

$$z_S = \frac{\int_0^h b \cdot \varrho \cdot g \cdot (h \cdot z - z^2) dz}{b \cdot \varrho \cdot g \cdot \frac{h^2}{2}} \quad (6.50)$$

$$= \frac{\int_0^h (h \cdot z - z^2) dz}{\frac{h^2}{2}} \quad (6.51)$$

$$\Rightarrow z_S = \frac{\frac{h^3}{2} - \frac{h^3}{3}}{\frac{h^2}{2}} = \frac{\frac{h^3}{6}}{\frac{h^2}{2}} = \frac{1}{3} \cdot h \quad . \quad (6.52)$$

Die resultierende Schwerpunktskraft F_S greift bei an der Seitenwand bei einem Drittel der Höhe, gemessen von der Unterseite des Behälters an. Aus dieser Herleitung lassen sich die Kräfte und damit die Dicke einer Staumauer bestimmen, die für ein Pumpspeicherkraftwerk notwendig wäre.

6.6 Fluiddynamik

Die Bewegung flüssiger oder gasförmiger Stoffe (Fluide) wird als Strömungsvorgang bezeichnet. Im Rahmen der Mechanik beziehen sich die dort existierenden Gesetze auf feste Körper bzw. Massenpunkte, die einzeln betrachtet werden. Im Gegensatz dazu wird bei einem Strömungsvorgang die Bewegung eines Kontinuums beschrieben, wobei die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen berücksichtigt werden muss.

Die Bewegung von Teilchen in einem Fluid lässt sich mithilfe der Newtonschen Bewe-

gungsgleichungen abbilden

$$\mathbf{F} = m \cdot \mathbf{a} \quad . \quad (6.53)$$

Dabei beschreibt eine Bahnlinie den zeitlichen Verlauf eines Teilchens, den es beim Fluss in dem Fluid zurücklegt. Um diese Bahn zu beschreiben, müssen für jedes Teilchen der Ortsvektor $\mathbf{r}$ und die Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ bekannt sein

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}_0, t) \quad (6.54)$$

$$\text{mit } \mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_0(t = 0) \quad . \quad (6.55)$$

Für allgemeine Fragestellungen in der Strömungsmechanik ist diese Darstellung, die sogenannte Lagrange-Darstellung, nicht sinnvoll, da die Weg-Zeit-Beschreibung einzelner Fluidteilchen sehr aufwändig ist. Zudem sind für die Beschreibung eines Fluids die makroskopischen Größen der Strömung (Dichte, Druck, Geschwindigkeit etc.) relevant, ohne die Einzelgrößen jedes Teilchens kennen zu müssen.

Zielführender ist daher die Beschreibung von Strömungsvorgängen mithilfe eines Geschwindigkeitsfelds (siehe Abb. 6.7)

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (6.56)$$

Eine Bahnlinie ist die Verbindungslinie, die ein Fluidteilchen durchläuft, während eine Stromlinie die Tangente an das Geschwindigkeitsfeld ist.

Zur Vereinfachung werden inkompressible Fluide, d. h. Flüssigkeiten, betrachtet. Zudem soll die Strömung stationär sein, also sich nicht mit der Zeit verändern. Wäre die Geschwindigkeit an einem raumfesten Ort nach Größe und Richtung von der Zeit abhängig, so wäre die Strömung instationär.

6.7 Kontinuitätsgleichung

Bei der Strömung eines Fluids durch ein Rohr muss der Massenstrom $\dot{m}$, d. h. die zeitliche Änderung der Masse m , die durch das Rohr strömt, erhalten bleiben, da sich bei der

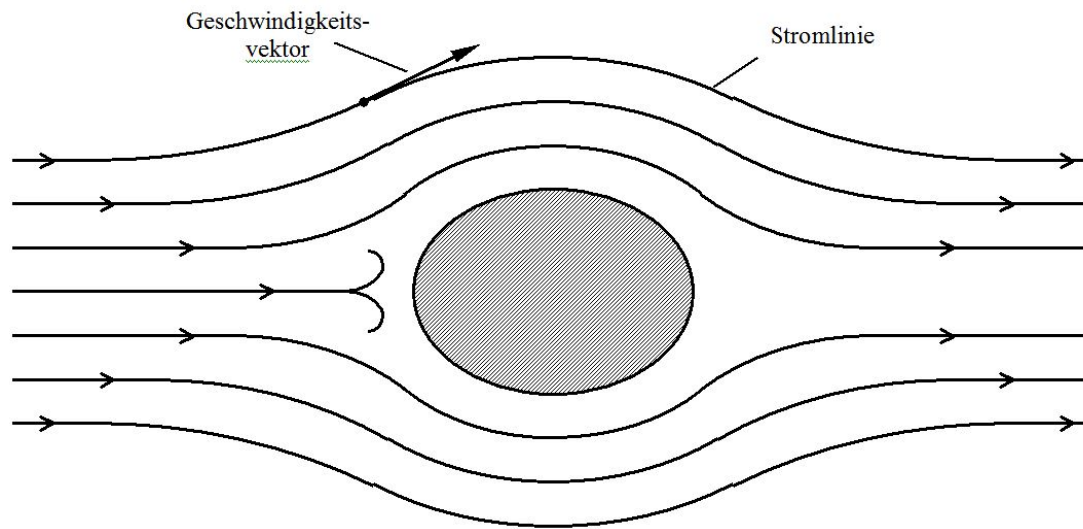


Abbildung 6.7. Geschwindigkeitsfeld eines strömenden Fluids. Die Stromlinie ist die Tangente an die Geschwindigkeitsvektoren.

Strömung der Massenstrom nicht verändern kann. Das Fluid habe die Dichte ρ und ströme mit der Geschwindigkeit v durch eine Querschnittsfläche A . Daraus lässt sich ableiten

$$d\dot{m} = 0 \quad (6.57)$$

$$\Rightarrow d(\rho \cdot v \cdot A) = 0 \quad (6.58)$$

$$\Rightarrow v \cdot A \cdot d\rho + \rho \cdot A \cdot dv + v \cdot \rho \cdot dA = 0 \quad (6.59)$$

$$\Rightarrow \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dv}{v} + \frac{dA}{A} = 0 \quad (6.60)$$

Aus dieser Differentialgleichung folgt, dass die Summe aus den Änderungen der Dichte, der Geschwindigkeit und der Querschnittsfläche bezogen auf die jeweiligen Größen gleich Null

sein muss. Bei inkompressiblen Fluiden, wie zum Beispiel Flüssigkeiten, ist ϱ konstant, sodass folgt

$$d\varrho = 0 \quad (6.61)$$

$$\Rightarrow \frac{dv}{v} + \frac{dA}{A} = 0 \quad (6.62)$$

$$\Rightarrow \ln v + \ln A = k \text{ (Integrationskonstante)} \quad (6.63)$$

$$\Rightarrow \ln(v \cdot A) = k \quad (6.64)$$

$$\Rightarrow v \cdot A = k' = \text{konst.} \quad (6.65)$$

Das Produkt $v \cdot A$ wird als Volumenstrom $\dot{Q}$ bezeichnet. Aus der Massenstromerhaltung $\dot{m} = \text{konstant}$ folgt damit

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (6.66)$$

$$\Rightarrow \varrho_1 \cdot v_1 \cdot A_1 = \varrho_2 \cdot v_2 \cdot A_2 \quad (6.67)$$

$$\Rightarrow \dot{Q} = v_1 \cdot A_1 = v_2 \cdot A_2 = \text{konst.} \quad (6.68)$$

Beim Durchströmen eines Rohres, welches seine Querschnittsfläche A im Strömungsverlauf verändert, ändert sich entsprechend auch die Strömungsgeschwindigkeit v . Wird die Querschnittsfläche kleiner, so wird die Strömungsgeschwindigkeit größer und umgekehrt (siehe Abb. 6.8). Gleichung (6.68) wird daher als **Kontinuitätsgleichung** bezeichnet.

6.8 Bernoulli-Gleichung

Die hydrostatische Grundgleichung beschreibt in einem statischen Fluid den Druckverlauf innerhalb des Fluids, der sich aus einem Umgebungsdruck und einem Druckterm zusammensetzt, der auf die potenzielle Energie beruht. Strömt das Fluid, so ist zu erwarten, dass ein weiterer Druckterm auftritt, der sich aus der kinetischen Energie des strömenden Fluids ableiten lässt. Dies führt schließlich auf die Bernoulli-Gleichung.

In Abbildung 6.9 ist ein Stromfaden in einem Schwerfeld dargestellt, der im Winkel α

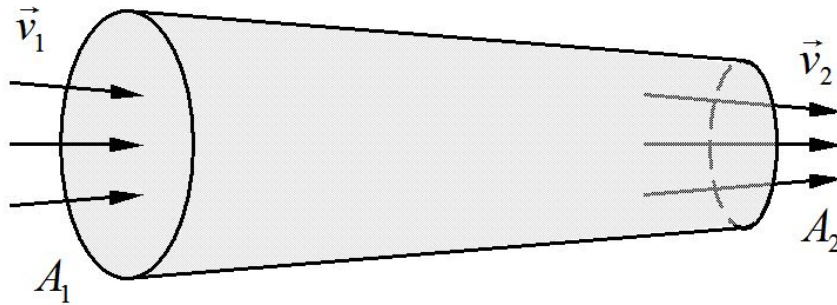


Abbildung 6.8. Kontinuität eines Volumenstroms durch ein Rohr mit unterschiedlichen Flächen A und daraus resultierenden Geschwindigkeiten v .

geneigt ist. Der Stromfaden habe die infinitesimale Länge ds und die Querschnittsfläche dA . An der Unterseite des Stromfadens wirkt der Druck p , an der Oberseite wirkt ein Druck, der um $dp = \frac{\partial p}{\partial d} \cdot ds$ vom Druck p abweicht. Die Masse dm des Stromfadens ist

$$dm = \varrho \cdot dA \cdot ds \quad , \quad (6.69)$$

wobei ϱ die Dichte des Fluids ist. Die Gewichtskraft G des Stromfadens beträgt

$$G = -dm \cdot g = -g \cdot \cos \alpha \cdot dm \quad . \quad (6.70)$$

Anwenden des Newtonschen Axioms $\sum \mathbf{F}_i = m \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt}$ auf ein Element eines Stromfadens mit den wirkenden Kräften

1. Gewichtskraft $-g \cdot \cos \alpha \cdot dm$,
2. Druckkräfte $p \cdot dA$ und $-\left(p + \frac{\partial p}{\partial d} ds\right) \cdot dA$ und
3. Reibungskraft $-R$.

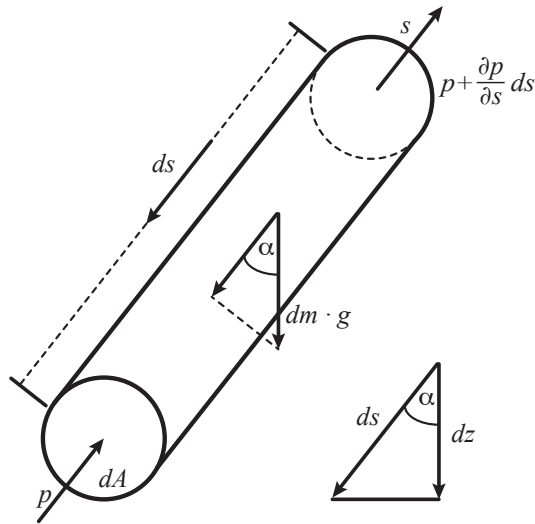


Abbildung 6.9. Herleitung der Bernoulli-Gleichung anhand eines Stromfadens. Auf den Stromfaden der infinitesimalen Länge ds wirkt von unten auf die Querschnittsfläche dA der Druck p und von oben der Druck $p + \frac{\partial p}{\partial s} \cdot ds$, der sich entlang des Stromfadens ds vom Druck p unterscheidet. Zudem wirkt die Gewichtskraft $dm \cdot g$ senkrecht nach unten.

entlang des Stromfadens führt zu

$$\underbrace{\varrho \cdot dA \cdot ds}_{dm} \cdot \frac{dv}{dt} = p dA - \left(p + \frac{\partial p}{\partial s} ds \right) dA - R - \underbrace{\varrho \cdot g \cdot dA \cdot ds}_{dm \cdot g} \cdot \cos \alpha \quad . \quad (6.71)$$

Durch Division durch $dA \cdot ds$ und Ersetzen der Reibungskraft durch den Term $R' := \frac{R}{dA \cdot ds}$ folgt

$$\varrho \cdot \frac{dv}{dt} = - \frac{\partial p}{\partial s} - R' - \varrho \cdot g \cdot \cos \alpha \quad . \quad (6.72)$$

Der Cosinus lässt sich ersetzen durch $\cos \alpha = \frac{dz}{ds}$, sodass folgt

$$\varrho \cdot \frac{dv}{dt} = -\frac{\partial p}{\partial s} - R' - \varrho \cdot g \cdot \frac{dz}{ds} \quad . \quad (6.73)$$

Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit v eine Funktion von Ort s und Zeit t ist, ergibt sich

$$v = v(s, t) \quad (6.74)$$

$$\Rightarrow dv = \frac{\partial v}{\partial t} dt + \frac{\partial v}{\partial s} ds \quad (6.75)$$

$$\Rightarrow \frac{dv}{dt} = \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial v}{\partial s} \cdot \frac{ds}{dt} \quad (6.76)$$

$$\Rightarrow \frac{dv}{dt} = \frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial v}{\partial s} \text{ mit } \frac{ds}{dt} = v \quad . \quad (6.77)$$

Mit folgender mathematischer Identität

$$\frac{\partial}{\partial s} \cdot (v^2) = v \cdot \frac{\partial v}{\partial s} + v \cdot \frac{\partial v}{\partial s} \quad (6.78)$$

$$= 2 \cdot v \cdot \frac{\partial v}{\partial s} \quad (6.79)$$

$$\Rightarrow v \cdot \frac{\partial v}{\partial s} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial v^2}{\partial s} \quad (6.80)$$

folgt durch Einsetzen von (6.80) in (6.77)

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial s} \cdot (v^2) \quad . \quad (6.81)$$

Damit folgt für das Newtonsche Axiom

$$\varrho \cdot \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\varrho}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial s} \cdot v^2 + \frac{\partial p}{\partial s} + \varrho \cdot g \cdot \frac{dz}{ds} = -R' \quad . \quad (6.82)$$

Diese partielle Differentialgleichung lässt sich nicht direkt integrieren. Für reibungsfreie Strömungen ($R' = 0$), bei denen die Geschwindigkeit nicht zeitabhängig ist ($v = v(s), \partial v / \partial t = 0$), ergibt sich

$$\frac{\varrho}{2} \cdot d(v^2) + dp + \varrho \cdot g \cdot dz = 0 \quad (6.83)$$

mit $\frac{\partial}{\partial s} \rightarrow \frac{d}{ds}$, da Druck und Geschwindigkeit nur noch Funktionen der Strecke s entlang des Stromfadens sind. Durch Integration dieser Gleichung folgt die **Bernoulli-Gleichung**

$$p + \frac{1}{2} \cdot \varrho \cdot v^2 + \varrho \cdot g \cdot z = \text{konst.} \quad (6.84)$$

Entlang eines Stromfadens ist die Summe aus dem Umgebungsdruck oder Schweredruck p , einem kinetischen Druckanteil $\frac{1}{2} \cdot \varrho \cdot v^2$, dem Staudruck, und einem potentiellen Druckanteil $\varrho \cdot g \cdot z$ konstant. Ist der Stromfaden in Ruhe ($v = 0$), so geht die Bernoulli-Gleichung in die hydrostatische Grundgleichung (6.9) über.

Im Folgenden werden einige Anwendungen der Bernoulli-Gleichung dargestellt

Gesamtdruckmessung mit einem Pitotrohr

Mithilfe eines Pitotrohrs lässt sich der Gesamtdruck von strömenden Fluiden (Flüssigkeiten oder Gases) messen (siehe Abb. 6.10). Ein Fluid der Dichte ϱ strömt mit der Geschwindigkeit u_∞ . Zudem herrsche der statische Druck p_∞ . Durch den Gesamtdruck des strömenden Fluids wird eine Flüssigkeit der Dichte ϱ_F um die Höhe h angehoben. Die Bernoulli-Gleichung liefert entlang eines Stromfadens durch das Pitotrohr liefert den Gesamtdruck p_0

$$p_\infty + \frac{\varrho}{2} \cdot u_\infty^2 + \varrho \cdot g \cdot z = p_0 + 0 + \varrho \cdot g \cdot z \quad (6.85)$$

$$\Rightarrow p_0 = p_\infty + \frac{\varrho}{2} \cdot u_\infty^2 \quad (6.86)$$

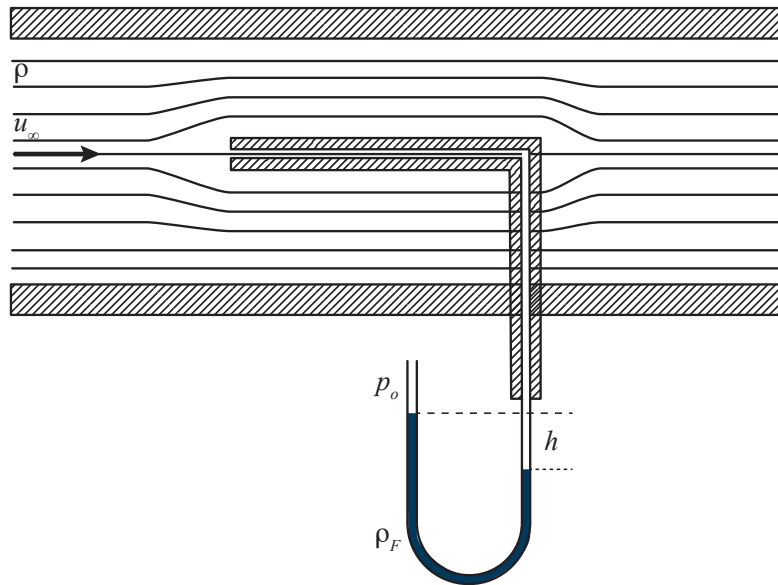


Abbildung 6.10. Gesamtdruckmessung mit dem Pitotrohr. Das Fluid strömt mit der Geschwindigkeit u_∞ und dem statischen Druck p_∞ .

Prandtlesches Staurohr

Die Prandtlsonde oder das Prandtl'sche Staurohr wird als strömungsmechanisches Messinstrument verwendet, um den Staudruck in einem Fluid zu messen (siehe Abb. 6.11). An der Spitze der Sonde übt das strömende Fluid einen Druck aus, der sich aus dem Staudruck und dem statischen Druck zusammensetzt. Diesem Druck wird der statische Druck entgegengesetzt, der über die seitlichen Öffnungen wirkt.

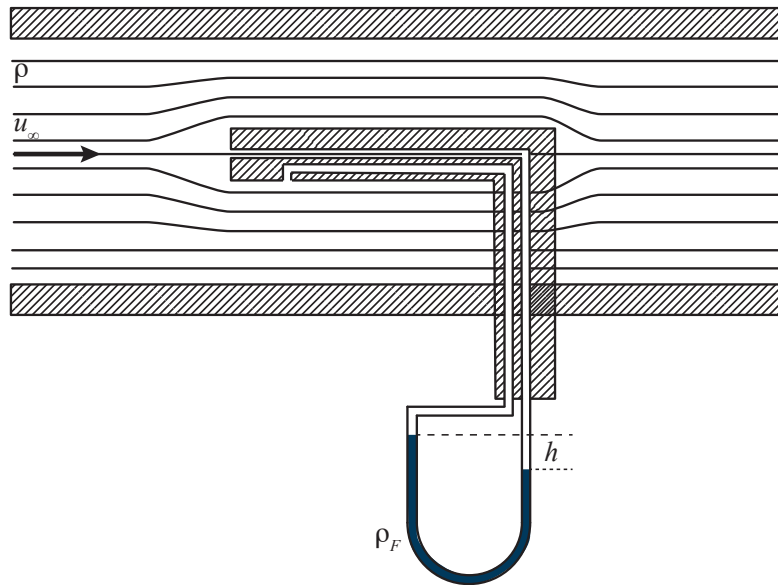


Abbildung 6.11. Messung des Staudrucks mithilfe des Prandtl'sches Staurohrs.

Entlang eines Stromfadens gilt die Bernoulli-Gleichung, also

$$p_\infty + \frac{\rho}{2} \cdot u_\infty^2 + \rho \cdot g \cdot z = p_0 + 0 + \rho \cdot g \cdot z \quad (6.87)$$

$$\Rightarrow p_0 - p_\infty = \frac{\rho}{2} \cdot u_\infty^2 \quad (6.88)$$

Der Druckunterschied $p_0 - p_\infty$ lässt sich aus der Höhendifferenz und dem damit verbun-

denen statischen Druck der Flüssigkeitssäule eines Flüssigkeitsmanometers ablesen

$$\Delta p = \varrho_F \cdot g \cdot h \quad (6.89)$$

$$\Rightarrow u_\infty = \sqrt{\frac{2 \cdot \varrho_F \cdot g \cdot h}{\varrho}} \quad (6.90)$$

Mithilfe des Prandlschen Staurohrs lässt sich damit aus der Messung des Druckunterschieds die Strömungsgeschwindigkeit eines inkompressiblen Fluids bestimmen.

Ausfluss aus einem Gefäß

Schließlich wird das Ausströmen einer Flüssigkeit aus einem Gefäß betrachtet. Der Behälter sei bis zur Höhe h mit einer Flüssigkeit der Dichte ϱ gefüllt. Die Wasseroberfläche sei A_1 und sinkt mit der Geschwindigkeit v_1 ab. Die Flüssigkeit strömt an der Unterseite des Behälters durch ein Rohr mit der Querschnittsfläche A_2 aus (Abb. 6.12); die Strömungsgeschwindigkeit sei v_2 .

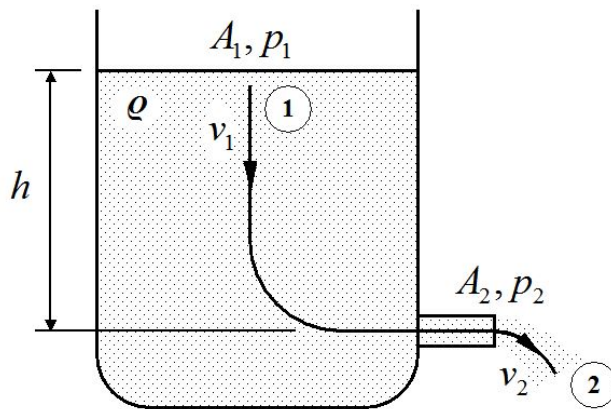


Abbildung 6.12. Ausströmen einer Flüssigkeit aus einem Gefäß und daraus resultierende Strömungsgeschwindigkeit.

Betrachtet wird ein Stromfaden von ① nach ②. Entlang dieses Stromfadens gilt die Bernoulli-Gleichung

$$p_1 + \varrho \cdot g \cdot h + \frac{\varrho}{2} \cdot v_1^2 = p_2 + 0 + \frac{\varrho}{2} \cdot v_2^2 \quad (6.91)$$

$$\Rightarrow v_2 = \sqrt{v_1^2 + 2 \cdot g \cdot h + \frac{2 \cdot (p_1 - p_2)}{\varrho}} \quad . \quad (6.92)$$

Aus der Kontinuitätsgleichung (6.68) ergibt sich mit dem Verhältnis der Flächen und Strömungsgeschwindigkeiten

$$A_1 \cdot v_1 = A_2 \cdot v_2 \quad (6.93)$$

$$\Rightarrow v_2 = \sqrt{\frac{2 \cdot g \cdot h + \frac{2 \cdot (p_1 - p_2)}{\varrho}}{1 - \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2}} \quad . \quad (6.94)$$

Für $A_1 \gg A_2$ (und damit $v_1 \approx 0$) und $p_1 = p_2 = p_A$, wobei p_A der Umgebungsdruck ist, ergibt sich die **Torricelli-Gleichung**

$$v_2 = \sqrt{2 \cdot g \cdot h} \quad (6.95)$$

$$\text{Volumenstrom } \dot{Q} = A_2 \cdot v_2 = A_2 \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot h} \quad . \quad (6.96)$$

Die Ausströmgeschwindigkeit hängt damit nur von der Füllhöhe h und der Erdbeschleunigung g ab.

Index

- 1. Hauptsatz der Thermodynamik, 39, 61
- 2. Hauptsatz der Thermodynamik, 72, 97
- 3. Hauptsatz der Thermodynamik, 97

Adiabatexponent, 50, 58, 70

adiabatisch, 34

adiabatische Zustandsänderung, 49, 70

adiabatisches System, 32, 34

Aerostatik, 108

Aggregatzustand, 27

Anergie, 74

Arbeit, 32, 35

Arbeitsverhältnis, 91

Atmosphäre, 111

Auftrieb, 114

Ausdehnungsarbeit, 35

Ausdehnungskoeffizient, 8

Ausschubarbeit, 61

Avogadro-Konstante, 2

Bahnlinie, 121

barometrische Höhenformel, 109

Bernoulli-Gleichung, 123

Carnot-Kreisprozess, 81

Coefficient of Performance, 89

COP, 89

Differential, 39

Dipol-Dipol-Kraft, 28

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik, 97

Druck, 6

Druckänderungsarbeit, 60

Einschubarbeit, 61

Enthalpie, 56

Entropie, 72, 86, 93

Erster Hauptsatz der Thermodynamik, 39, 61

Erstes Newtonsche Axiom, 108

Exergie, 74

Fluid, 108

Fluiddynamik, 120

Fluidstatik, 108

Flüssigkeitsdruck, 109

Freiheitsgrad, 24, 58

Gaskonstante, 13

geschlossenes System, 32

Geschwindigkeitsverteilung in Gasen, 25

Gesetz von Boyle-Mariotte, 11

Gesetz von Charles, 12

Gesetz von Gay-Lussac, 11

Gewichtskraft, 108

Gleichgewicht, 113

Gravitationsdruck, 109

- homogenes System, 1
- Hubkolbenmaschine, 76
- Hydrodynamik, 120
- Hydrostatik, 108
- hydrostatische Druck, 109
- hydrostatische Grundgleichung, 109
- hydrostatischer Auftrieb, 114
- häufigste Geschwindigkeit in Gasen, 27

- ideale Gasgleichung, 13
- ideales Gas, 18
- innere Energie, 23
- irreversibler Prozess, 73
- isentropische Zustandsänderung, 49, 70, 103
- Isentropenexponent, 50
- isobare Zustandsänderung, 43, 68, 101
- isobarer Ausdehnungskoeffizient, 16
- isochore Zustandsänderung, 42, 67, 100
- isochorer Spannungskoeffizient, 17
- isoliertes System, 32, 33
- Isotherme, 28
- isotherme Zustandsänderung, 46, 68, 102
- isothermer Kompressibilitätskoeffizient, 17

- Joule-Thomson-Effekt, 48

- Kalorie, 38
- Kalorische Zustandsgleichung, 58
- kalorische Zustandsgleichung, 40
- kinetische Energie, 22
- kinetische Gastheorie, 18
- Kohäsionsdruck, 28

- Kondensieren, 28, 31
- Kontinuitätsgleichung, 121
- Kovolumen, 28
- Kraftwärmemaschine, 75, 80, 87
- Kreisprozess, 75
- Kältemaschine, 87, 89

- Leistungszahl, 88
- linksläufiger Kreisprozess, 80
- Längenausdehnung, 7

- makroskopisch, 1
- Massenstrom, 34
- Maxwell-Boltzmann-Verteilung, 25
- Maxwell-Konstruktion, 29
- mittlere Geschwindigkeit, 22
- mittlere Geschwindigkeit in Gasen, 27
- molare Masse, 3
- molare Wärmekapazität, 38, 45
- Molmasse, 38
- Molvolumen, 3

- Normalzustand, 13

- Oberflächenkraft, 109
- Offenes System, 60
- offenes System, 32, 34

- Perpetuum Mobile, 72
- Phasendiagramm, 29, 31
- Phasenübergang, 28
- Pitotrohr, 127
- Poisson-Gleichung, 51

- polytrope Zustandsänderung, 52, 70, 105
- Polytropenexponent, 41, 52
- Prandtlsonde, 128
- Pumpspeicherkraftwerk, 120
- pV-Diagramm, 41

- rechtsläufiger Kreisprozess, 79
- reduzierte Größe, 30
- Resublimieren, 31
- Reversibler Kreisprozess, 76
- reversibler Prozess, 73
- Rotationsfreiheitsgrad, 24

- Schmelzen, 31
- Schubspannung, 109
- Schweredruck, 109, 127
- Schwingungsfreiheitsgrad, 24
- spezifische Wärmekapazität, 38, 42
- stationäre Strömung, 121
- Staudruck, 127
- Staurohr, 128
- Strömungsmechanik, 108
- Sublimieren, 31
- System, isoliert, 33
- System, offen, 34

- T-S-Diagramm, 98
- technische Arbeit, 60, 67
- Temperatur, 7
- Thermische Zustandsgleichung, 14
- thermodynamisches System, 32
- Torricelli-Gleichung, 131

- totales Differential, 14
- Translationsfreiheitsgrad, 24

- unvollständiges Differential, 39

- van-der-Waals-Gleichung, 27
- Verschiebearbeit, 61
- Versuch nach Joule, 37
- Volumen, 5
- Volumenausdehnung, 8
- Volumenausdehnungsarbeit, 35
- Volumenänderungsarbeit, 51, 53, 55

- Wirkungsgrad, 82, 86
- Wärmeenergie, 32
- Wärmekapazität, 36, 45, 58
- Wärmekraftmaschine, 75, 80
- Wärmepumpe, 87

- Zustandsgröße, 1, 39, 95
- Zustandsänderung, 67
- Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik, 72, 97