10.7 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Die einem System von außen zugeführte Wärmemenge ΔQ führt zu

- Erhöhung ΔU der inneren Energie U und damit Erhöhung ΔT der Temperatur T
- Expansion des Volumens V gegen den äußeren Druck, wobei vom System die Arbeit ΔW verrichtet wird

Gleichung des 1. Hauptsatzes:

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W$$

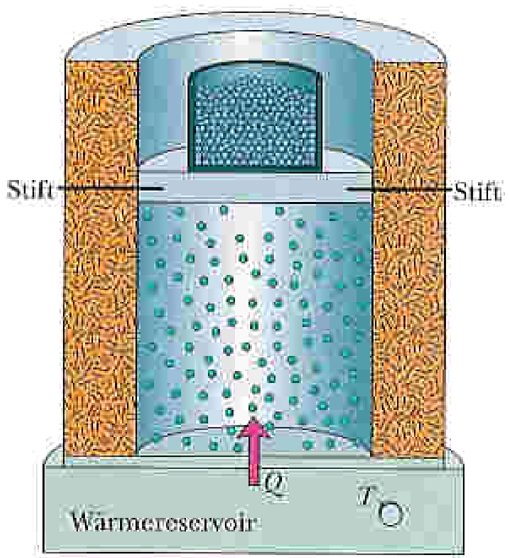
- 1. Hauptsatz ist der Energieerhaltungssatz der Thermodynamik:

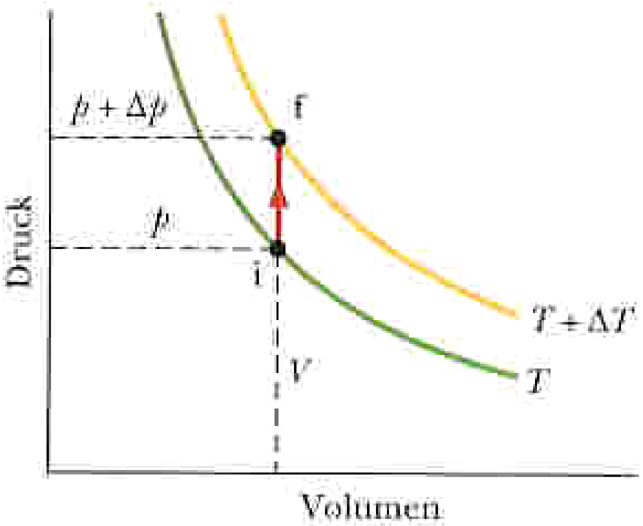
$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

Summe der einem System von außen zugeführten Wärme und der zugeführten Arbeit ist gleich der Zunahme der inneren Energie

10.7 Anwendungen des 1. Hauptsatz der Thermodynamik

a) Isochorer Prozesse (V = *constant*)





Isochore Zustandsänderung bedeutet, der Stempel bleibt in Ruhe

$$\Delta V = 0 \quad \Rightarrow \quad dx = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta W = 0$$

d.h. es wird keine äußere Arbeit verrichtet

10.7 Anwendungen des 1. Hauptsatz der Thermodynamik

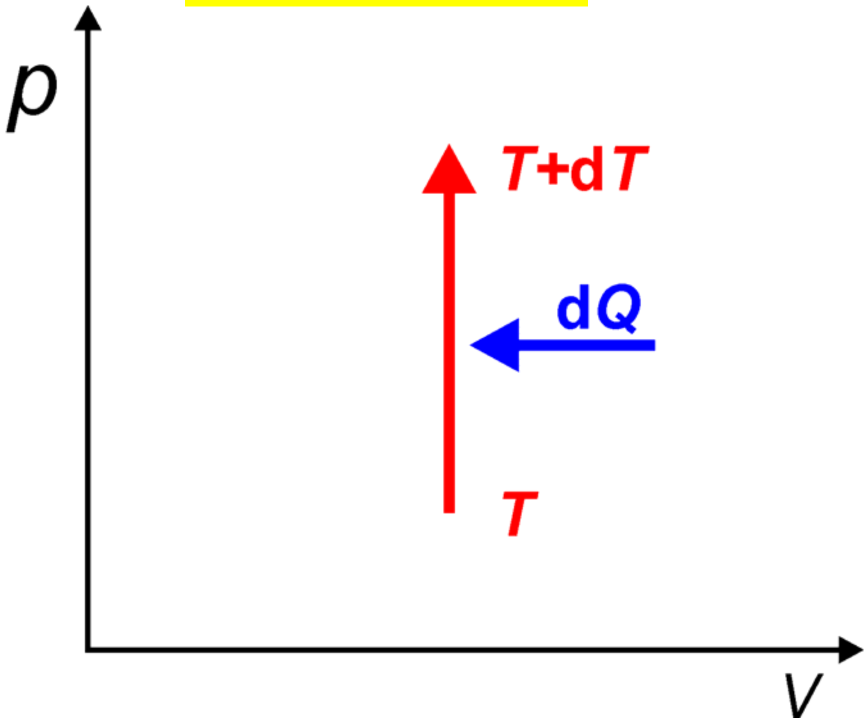
a) Isochorer Prozesse (V = *constant*)

Die von außen dem System zugeführte Wärmemenge dQ wird vollständig in innere Energie dU umgesetzt (Temperaturerhöhung)

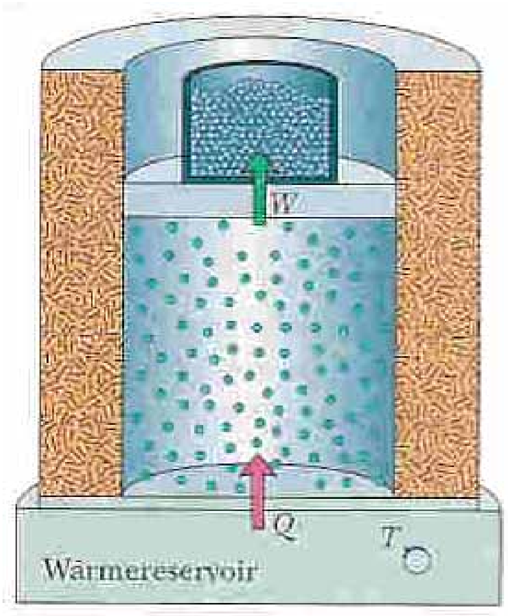
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

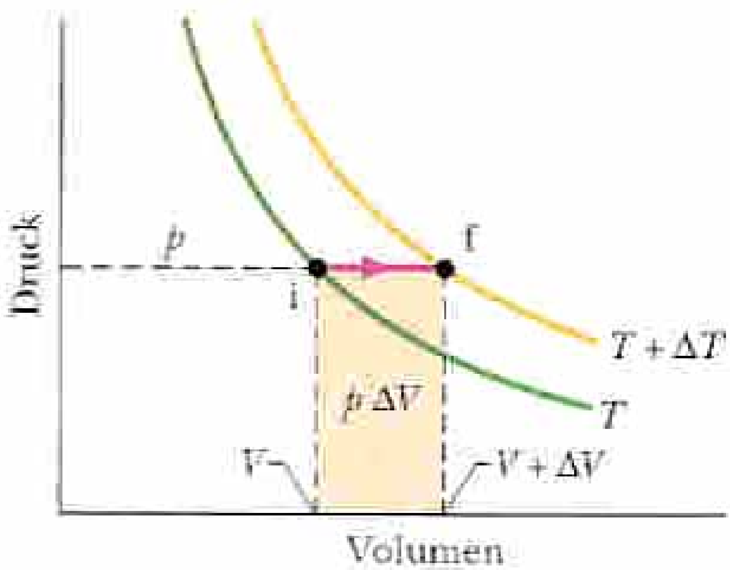
$$\Delta Q = \Delta U = C_V \, dT$$

Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen



b) Isobarer Prozess (p = *constant*)





Die von außen dem System zugeführte Wärmemenge d*Q* wird in Arbeit *dW* und innere Energie *dU* umgewandelt

b) Isobarer Prozess (p = *constant*)

Bei Wärmezufuhr unter konstantem Druck dehnt sich das Gas aus und verrichtet mechanische Arbeit

$$\Delta W = F\,\mathrm{d}x = p\,A\,\mathrm{d}x = p\,\mathrm{d}V$$

$$\Delta Q = \Delta U + p\,\mathrm{d}V = c_\mathrm{p}\,m\,(T_2 - T_1)$$

c_p: Wärmekapazität eines Gase bei konstantem Druck.

- Neue Zustandsgröße: *Enthalpie H*

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

H = U + p V

$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + \mathrm{d}p\,V = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}Q$

Bei isobarer Zustandsänderung ist die Enthalpiezunahme gleich der zugeführten Wärmemenge

Zustandsgröße H wird oft verwendet bei Phasenumwandlungen, chemischen Reaktionen oder anderen Prozessen, die mit p = const. ablaufen.

c) Isothermer Prozess (T = *constant*)

- Weil U ~ T: d$U \equiv 0$!

$$\boxed{p \cdot V = R \cdot T = const.}$$

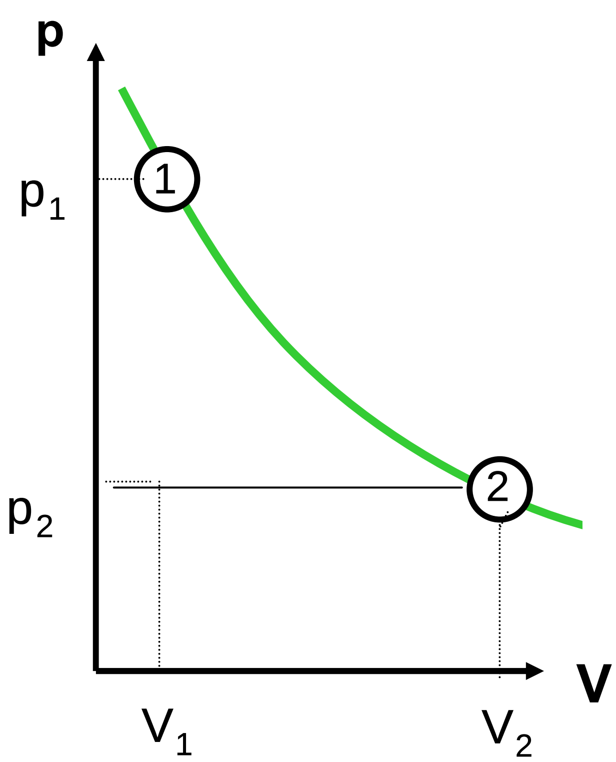
- dQ = p dV

  Die von außen dem System zugeführte Wärmemenge dQ wird vollständig in Arbeit dW umgewandelt, die das System wieder nach außen abgibt.

- Arbeitsleistung bei isothermer Zustandsänderung (Ausdehnung: d.h. $V_1 < V_2$):

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)dV = -RT\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V}dV = -RT\ln\frac{V_1}{V_{21}}$$

c) Isothermer Prozess (T = *constant*)



- Da U ~ T: d$U \equiv 0$!

$$\boxed{p \cdot V = R \cdot T = const.}$$

- dQ = p dV

Die von außen dem System zugeführte Wärmemenge dQ wird vollständig in Arbeit dW umgewandelt, die das System wieder nach außen abgibt.

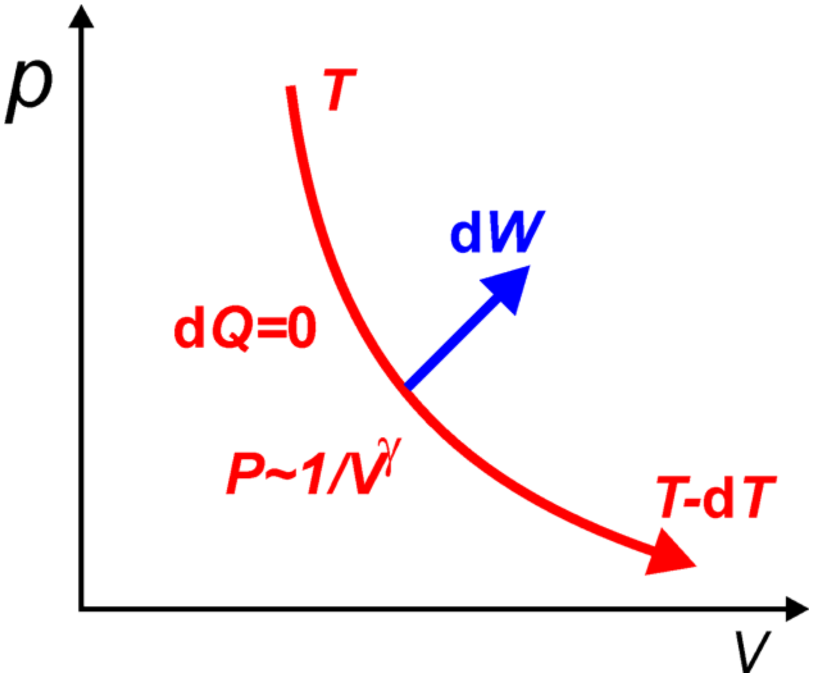
- Arbeitsleistung bei isothermer Zustandsänderung (Ausdehnung: d.h. $V_1 < V_2$):

$$|W| = Q = \int_{V_1}^{V_2} p(V)dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

d) Adiabatischer Prozess (Q = *constant*)

- $dQ \equiv 0$!

Hierbei findet kein Austausch von Wärmeenergie mit der Umgebung statt ! (z.B. bei schnellen Änderungen von V, p statt, z.B. bei Schallwellen)



- $dU = - p\, dV = C_V\, dT$

mit $p\,V = R\,T$ folgt:

$- R\,(1 / V)\, dV = C_V\,(1/T)\, dT$

Integration:

$C_V \ln T = -R \ln V + const.$

Erinnerung: $C_P - C_V = R$

Adiabatenindex $\gamma = C_P / C_V$

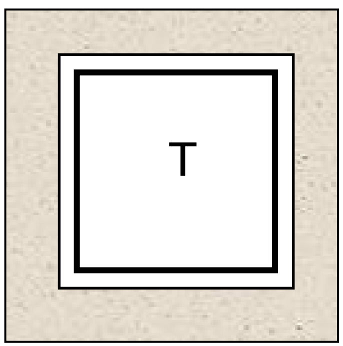
10.7 Anwendungen des 1. Hauptsatz der Thermodynamik

d) Adiabatischer Prozess (Q = *constant*)

- $dQ \equiv 0$!

- Hierbei findet kein Austausch von Wärmeenergie mit der Umgebung statt !

- bei schnellen Änderungen von V, p (Wärmeaustausch hängt nach)
- bei thermischer Isolation



Thermische Isolation

Luftpumpe

d) Adiabatischer Prozess (Q = *constant*)

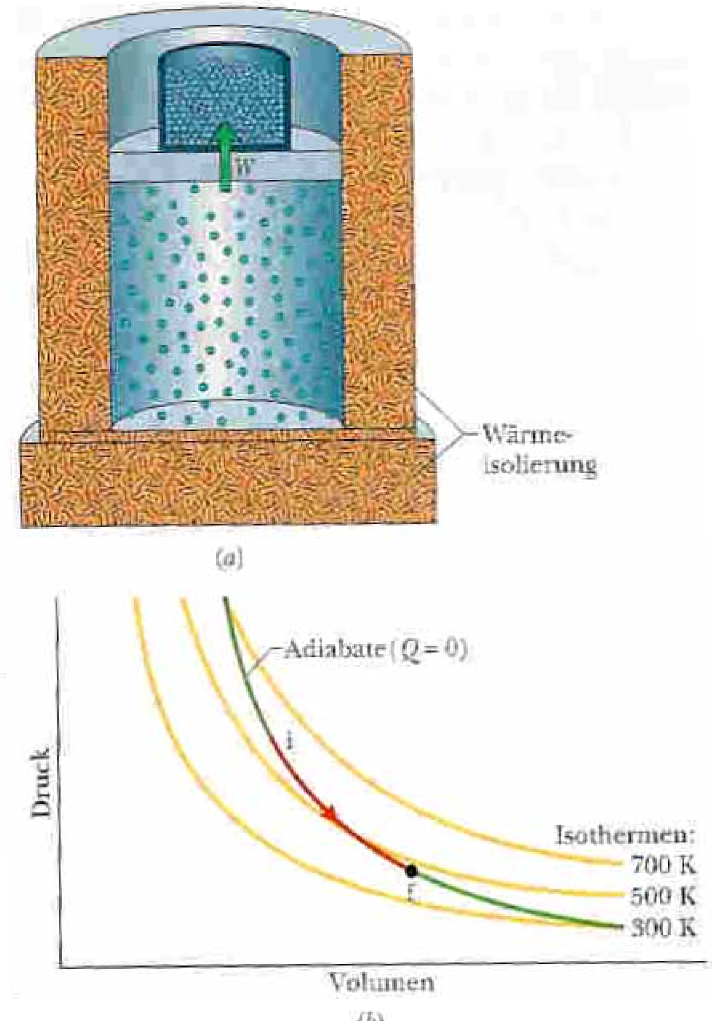
- $dQ \equiv 0$!

  Gedankenexperiment:
  Bei Volumenausdehnung um dV bleibt Druck p nahezu konstant

  1. Hauptsatz:

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

  $\Delta U = -p\ dV$



d) Adiabatischer Prozess (Q = *constant*)

$$\ln(T^{C_V} V^{C_P - C_V}) = const.$$

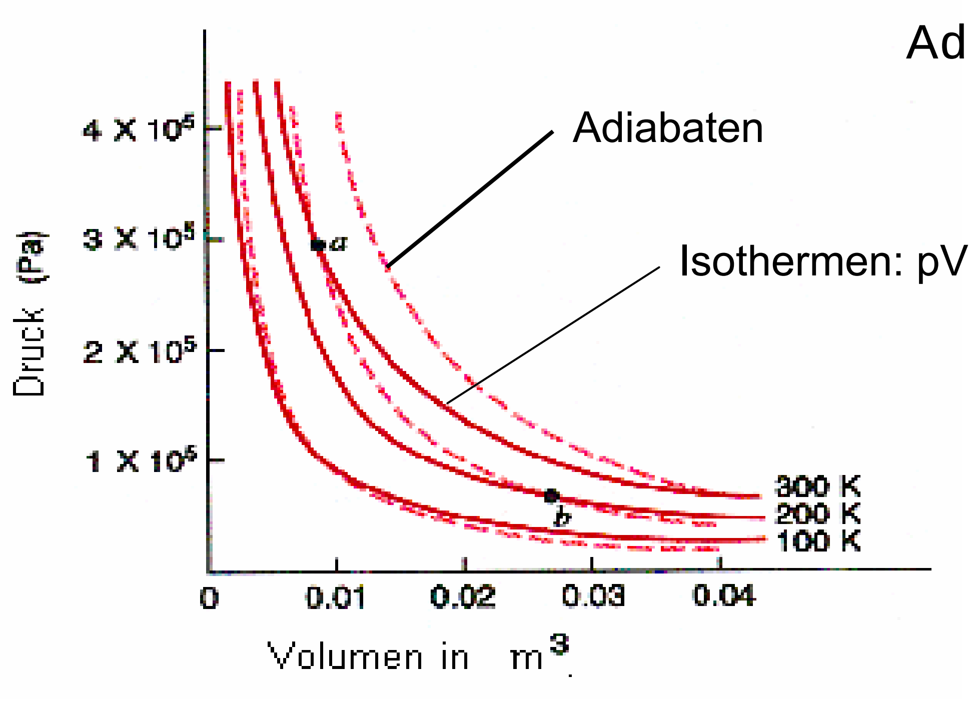
$$T^{C_V} V^{C_P - C_V} = const.$$

C_V-te–Wurzel:

$$T^{C_V} \cdot V^{\gamma - 1} = const.$$

$$p \cdot V^{\gamma} = const.$$

Adiabatengleichung/ Poissongleichung

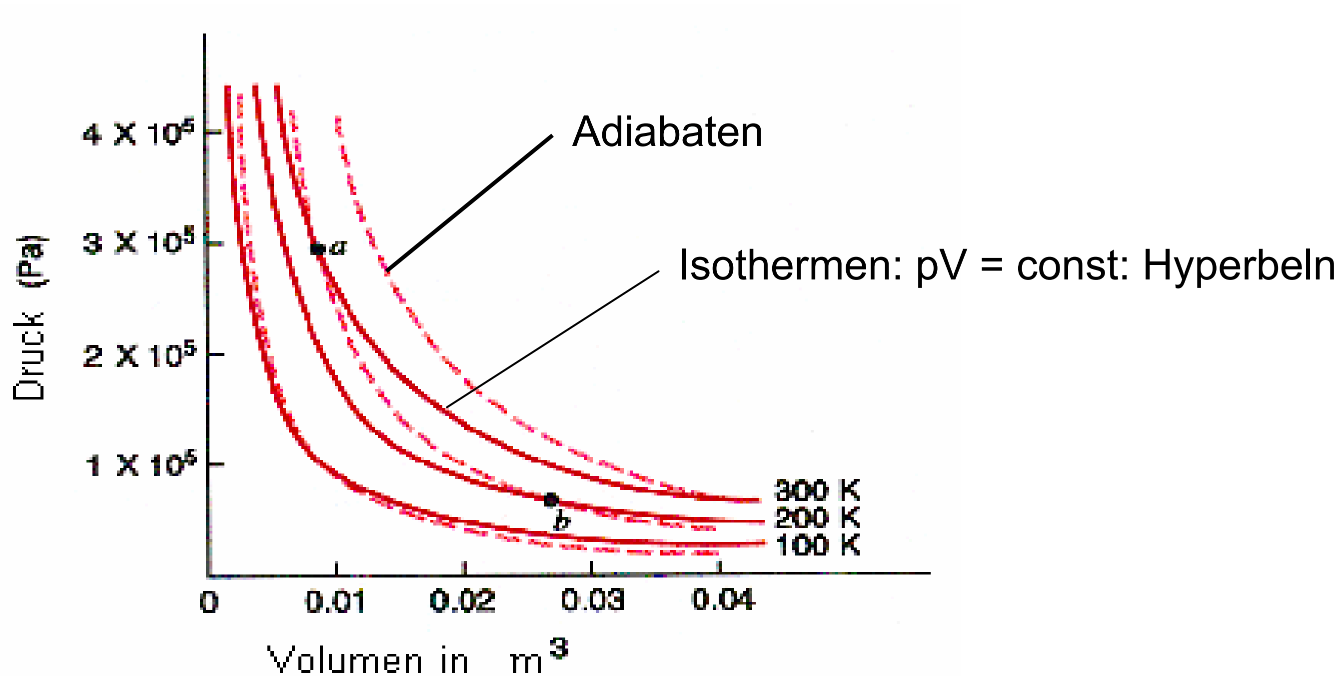


d) Adiabatischer Prozess (Q = *constant*)

In einem p-V-Diagramm verlaufen die Adiabatenkurven

$p(V) \sim 1/V^{\gamma}$ steiler als die Isothermen $p(V) \sim 1/V$, da
$\gamma = C_P / C_V > 1$ gilt.

Adiabatische Prozesse: Fahrradpumpe/Wetter/Erdatmosphäre



10.7 Anwendungen des 1. Hauptsatz der Thermodynamik

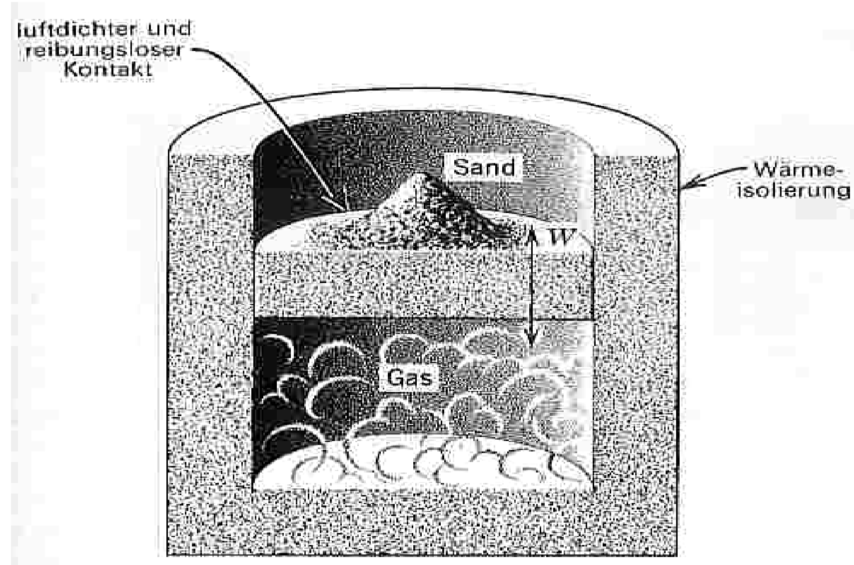
d) Adiabatischer Prozess (Q = *constant*)

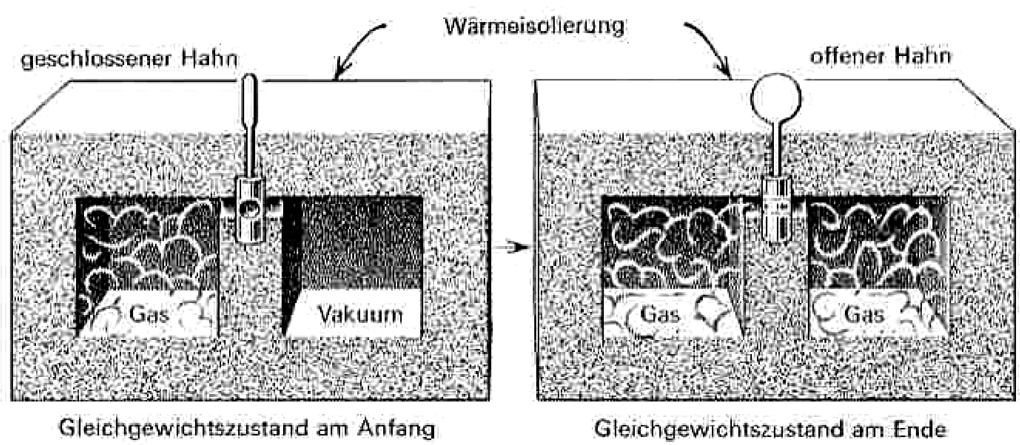
- $dQ \equiv 0$!

Kein Austausch von Wärmeenergie mit der Umgebung:

- Thermische Isolation
- Schneller Vorgang (kein Austausch möglich)

$$dU = U_e - U_a = -W$$





Spezialfall: **Adiabat. Expansion**

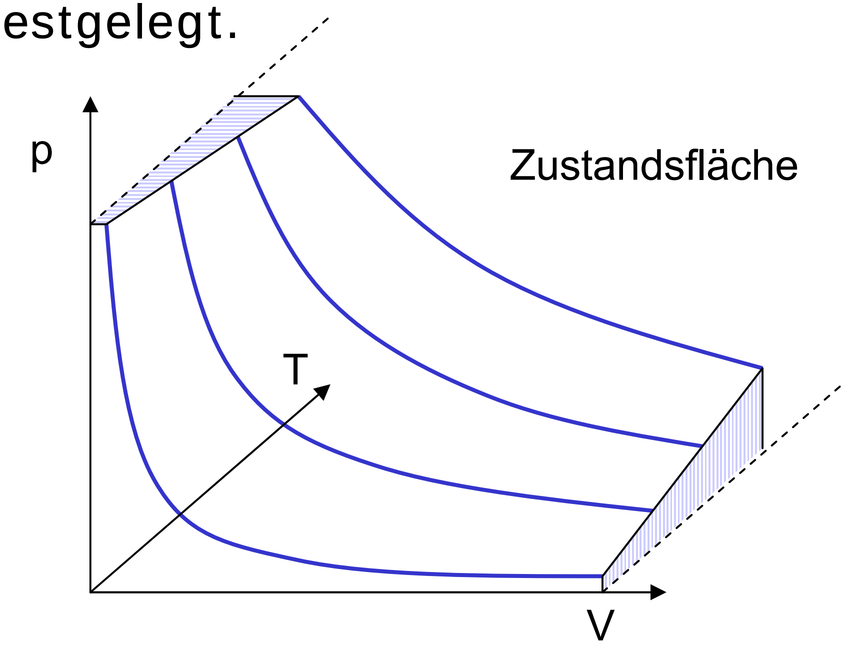
- *System durchläuft Nicht-GGWZ*
- *U=konstant.*
- *Irreversibler Prozess*

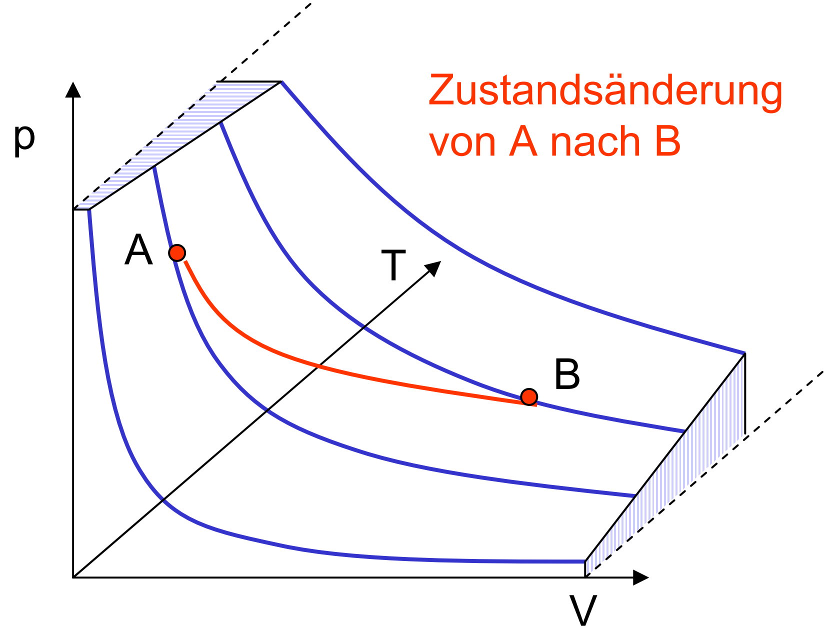
Zustandsfläche idealer Gase

Durch die Zustandsgleichung (Stoffmenge = 1 mol)

$$pV = R\,T$$

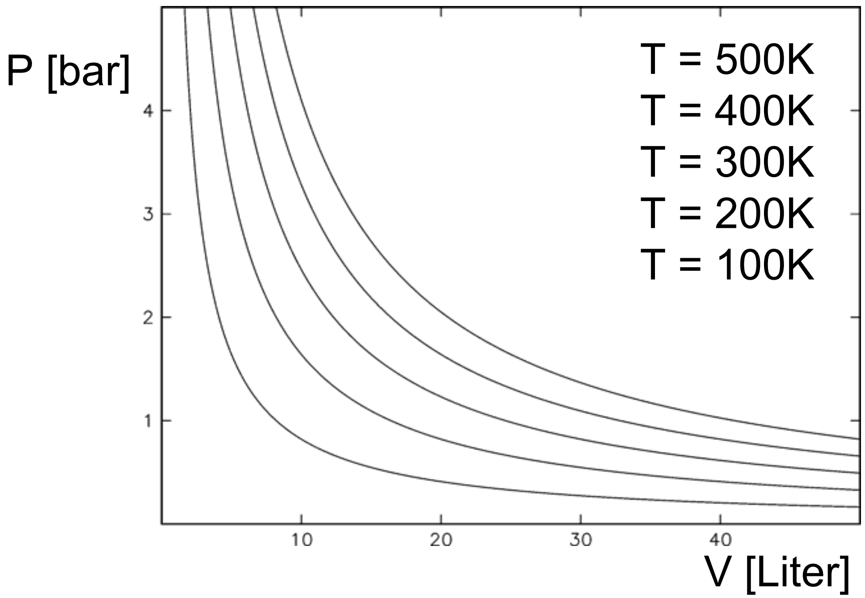
wird eine Fläche im 3-dimensionalen Raum der Zustandsvariablen p,V, T festgelegt.





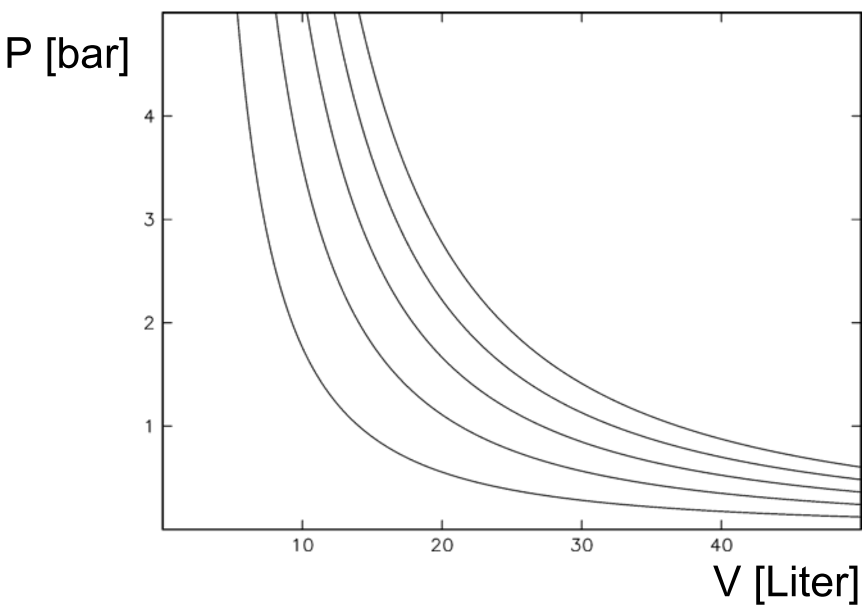
Zustände des Gases (im Gleichgewicht) sind nur auf dieser Fläche möglich

10.7 Anwendungen des 1. Hauptsatz der Thermodynamik



Wegen der Vereinfachung der Darstellung zeichnet man oft zweidimensionale Projektionen von Zustandsänderungen:

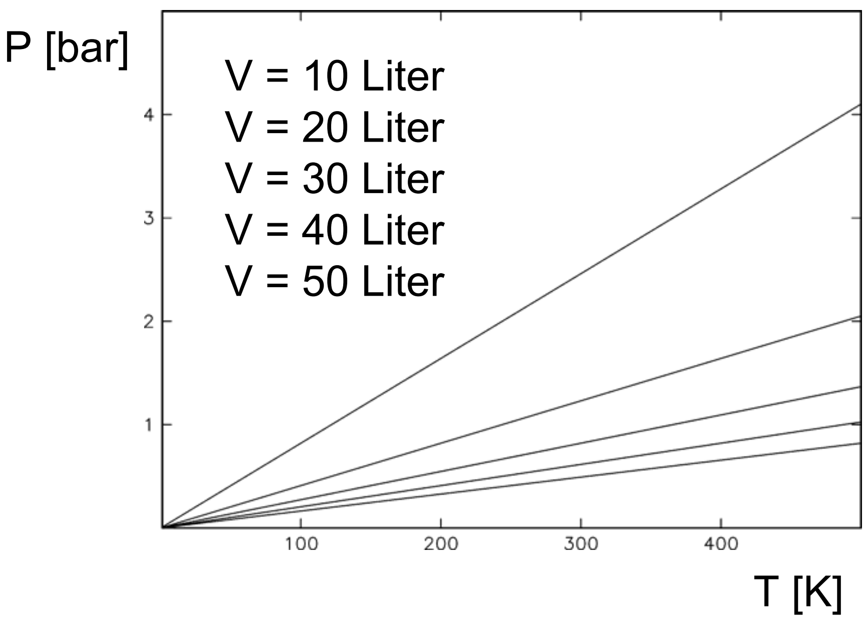
Isotherme Zustandsänderung, dargestellt für verschiedene Temperaturen



Adiabatische Zustandsänderung, dargestellt für verschiedene Ausgangszustände.

Beachte: Temperatur ändert sich auf jeder Kurve

10.7 Anwendungen des 1. Hauptsatz der Thermodynamik

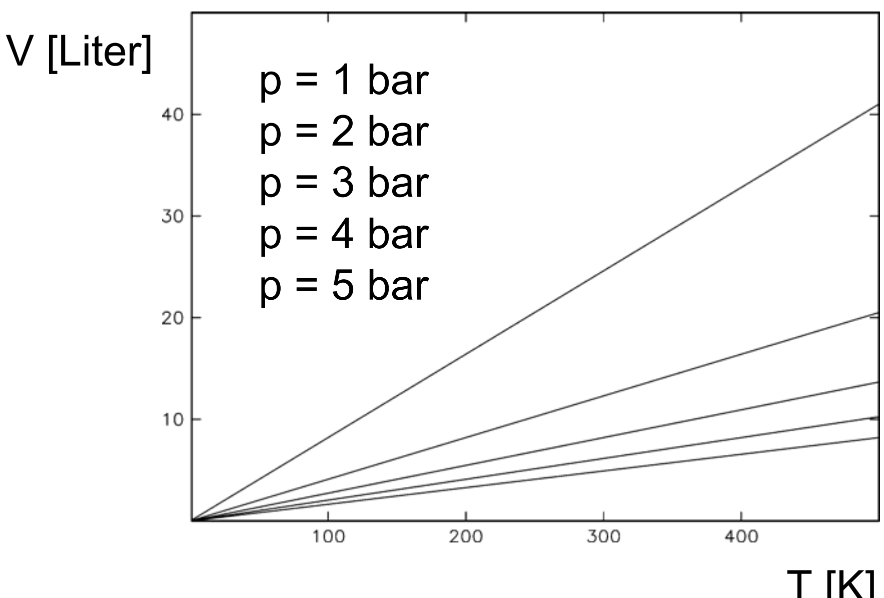


Isochore Zustandsänderung,

dargestellt für verschiedene Volumen, *n* = const.

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{n\,R}{V}$$



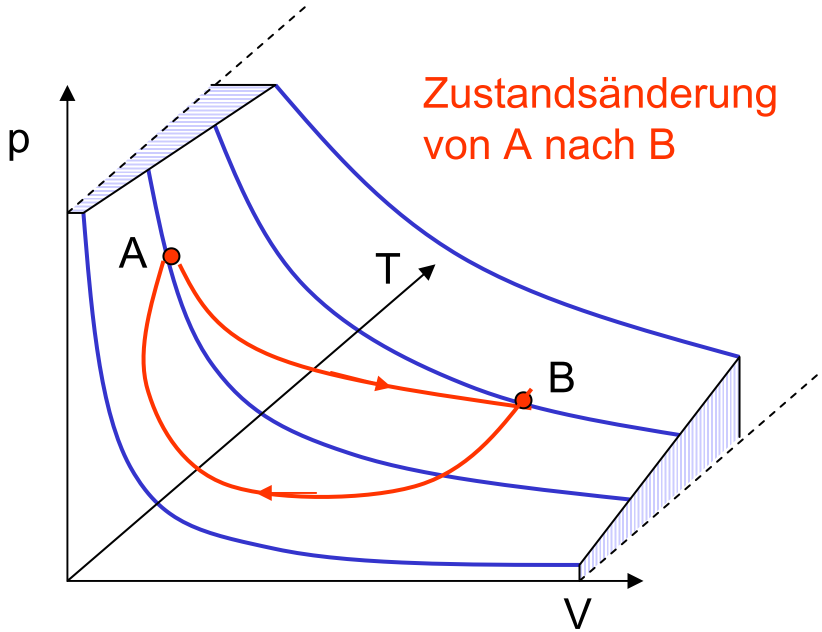
Isobare Zustandsänderung,

dargestellt für verschiedene Drücke

$$\frac{dV}{dT} = \frac{n \cdot R}{p}$$

10.7 Anwendungen des 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Zustandsänderungen sind auf verschiedenen Wegen möglich.
Dabei werden unterschiedliche Wärmemengen ausgetauscht und unterschiedlich viel Arbeit verrichtet



$$dU_{A\to B} = \delta Q_1 + \delta W_1$$

$$dU_{B\to A} = \delta Q_2 + \delta W_2$$

Geht man den einen Weg von A nach B hin und den anderen Weg zurück, kann Wärme in Arbeit umgewandelt werden:

$\rightarrow$ **Kreisprozeß:**

Da δQ und δW keine Zustandsgrößen sind, kann Wärme δQ in Arbeit δW verwandelt werden

10.8 Entropie & 2. Hauptsatz der Thermodynamik

- In welcher Richtung laufen Umwandlungsprozesse von mechanischer Arbeit und Wärmeenergie ab ?
- Welcher Bruchteil der Wärmeenergie eines Systems kann in mechanische Energie umgewandelt werden ?
- Kann mechanische Energie vollständig in Wärmeenergie umgewandelt werden ?
- Aus bisheriger Erfahrung wissen wir, daß gewisse Umwandlungsprozesse **nicht-umkehrbar (irreversibel)** ablaufen:

- Wärme fließt vom wärmeren zum kälteren Körper, nie umgekehrt
- Mechanische Arbeit kann vollständig über Reibung in Wärmeenergie umgesetzt werden, nicht aber Wärmeenergie in mechanische Energie
- Diffusion

10.8 Entropie & 2. Hauptsatz der Thermodynamik

- Beispiele für gerichtete Prozesse in einem abgeschlossenen System

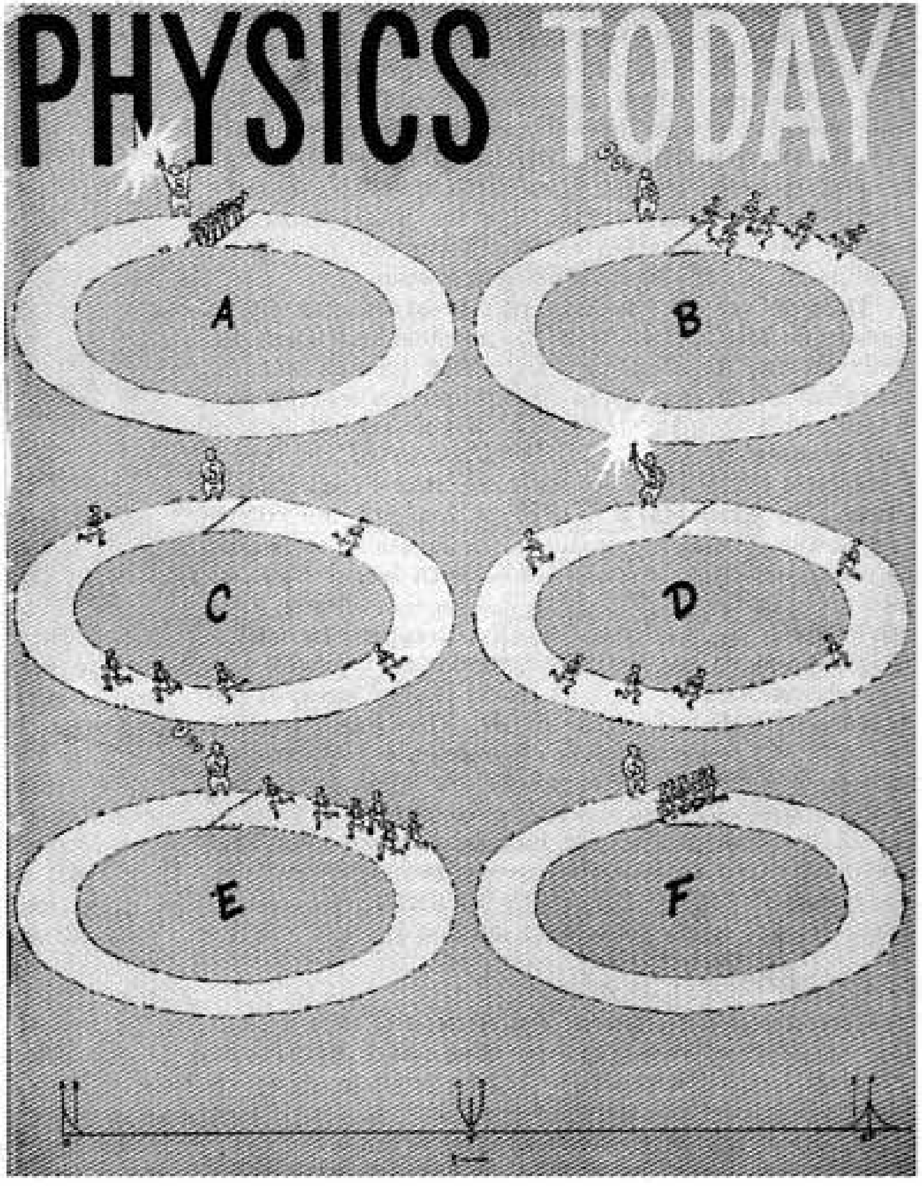
- herabgleitende Kiste	$\longrightarrow$	heraufgleitende Kiste
- zerborstenes Ei	$\longrightarrow$	zerborstenes Ei fügt sich wieder zusammen
- platzender Heliumballon	$\longrightarrow$	Heliumballon formt sich zurück

- Prozesse, die nur in eine Richtung ablaufen, nennt man **„irreversibel“;** d.h. die Prozesse können durch kleine Änderungen in der Umgebung nicht rückgängig gemacht werden können

<u>Aber:</u> Keiner dieser Prozesse würde die Energieerhaltung verletzen !

<u>Und:</u> In einem abgeschlossenen System lässt sich aus dem Energieerhaltungssatz keine Richtung für irreversible Prozesse ablesen

10.8 Entropie



Makroskopisches Analogon der Reversibilität

10.8 Entropie

• Richtung eines Prozesses ist durch eine Eigenschaft des Systems bestimmt die man als *Entropie S* bezeichnet

Entropiepostulate (1. mögliche Formulierung des 2. Hauptsatzes):

(1) Findet in einem **abgeschlossenen System** ein **irreversibler Prozess** statt, so **nimmt die Entropie *S* dieses Systems immer zu**

(2) Findet in einem **abgeschlossenen System** ein **reversibler Prozess** statt, so bleibt die **Entropie *S* dieses Systems konstant**

(3) **Die Entropie nimmt niemals ab !**

Wichtig: Die Entropie, im Gegensatz zur Energie, genügt keinem Erhaltungssatz

- *Energie* eines abgeschlossenen Systems ist eine Erhaltungsgrösse
- *Entropie* eines abgeschlossen Systems nimmt bei irreversiblen Prozessen immer zu
- Entropie ist eine **Zustandsgrösse** und ihre Änderung ist nur von ihrem Anfangs- und Endzustand abhängig

Wichtig: Entropieänderungen definieren den Zeitpfeil

10.8 Entropie

- Es gibt 2 Ansätze die **Entropieänderungen** eines Systems zu definieren:

(1) durch die Temperatur und die auf- bzw abgegebene Wärme eines Systems

(2) statistische Interpretation

Definition der Entropieänderung:

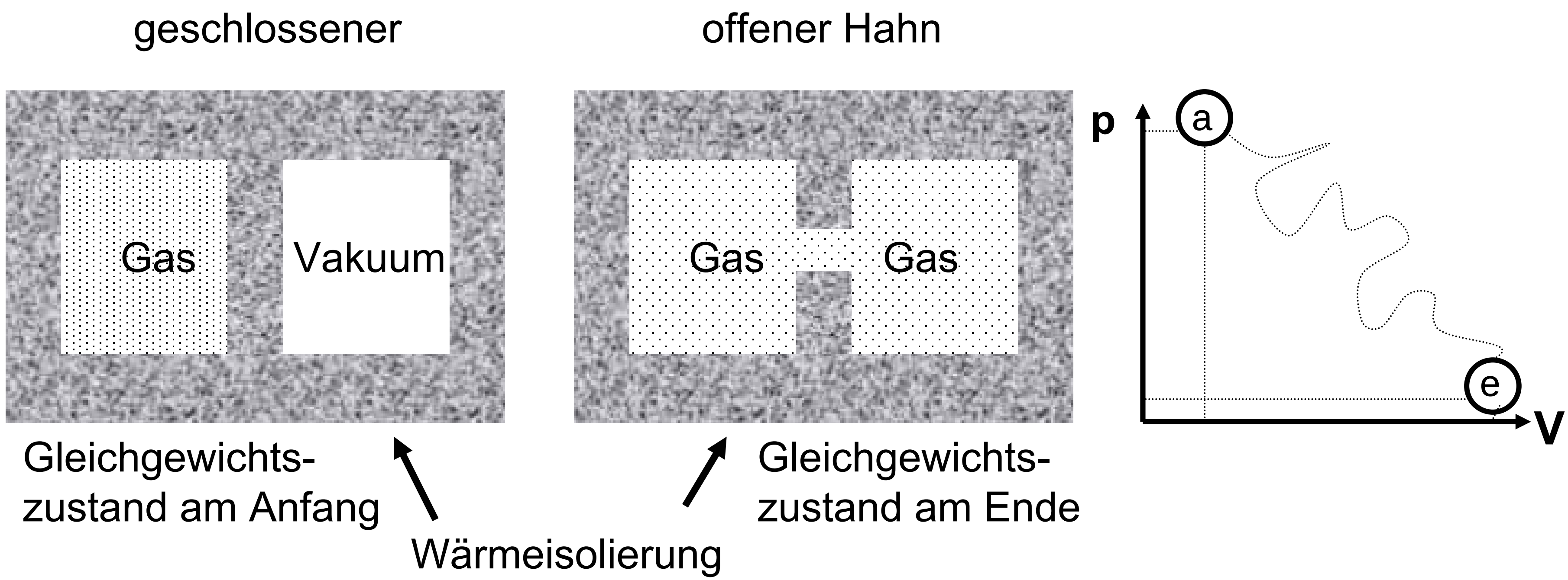
$$\Delta S = S_e - S_a = \int_a^e \frac{dQ}{T}$$

- Q = vom System aufgenommene/abgegebene Wärmeenergie
- T = Temperatur des Systems in Kelvin (immer +)

→ Vorzeichen von ΔS und Q identisch

10.8 Entropieänderung

- **Freie Expansion eines Gases**



- $U_a = U_e$, d.h $\Delta U = 0$
- **Problem:** System durchläuft keine definierten Gleichgewichtswerte

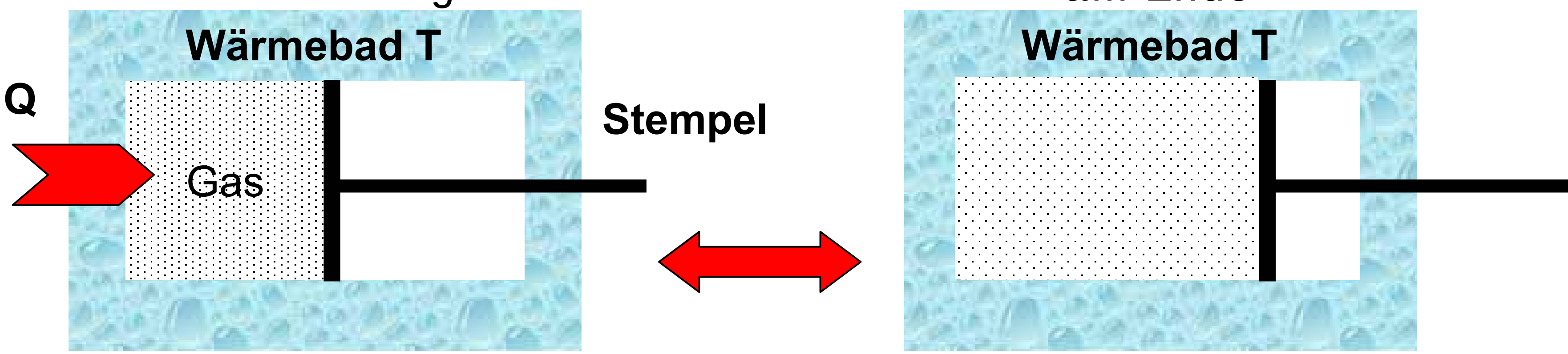
  d.h. es können keine Zwischenzustände angegeben werden. Was ist jetzt zu tun ?

10.8 Entropieänderung

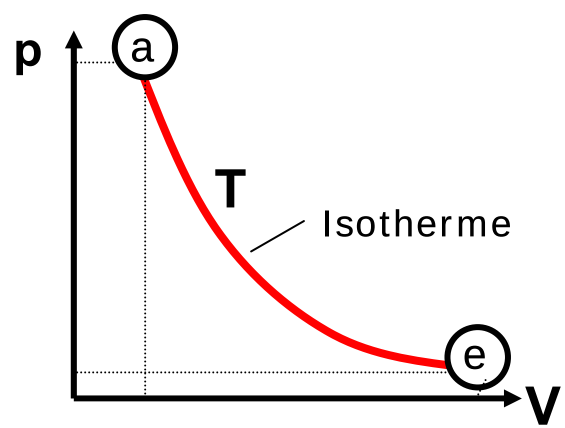
- **Freie Expansion eines Gases:**
  Beschreibung durch reversiblen Ersatzprozess, bei dem die Zwischenzustände (p, V) angegeben werden können

Gleichgewichtszustand am Anfang

Gleichgewichtszustand am Ende



reversible isotherme Ausdehnung



S ist Zustandsgrösse!

10.8 Entropieänderung

- **Freie Expansion eines Gases:**
  Beschreibung durch reversiblen Ersatzprozess

$$\Delta S = S_e - S_a = \int_a^e \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int_a^e dQ = \frac{Q}{T}$$

Entropieänderung,
isotherme Ausdehnung

Fazit: Zur Bestimmung der Entropieänderung bei einem **irreversiblen Prozess** in einem abgeschlossenen System kann man diesen Prozess durch irgendeinen anderen **reversiblen Prozess** mit demselben Anfangs- und Endzustand ersetzen und somit berechnen, s.o. !

Achtung: Wir haben nur die Entropieänderung des Gases in diesem reversiblen Ersatzprozess betrachtet, nicht das Gesamtsystem „Gas & Wärmebad“

10.8 Entropie als Zustandsfunktion

- **Ist die Entropie eine Zustandsfunktion ?**

- **Bisherige Annahme:** Entropie ist eine Zustandsfunktion

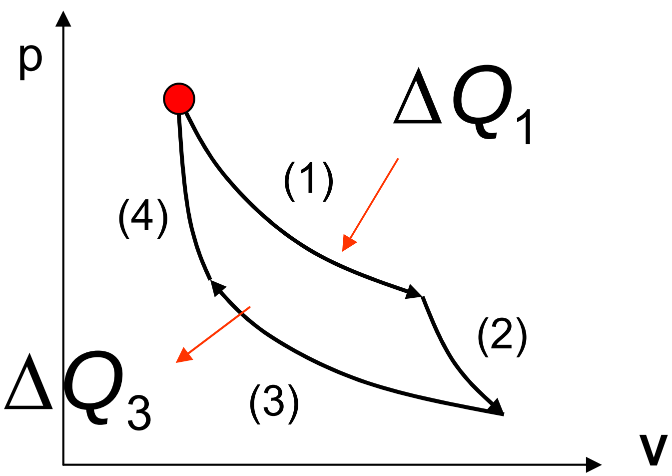
- **Tip:**

Zeigen Sie, dass die Entropieänderung zwischen Anfangs- und Endzustand eines idealen Gases nur von den Eigenschaften des Anfangszustands und des Endzustands abhängt, nicht aber von dem Weg zwischen diesen beiden Zuständen

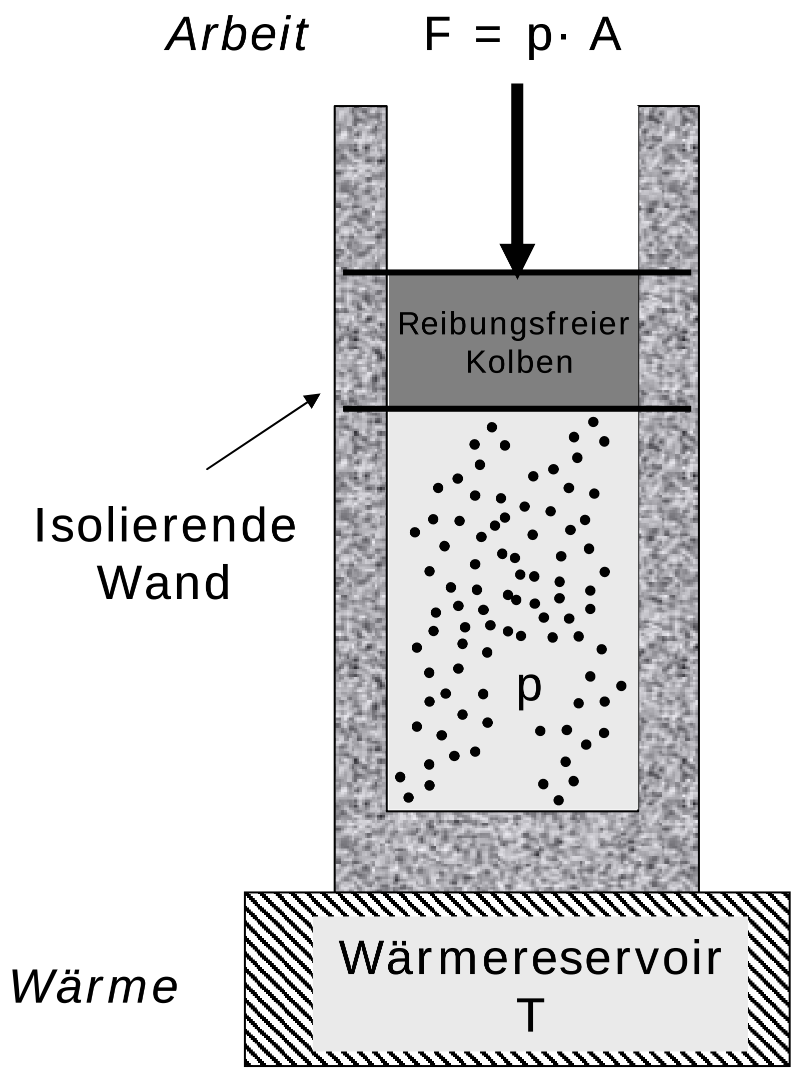
Siehe z.B. Halliday, Seite 602-603

10.8 Entropie in Aktion:

Carnotscher Kreisprozeß:



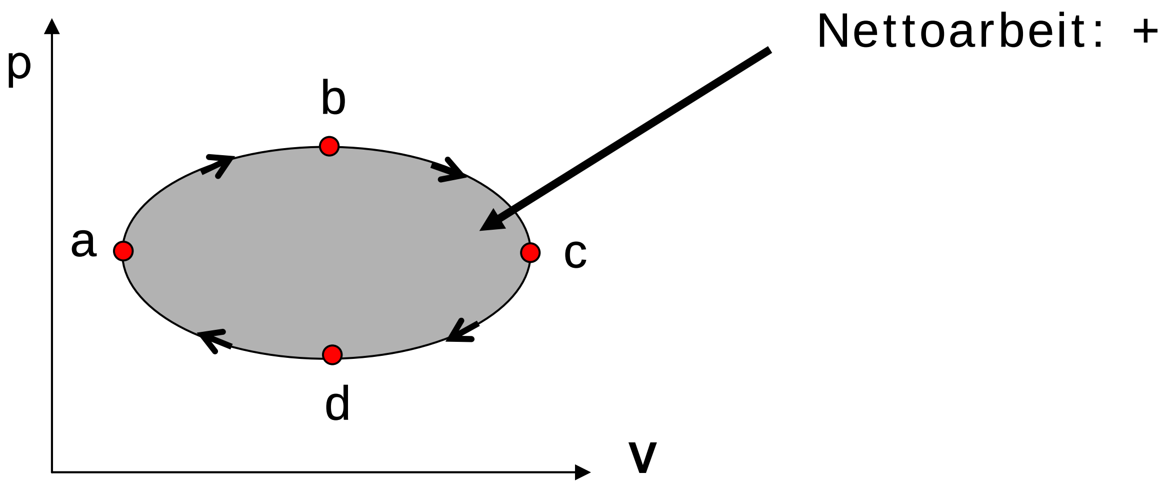
Kreisprozess:
Anfangs- und Endzustand nach Expansion/Kompression sind identisch, d.h. $\Delta U = 0$



Anordnung

10.8 Entropie in Aktion:

Carnotscher Kreisprozeß:



<u>abc:</u> Expansion, d.h. Gas verrichtet Arbeit

<u>cda:</u> Kompression, d.h. am Gas wird Arbeit verrichtet

10.8 Entropie in Aktion:

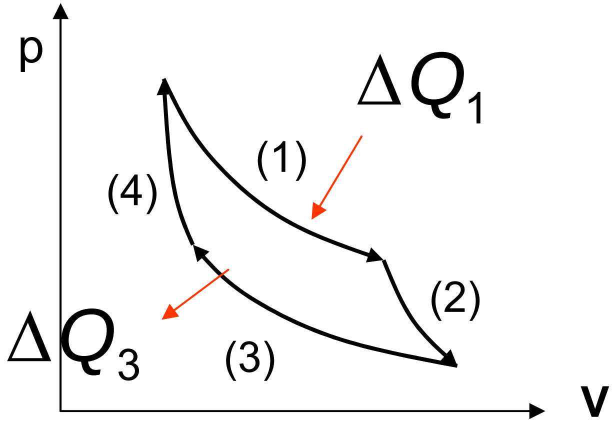
Carnotscher Kreisprozeß (Gedankenexperiment, 1824):

- Carnot-Prozess stellt die Arbeitsläufe einer Wärmekraftmaschine dar

- Wichtiger (idealisierter) Prozess (ideales Gas, reversible Zustandsänderungen) , da sich mit ihm die Grenzen der Umwandelbarkeit von Wärme in Arbeit aufzeigen lassen

- Carnot-Prozess setzt eine obere Grenze für die Arbeitsfähigkeit realer Maschinen („Carnot ist nicht zu schlagen“)

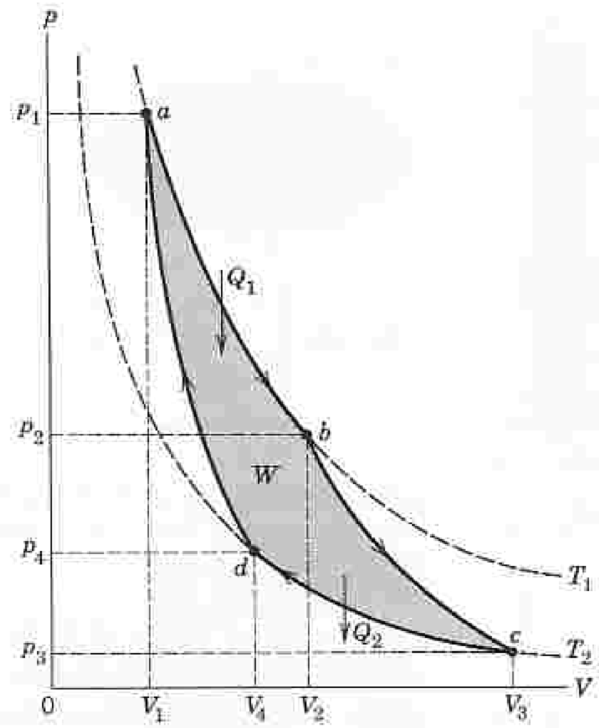
- System des idealen Gases durchläuft durch Expansion und nachfolgender Kompression zwei *isotherme* und zwei *adiabatische* Prozesse um dann wieder am Ausgangszustand zurückzukommen

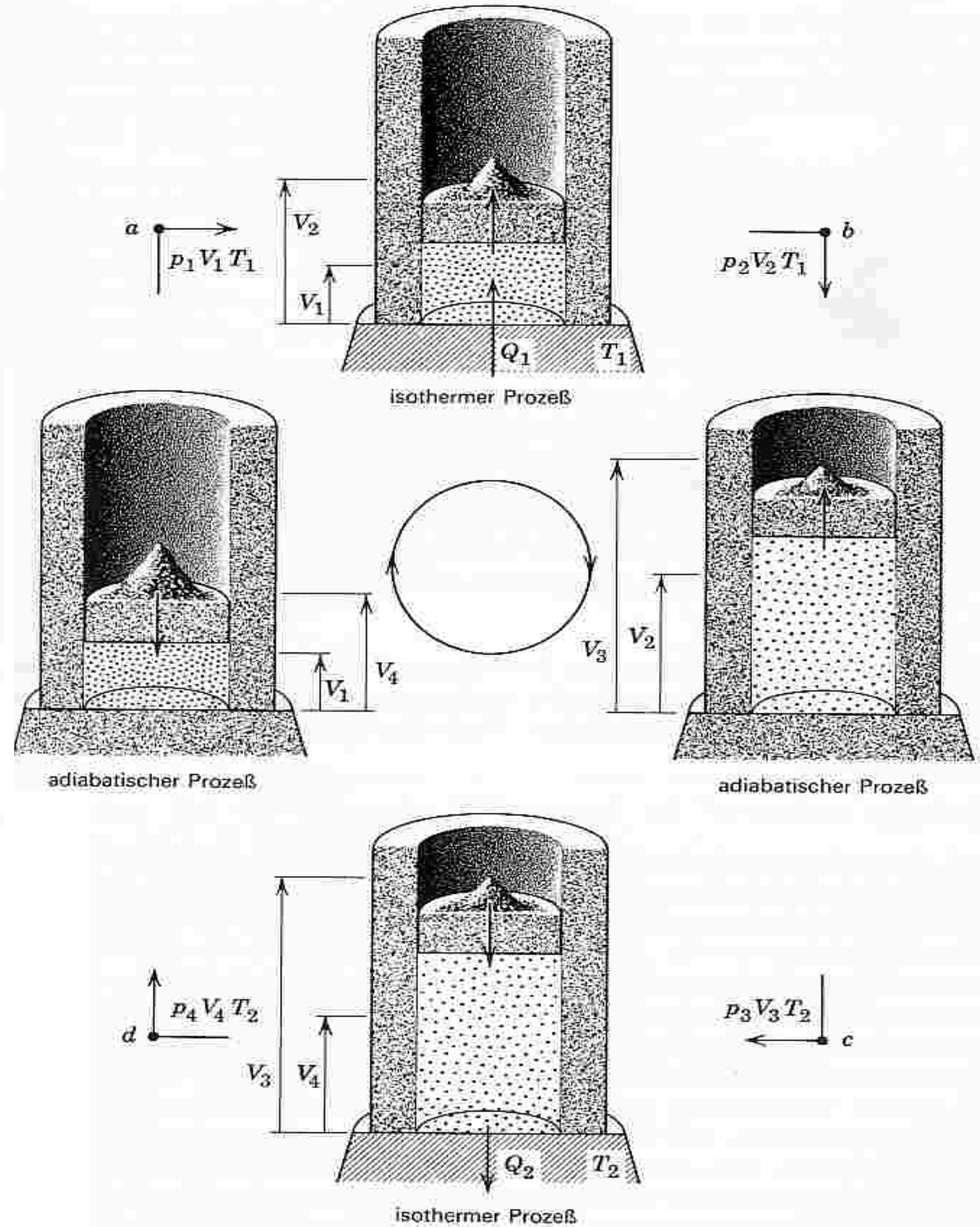


1796-1832

10.8 Entropie in Aktion:

Carnotscher Kreisprozeß





- Alle Prozesse reversibel
- Es geht keine Energie durch Reibung, Turbulenzen oder Ähnlichem verloren

10.8 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Carnotscher Kreisprozeß (Gedankenexperiment, 1824):

Expanison unter Abgabe äußerer Arbeit

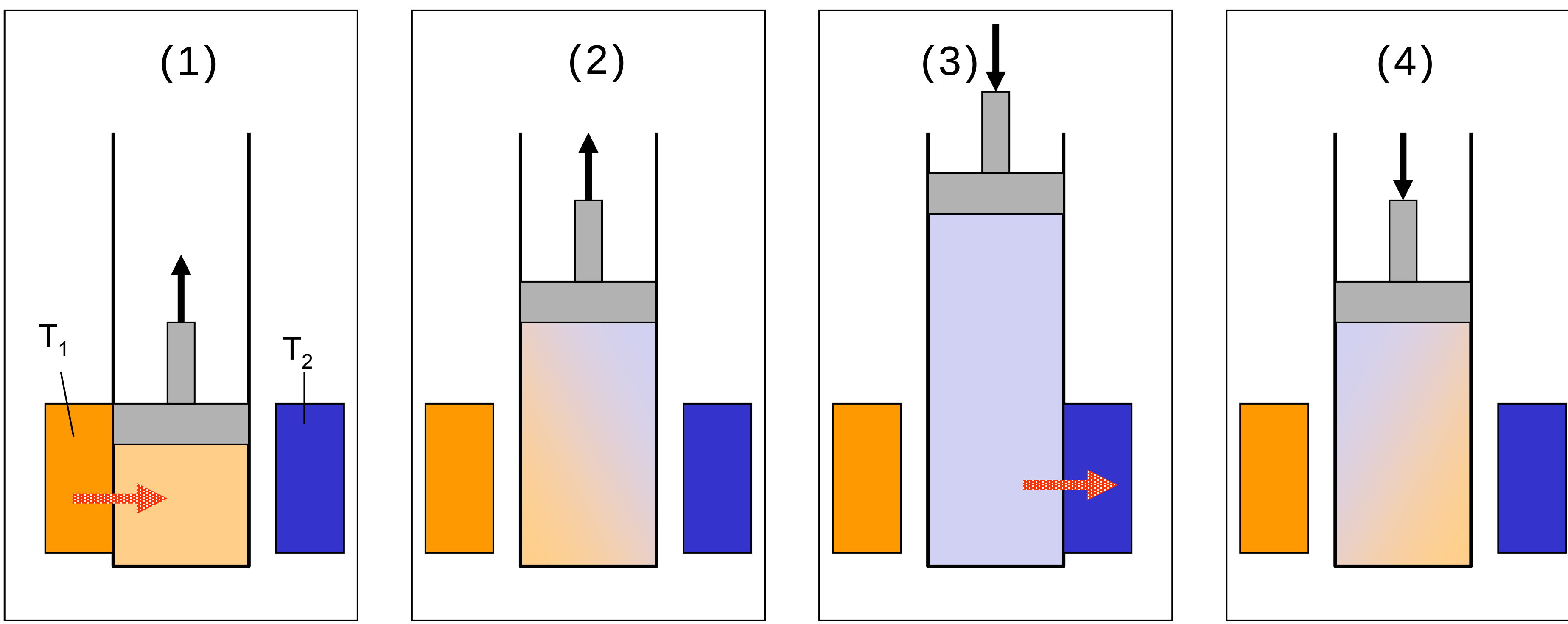
Kompression unter Aufnahme äußerer Arbeit

Isotherm bei T_1

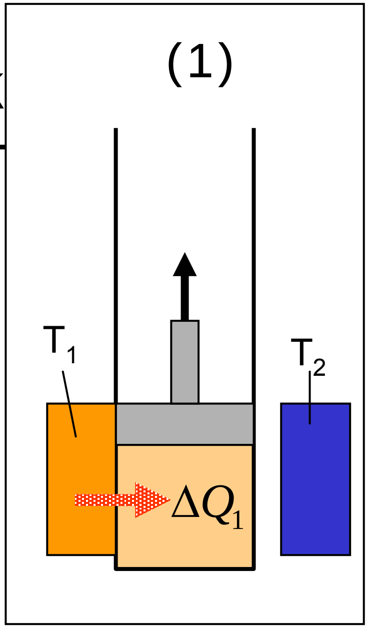
Adiabatische Abkühlung von T_1 nach T_2

Isotherm bei T_2

Adiabatische Erwärmung von T_2 nach T_1



10.8 2. Hauptsatz der Thermodynamik



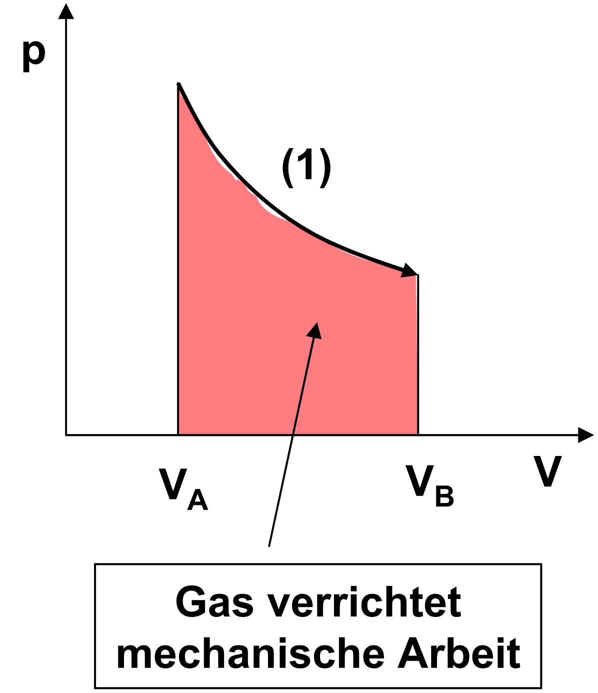
Carnotscher Kreisprozeß: 1. Schritt

- System steht mit Wärmereservoir T_1 in Kontakt
- Temperatur bleibt konstant (isotherm): $\mathrm{d}U = 0$
- $p_A, V_a, T_1 \longrightarrow p_B, V_B, T_1$
- Aus dem **1. Hauptsatz** folgt: $\delta Q = p\,\mathrm{d}V$
- Die aus dem Reservoir aufgenommene Wärmemenge ΔQ_1 wird vollständig in mechanische Arbeit ΔW_1 umgewandelt:

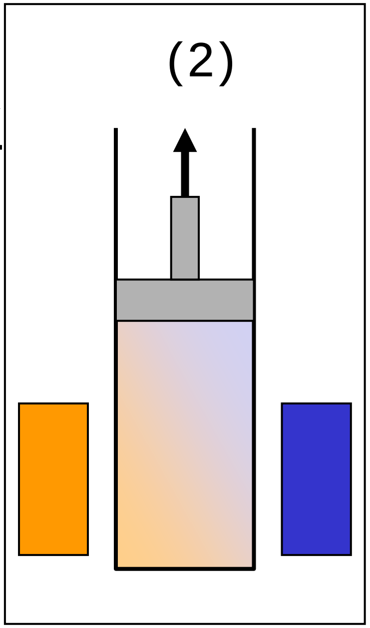
$$\Delta Q_1 = -\Delta W_1$$

$$= \int_{V_A}^{V_B} p\,\mathrm{d}V \qquad \left(p = n\frac{R \cdot T_1}{V} \right)$$

$$= nRT_1 \ln\frac{V_B}{V_A}$$

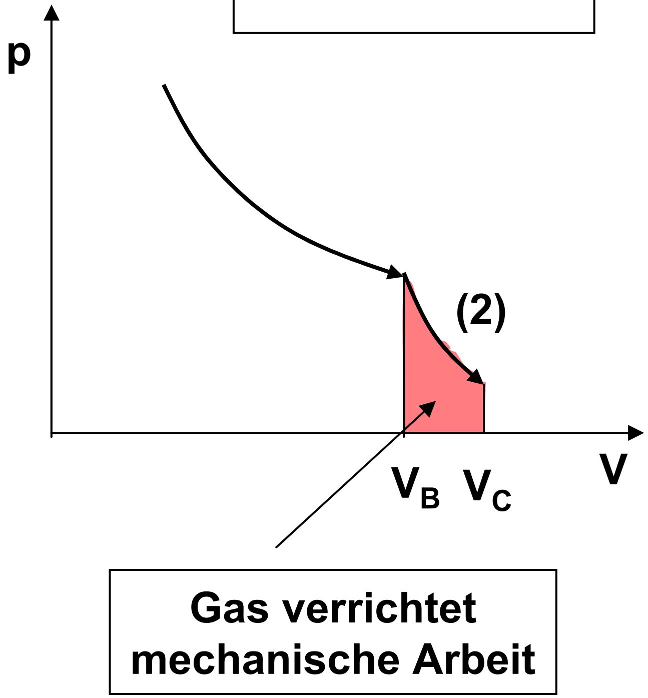


10.8 2. Hauptsatz der Thermodynamik



Carnotscher Kreisprozeß: 2. Schritt

- Zylinder wird wärmeisoliert aufgestellt
- Kein Austausch von Wärme (adiabatisch): $\delta Q = 0$
- Adiabat. Expansion/Abkühlung von T_1 auf T_2

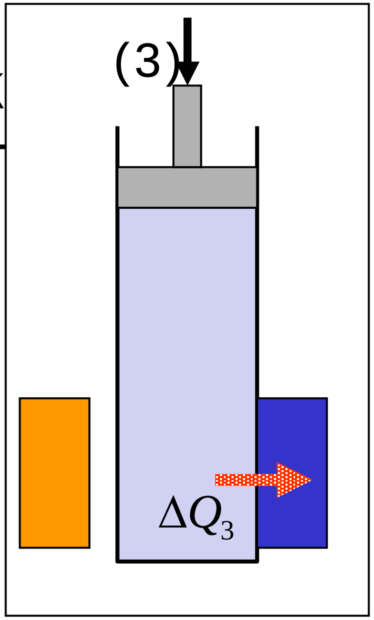


- Aus dem 1. Hauptsatz folgt:

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) = \Delta W_2$$

- Innere Energie U wird in mechanische Arbeit ΔW_2 umgewandelt

10.8 2. Hauptsatz der Thermodynamik



Carnotscher Kreisprozeß: 3. Schritt

- System steht mit Wärmereservoir T_2 in Kontakt
- Temperatur bleibt konstant (isotherm): $dU = 0$
- Aus dem 1. Hauptsatz folgt: $\delta Q = p\,dV$

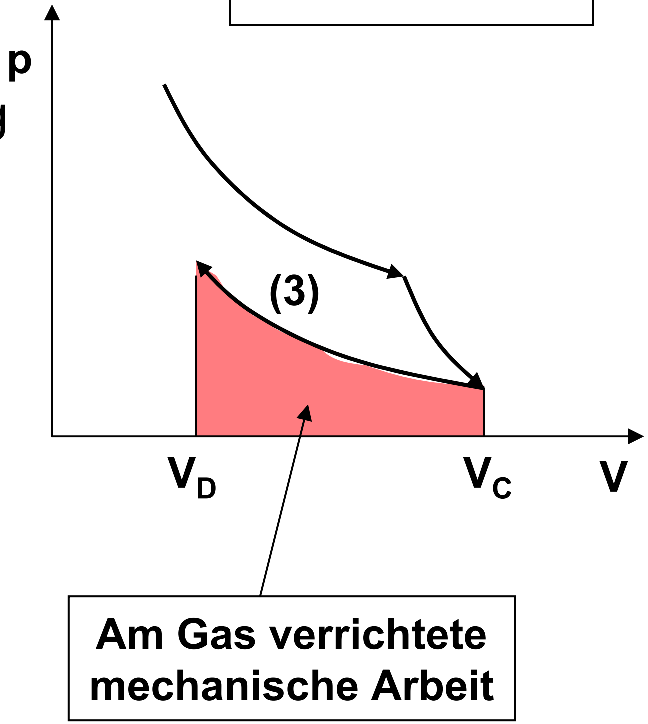
- Am Gas verrichtete Arbeit ΔW_3 wird vollständig als Wärmemenge ΔQ_3 an das kalte Reservoir abgegeben:

$$\Delta Q_3 = -\Delta W_3$$

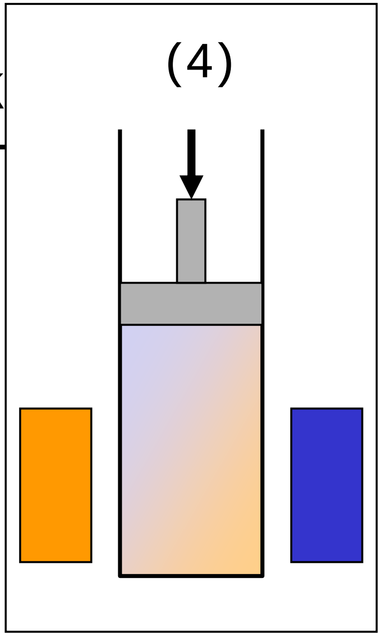
$$= \int_{V_C}^{V_D} p\,dV \qquad \left(p = n\frac{R \cdot T_2}{V}\right)$$

$$= nRT_2 \ln\frac{V_D}{V_C}$$

$$V_D < V_C \Rightarrow \Delta Q_3 < 0$$



10.8 2. Hauptsatz der Thermodynamik

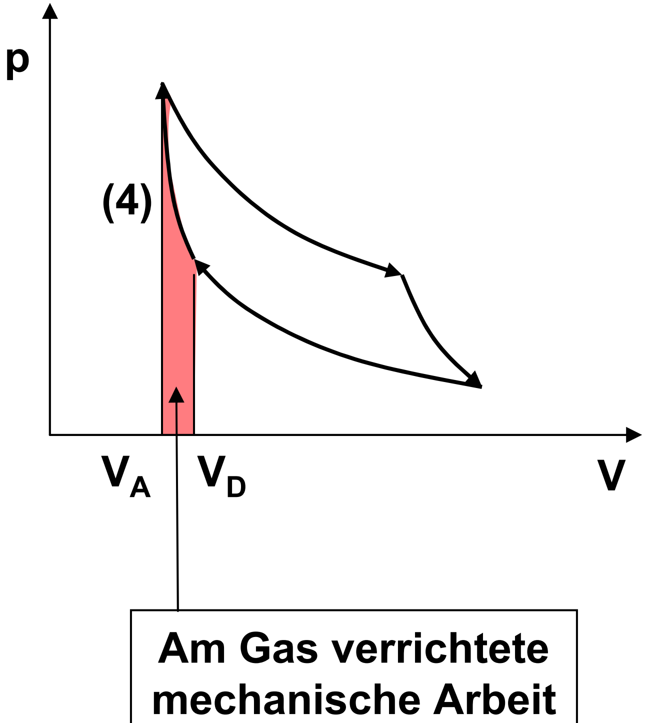


Carnotscher Kreisprozeß: 4. Schritt

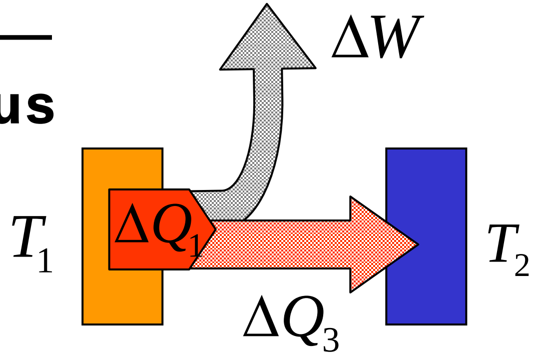
- Zylinder wird wärmeisoliert aufgestellt
- Kein Austausch von Wärmemenge (adiabatisch): $\delta Q = 0$
- Adiabatische Erwärmung von T_2 auf T_1
- Aus dem 1. Hauptsatz folgt:

$$\Delta U = C_V (T_1 - T_2) = \Delta W_4$$

- Die am Gas verrichtete mechanische Arbeit ΔW_4 wird in innere Energie ΔU umgewandelt



10.8 2. Hauptsatz der Thermodynamik



Einfache Bilanzbetrachtung für einen Zyklus

<u>Nettoarbeit:</u>

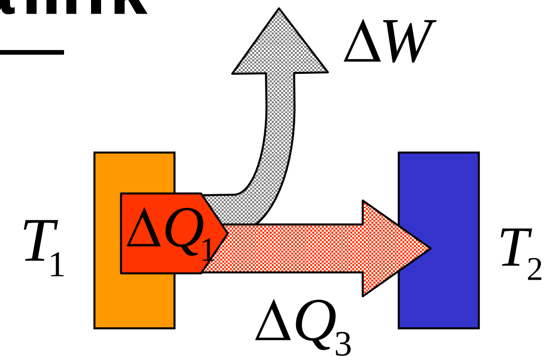
- Aufgenommene Wärme: ΔQ_1
- Abgegebene Wärme: ΔQ_3

- $\Delta U = 0$ (Kreisprozess) und 1. Hauptsatz: $\Delta W = \Delta Q_1 - \Delta Q_3$

- d.h.

1) während des Carnotschen Kreisprozesses ist vom System Wärme in Arbeit übergeführt worden
2) Durch Wiederholung dieses Zyklus kann beliebig viel Arbeit verrichtet werden
3) Kreisprozess beschreibt demnach eine Wärmekraftmaschine

10.8 2. Hauptsatz der Thermodynamik



Bilanz für einen Zyklus

aufgenommene Wärmemenge: $\Delta Q_1 = n R T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$

abgegebene Wärmemenge: $\Delta Q_3 = n R T_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$

Wirkungsgrad η des Carnotschen Kreisprozesses

η **=** abgegebene Arbeit / aufgenommene Wärmemenge

$$\eta_{Carnot} = \frac{\left|\Delta W_{Zyklus}\right|}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_3}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_3}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Übungsblatt

10.8 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Diskussion:

- Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine immer kleiner als 1 (bzw. 100%), solange die an das kältere Wärmereservoir abgegebene Wärme ΔQ_3 nicht Null ist

- Wirkungsgrad ist umso höher, je größer die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Reservoiren ist:

$$\eta_{Carnot} \to 0 \ \ \textit{für} \ \ T_1 \to T_2 \, .$$

- Bei einem Kreisprozeß kann nie die gesamte Wärmemenge in mechanische Energie umgewandelt werden.

- Bei Teilschritten, z.B. Schritt (1) war dies möglich, bei einem Kreisprozeß ist es nicht möglich.

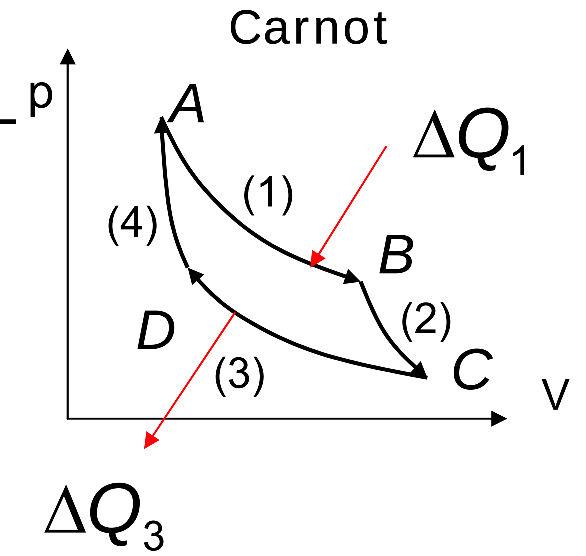
10.8 2. Hauptsatz der Thermodynamik

2. Mögliche Formulierung des 2. Hauptsatzes:

Es gibt keine **periodisch arbeitende** Maschine, die nichts weiter bewirkt als Abkühlung eines Wärmereservoirs und Leistung mechanischer Arbeit. **(Perpetuum Mobile zweiter Art)**

Beim Carnot-Prozeß z.B. wird neben der Leistung von mechanischer Arbeit zusätzlich eine Wärmemenge vom heißen zum kalten Reservoir verschoben

10.8 Entropie



Für die längs der isothermen Zweige des Carnotschen Kreisprozesses ausgetauschten Wärmeenergien ΔQ_1 und ΔQ_3 ergab sich:

(zugeführt): $$\Delta Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A},$$

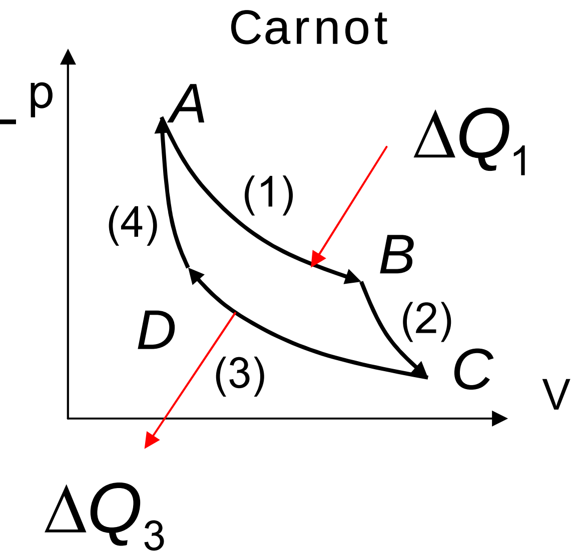
(abgeführt): $$\Delta Q_3 = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} = -\,nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Längs der Adiabatenzweige ist ΔQ_i definitionsgemäß = 0:

$$\rightarrow \quad \boxed{\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_3}{T_2} = 0}$$

Rudolf Clausius (1822 - 1888), führte 1865 den Begriff „Entropie“ ein, 1867 – 1869 Professor in Würzburg

10.8 Entropie



$$\Rightarrow \quad \oint \frac{\delta Q_{reversibel}}{T} = 0.$$

- Bedingung für eine Zustandsgröße !

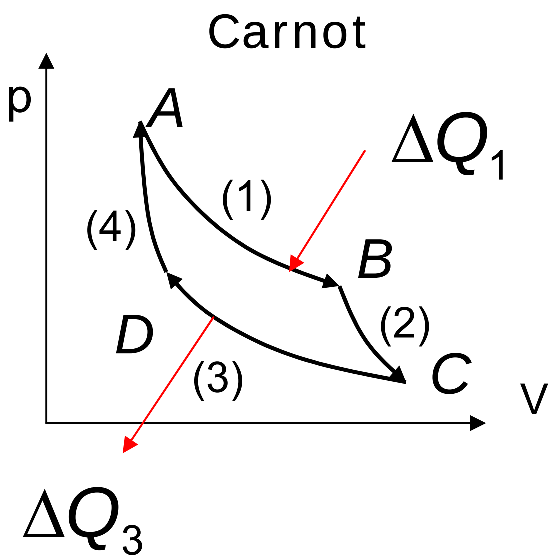
- Dies gilt für alle reversibel durchlaufenen Kreisprozesse (z.B. Stirling), die sich in eine Anzahl von Carnot-Prozessen zerlegen lassen.

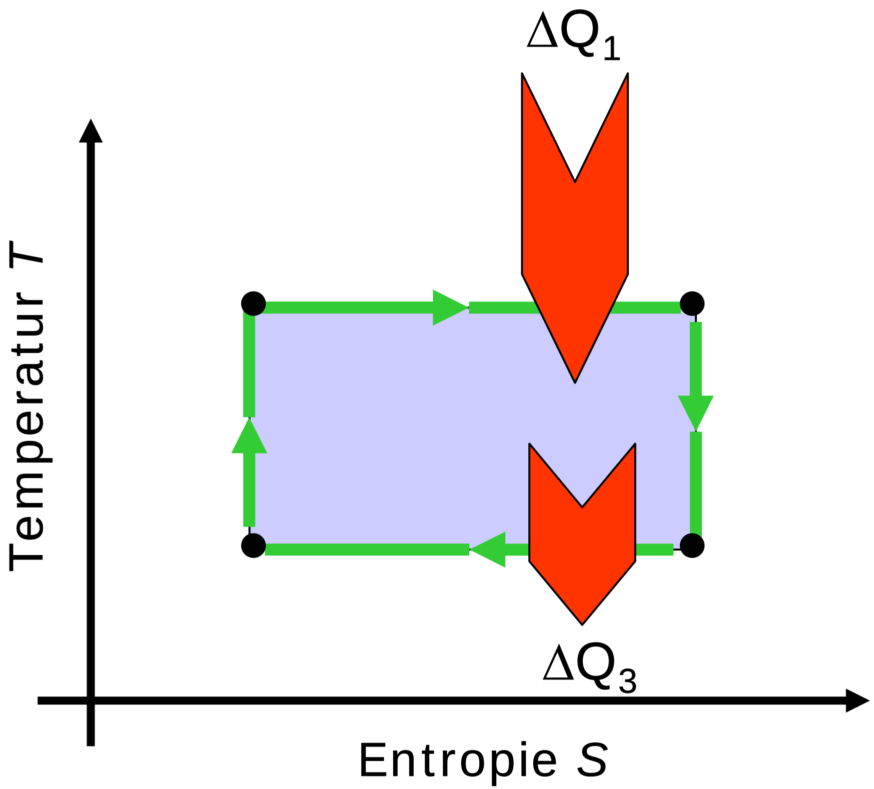
- Es liegt eine neue <u>Zustandsgröße Entropie S</u> vor, deren vollständiges Differential gegeben ist durch:

$$\left(\frac{\delta Q_{rev.}}{T}\right) = dS.$$

- Reversible Kreisprozesse (dS = 0) sind durch Wechsel des Umlaufsinns umkehrbar (Wärmekraftmaschine $\leftrightarrow$ Wärmepumpe)

- Sie stellen ein Ideal dar, das technisch nur unvollständig realisiert werden kann (Reibungsverluste).


Carnot
p
A
B
C
D
(1)
(2)
(3)
(4)
ΔQ_1
ΔQ_3
V


ΔQ_1
ΔQ_3
Temperatur T
Entropie S