

## 14.1 Druck und Volumen in einem Gas

Gase bestehen aus einer sehr großen Anzahl von Atomen bzw. Molekülen

Typische bzw. charakteristische Zahl ist die Losmitch'sche oder Avogadro'sche Zahl

$$N_A = 6,022 \times 10^{26} \text{ Atome/kmol (Avogadro'sche Zahl)}$$

→ Problem Rechnerkapazität!

Statt dessen versucht man lieber, ein sogenanntes Durchschnittsverhalten zu bestimmen, indem man Vereinfachungen macht und den statistisch gemittelten Verhalten von vielen Teilchen fragt.

→ Thermodynamik und statistische Mechanik

## 14.1.1 kinetische Gastheorie

Ziel der kinetischen Gastheorie ist es, das makroskopische Verhalten des idealen Gases (hier nur  $p \cdot V = \text{const.}$ ) aus den mikroskopischen Eigenschaften der Moleküle abzuleiten.

Die kinetische Gastheorie geht vom Modell des **idealen Gases** aus:

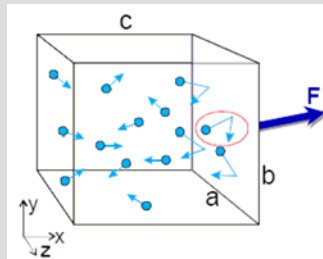
1. Ein ideales Gas besteht aus Teilchen der Masse  $m$  mit der Geschwindigkeit  $u$ ; sie befinden sich ständig in ungeordneter Bewegung.
2. Die Teilchen sind vernachlässigbar klein (genauer gesagt, ihre Durchmesser  $d$  sind viel kleiner als der Weg, den ein Teilchen im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt).
3. Zwischen den Teilchen gibt es keine Wechselwirkungen, es sei denn, sie erleiden elastische Stöße.

Größen die den Zustand eines Gases wiedergeben, heißen **Zustandsgrößen**

Für ein **ideales Gas** gibt es **3 Zustandsgrößen**:

- **Druck P**  $[P] = 1\text{Nm}^{-2}$
- **Volumen V**  $[V] = \text{m}^3$
- **Temperatur T**  $[T] = \text{K}$  (absolute Temperatur)

In einem rechteckigen Gefäß mit den Kanten a, b, c mögen sich insgesamt N Gasatome befinden. Wir betrachten ein einziges Atom mit der Masse m und der Geschwindigkeit v



$$\text{Druck} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}}$$

Newton  
Nm<sup>-2</sup> = Pa      Meter<sup>2</sup>

Wie groß ist die Arbeit, die nötig ist um einen Kolben (z.B. schraffierte Fläche) ein Stück in den Würfel (auch Gefäß) hineinzudrücken?

Arbeit ist:  $dW = \vec{F} \cdot d\vec{x}$

Vorzeichenvereinbarung: ein an einem System geleistete Arbeit soll positiv sein

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{x} = -P \cdot A \cdot dx$$

mit  $A \cdot dx = dV$ , die Volumensänderung ergibt sich:

$$dW = -P \cdot dV$$

Den Impuls, den ein Atom bei Reflexion an der Wand überträgt, ist die Differenz zw. dem Impuls vor und nach dem Auftreffen, damit ist der Impulsübertrag am Kolben  $mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$ . Die Kraft ist

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

Wie viele solcher Stöße pro Zeiteinheit wirken auf die Wand (Kolben) ein ?

In der Zeit dt legt ein Teilchen in x-Richtung den Weg  $v_x \cdot dt$  zurück.

→ Es können also nur Teilchen, die nicht weiter als  $v_x \cdot dt$  von der Wand entfernt sind, ihnen Impuls in der Zeit dt übertragen

Wie viele solcher Teilchen gibt es:

In einem Gesamtvolumen V haben wir N Teilchen, deshalb ist der gesuchte Bruchteil:

$$\frac{N \cdot A \cdot v_x \cdot dt}{V} = \rho_n \cdot A \cdot v_x \cdot dt$$

Im Volumen  $A \cdot v_x \cdot dt$  bewegen sich jedoch nur die Hälfte der Teilchen nach rechts, die anderen bewegen sich nach links und übertragen keinen Impuls auf die Wand.

Die Kraft ist also:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = 2 \cdot m \cdot v_x \cdot \left(\frac{1}{2}\right) \cdot \frac{N \cdot A \cdot v_x \cdot dt}{V \cdot dt} = \rho_n \cdot m \cdot v_x^2 \cdot A$$

Damit wird der Druck P:

$$P = \frac{F}{A} = \rho_n \cdot m \cdot v_x^2$$

Wir wollen jetzt die Komponente  $v_x$  verallgemeinern. Was wir brauchen ist die für alle Teilchen durchschnittlich, quadratische x-Komponente der Geschwindigkeit  $\langle v_x^2 \rangle$ . Da ein Drittel aller Teilchen sich je in x, y, und z-Richtung bewegt, gilt  $\langle v_x^2 \rangle = 1/3 \cdot \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = 1/3 \cdot \langle v^2 \rangle$  mit  $\langle v^2 \rangle$  die durchschnittliche quadratische Geschwindigkeit (mean-square speed) der Teilchen ist.

Damit ist:

$$P = \frac{1}{3} \rho_n \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle$$

Mit der Kenntnis, dass  $\frac{m \cdot \langle v^2 \rangle}{2} = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle$  die durchschnittliche kinetische Energie eines Teilchen ist, wird

$$P = \frac{2}{3} \rho_n \cdot \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle$$

oder mit N multipliziert:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} N \cdot \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle$$

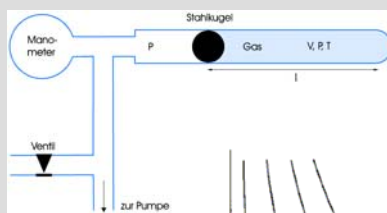
Für ein ideales Gas besteht die gesamte, sogenannte **innere Energie (U)** aus ungeordneter kinetischer Energie. Sie ergibt sich für den Fall des einatomigen Gases einfach aus

$$U = N \cdot \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle \quad \text{Innere Energie}$$

Damit läßt sich das Produkt aus Druck und Volumen schreiben:

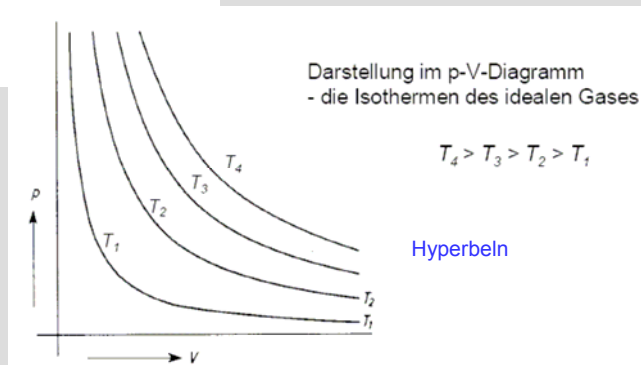
$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot U$$

## 14.1.2 Gesetz von Boyle Mariotte (isothermer Prozess)



**Gesetz von Boyle-Mariotte:**

$$P \cdot V = \text{const} = P_0 \cdot V_0$$



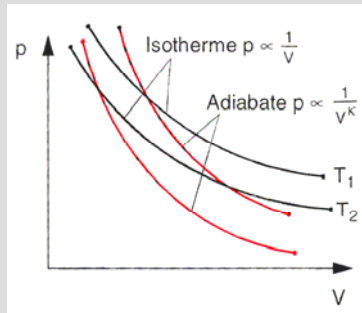
Das Boyle-Mariotte Gesetz beschreibt den Zusammenhang zw. P und V bei konstanter Temperatur, d.h. in der Praxis, dass man den Zustand eines Gases so langsam verändert, dass durch Wärmeaustausch mit einem größeren Wärmereservoir immer die gleiche Temperatur herrscht.

Was passiert, wenn die Wärmeenergie bei der Kompression oder Expansion des Gases nicht abgeführt wird, d.h. wenn sich das Gas erwärmen kann?

→ **Adiabatischer oder isentroper Prozess**

Zunächst verallgemeinern wir die PV-Gleichung  $P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot U$  auf  $P \cdot V = (\kappa - 1) \cdot U$ , d.h. mit der zunächst willkürlich erscheinenden Definition  $(\kappa - 1) = 2/3$  oder  $\kappa = 5/3$

Für den adiabatischen Fall geht alle von außen verrichtete Arbeit dW in innere Energie dU des Gases über. Ferner wird keine Wärmeenergie von außen zu- oder abgeführt (adiabat. Prozess). Dann gilt  $dW = -P \cdot dV = dU$ . Es gilt aber  $U = P \cdot V / (\kappa - 1)$ . Nach einiger mathematischer Umformung erhalten wir dann:



$$P \cdot V^\kappa = const$$

allerdings mit einer anderen Konstanten. Damit haben wir gezeigt, dass beim adiabatischen Zusammendrücken eines idealen einatomigen Gases das Produkt aus Druck und Volumen hoch 5/3 immer konstant ist.

**Bei adiabatischen Prozessen:**

$$P \cdot V^{5/3} = const$$

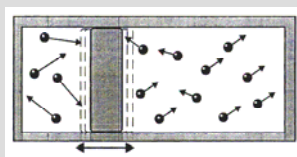
**14.2.1 Definition der Temperatur:**

Wir wissen aus Erfahrung, z.B. bei der Fahrradpumpe, dass sich ein Gas erwärmt wenn es komprimiert wird. Weiters haben wir gezeigt, dass der Druck eines idealen einatomigen Gases proportional der durchschnittlichen kinetischen Energie der Teilchen ist

$$P = \frac{2}{3} \rho_n \cdot \left\langle \frac{m\vec{v}^2}{2} \right\rangle$$

→ **Ist vielleicht die Temperatur ein Maß für die durchschnittliche kinetische Energie?**

**Gedankenexperiment:** Wir betrachten zwei Gase links und rechts von einem reibungsfrei gelagerten Kolben. Es gilt zu jeder Zeit  $P_1 = P_2$



frei beweglich

$$P_1 = \frac{2}{3} \rho_{n1} \cdot \left\langle \frac{m_1 \vec{v}_1^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} \rho_{n2} \cdot \left\langle \frac{m_2 \vec{v}_2^2}{2} \right\rangle = P_2$$

Durch gegenseitige Stöße stellt sich nach langer Zeit der Kolben so ein, dass sich ein Gleichgewichtszustand bildet. Hier gilt:

$$\left\langle \frac{m_1 \vec{v}_1^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m_2 \vec{v}_2^2}{2} \right\rangle$$

Jetzt sind die kinetischen Energien gleich und nicht nur die Drücke!

**Dieses Gleichgewicht in der mittleren kinetischen Energie ist es was wir gleiche Temperatur nennen wollen!**

## 0. Hauptsatz der Thermodynamik

Für ein thermodynamisches System im Gleichgewicht existiert eine Zustandsgröße, die **Temperatur** genannt wird.

Die Temperatur einer Ansammlung von Teilchen wird so definiert:

Die **Temperatur** ist proportional der mittleren kinetischen Energie pro Teilchen im Gleichgewicht. Die Proportionalitätskonstante ist die sogenannte **Boltzmannkonstante**  $k_B$  mal  $3/2$ .

$$\left\langle \frac{m\bar{v}^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

oder mit der Definition der inneren Energie U:

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

Dies besagt also, dass **Temperatur** und **innere Energie pro Teilchen** äquivalent sind. Sie drücken dasselbe nur auf verschiedene Arten aus

Die Temperatur hat die Einheit **Kelvin [K]**

Der Zahlenwert der Boltzmannkonstanten ist  $k_B = 1,380658 \times 10^{-23}$  J/K oder  $8,62 \times 10^{-5}$  eV/K

apl.Prof. Dr. D.J. As

## 14.2.2 Gleichverteilungssatz (Äquipartitionstheorem)

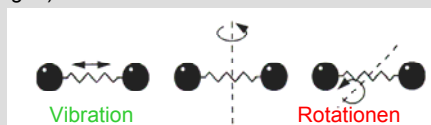
10

Bisher wurde ein einatomiges ideales Gas betrachtet, bei dem sich das mittlere Geschwindigkeitsquadrat  $\langle v^2 \rangle$  aus den 3 Raumrichtungen zusammengesetzt hat  $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ , da sich je  $1/3$  der Teilchen in jede Raumrichtung bewegt. Für jede Raumrichtung ist daher

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B \cdot T$$

d.h. jeder möglichen Raumrichtung oder jedem sogenannten **Freiheitsgrad**, aus dem sich die innere Energie zusammensetzt, entspricht  $k_B T/2$  an Temperatur.

Wie ist dies bei Teilchen, die außer der Translation noch andere Freiheitsgrade (z.B. Rotation, Schwingungen) besitzen?



Bem.: 3. Achse zählt nicht, da die Atome als Massenpunkte angenommen werden und es keine Rotationsenergie gibt.

Der **Gleichverteilungssatz** (= **Äquipartitionstheorem**) besagt, dass die **mittlere Energie**  $\langle \varepsilon \rangle$ , wenn sie quadratisch von einer Variablen wie z.B. dem Impuls oder der Auslenkung abhängt, für jeden Freiheitsgrad gleich  $k_B T/2$  ist.

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} k_B \cdot T$$

apl.Prof. Dr. D.J. As

damit sind die kinetische Energie, die Rotationsenergie oder die Schwingungsenergie gemeint.

Im Fall des einatomigen Gases gilt für die Translation in x-Richtung:  $\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B \cdot T$

Für alle Translationen zusammen gilt pro Teilchen:  $\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B \cdot T$

Multiplizieren wir den Ausdruck mit der Anzahl der Teilchen, wird die gesamte innere Energie U:

$$U = N \cdot \left\langle \frac{m\vec{v}^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T$$

Für das zweiatomige, rotierende und schwingende Molekül gilt dagegen wegen der vorhandenen Freiheitsgrade Rotation und Schwingung:

$$U = \sum_i^N E_{kin,i} + E_{Rot,i} + E_{Vibr,i} \quad (E_{Rot} = \frac{J \cdot \omega^2}{2}, E_{Vibr} = \frac{m \cdot x_0^2 \cdot \omega^2}{2})$$

$$U = \frac{6}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T$$

Unter Normalbedingungen von P,V und T werden allerdings Schwingungen kaum angeregt und man betrachtet Moleküle in diesem Fall als starre Hanteln mit 5 Freiheitsgrade.

**Allgemein ist für ein System mit N Teilchen und f Freiheitsgraden die innere Energie:**

$$U = \frac{f}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T$$

14.2.3 Zustandsgleichung idealer Gase

Jetzt können wir die Definition für die Temperatur  $\left\langle \frac{m \cdot v^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T$  in unsere

PV-Gleichung  $P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \left\langle \frac{m \cdot v^2}{2} \right\rangle$  einsetzen und erhalten:

$$P \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$$

**Zustandsgleichung des idealen Gases**

Diese Gleichung heißt Zustandsgleichung des idealen Gases und wird benötigt, um den Zustand eines Gases bei gegebenen Größen zu berechnen.

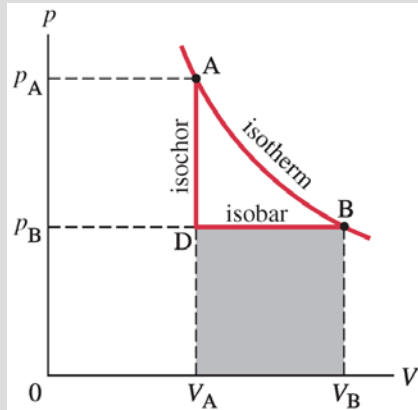
- a) für T= const (isotherm)      P·V = const      Gesetz von Boyle-Mariotte
- b) für P= const (isobar)      V/T = const      Gesetz von Gay-Lussac
- c) für V= const (isochor)      T/P = const

Die Chemiker haben die Gewohnheit, nicht die absolute Teilchenzahl N zu verwenden, sondern das sogenannte Mol. Ein Mol enthält 6,022 x 10<sup>23</sup> Moleküle oder Atome. Damit wird aus N·k<sub>B</sub> in der PV-Gleichung ein neuer Vorfaktor, nämlich n·6,022x10<sup>23</sup>·k<sub>B</sub>=n·R, und die ideale Gasgleichung heißt:

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

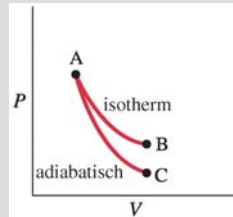
n ... Anzahl der Mole  
R ... **universelle Gaskonstante** mit  
R=8,31 J/(mol K)

Die beiden Gleichungen haben also identische physikalische Bedeutung, sie sind lediglich einmal für einzelne Atome und einmal für ganze Mole ausgedrückt.



$$P \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$$

Zustandsgleichung des idealen Gases



- a) **Isotherme** Zustandsänderung       $T = \text{const}$        $P \cdot V = \text{const}$
- b) **Isobare** Zustandsänderung       $P = \text{const}$        $V/T = \text{const}$
- c) **Isochore** Zustandsänderung       $V = \text{const}$        $T/P = \text{const}$
  
- a) **Adiabatische** Zustandsänderung wenn zu- oder abgeführte Wärmemenge  $\delta Q = 0$

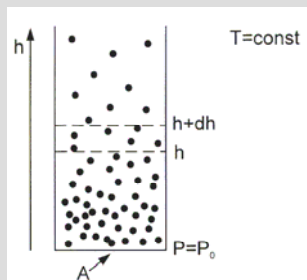
### 14.3 Verteilungsfunktionen

Wie sehen die Verteilung der Geschwindigkeitsquadrate um den wichtigen mittleren Wert  $\langle v^2 \rangle$  aus oder welches ist in einem Gas einer bestimmten Temperatur die am wahrscheinlichsten auftretende Geschwindigkeit?

#### 14.3.1 Barometrische Höhenformel – verallgemeinertes Boltzmann-Gesetz

Wie ändert sich der Luftdruck in einer Luftsäule über der Erde mit abnehmendem Abstand zur Erdoberfläche bei konstant angenommener Temperatur?

Der Druckunterschied an den beiden Punkten  $h$  und  $h+dh$  resultieren, wie beim Auftrieb in Flüssigkeiten, aus den unterschiedlichen darüberliegenden Luftmassen.



Am tieferen Punkt  $h$  kommt zu dem am höheren Punkt  $h+dh$  wirkenden Gewicht der Luft noch das Gewicht der Luft zwischen  $h$  und  $h+dh$  dazu.

Dadurch muss sich die Dichte des Gases ändern, da  $T = \text{const}$  ist.

$$P(h) = \rho_n(h) \cdot k_B \cdot T$$

Die zusätzliche Kraft aufgrund der zusätzlichen Luftteilchen zw.  $h$  und  $h+dh$  ist die Anzahl  $dN$  mal der Masse und der Erdbeschleunigung

$$d\vec{F} = dN \cdot m \cdot \vec{g}$$

Mit  $dN = \rho_n \cdot dV$ ,  $dV = A \cdot dh$  und  $dF = dP \cdot A$  erhält man folgende Differentialgleichung

$$\frac{d\rho_n}{dh} = -\rho_n(h) \cdot \frac{m \cdot g}{k_B \cdot T}$$

Die Lösung einer solchen Differentialgleichung ist eine Exponentialfunktion und mit

$$P(h) = \rho_n(h) \cdot k_B \cdot T$$

ergibt sich

$$P(h) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot g}{k_B \cdot T} \cdot h\right)$$

**barometrische  
Höhenformel**

Die barometrische Höhenformel ist ein Spezialfall des in verallgemeinerter Form gültigen Boltzmanngesetzes. Betrachten wir obige Gleichung

$$\frac{\rho(h)}{\rho_0} = \exp\left(-\frac{m \cdot g \cdot h}{k_B \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E_{pot}}{k_B \cdot T}\right)$$

Boltzmannfaktor

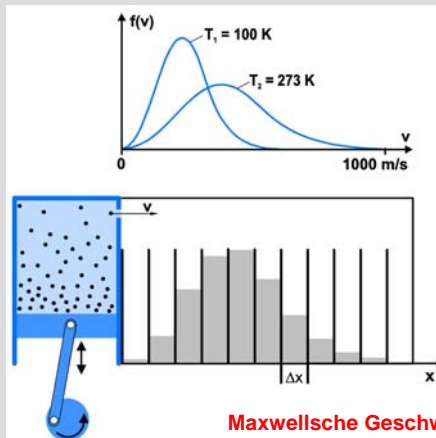
**Das verallgemeinerte Boltzmanngesetz besagt:**

Wenn die Wechselwirkungskräfte zwischen Teilchen durch eine potentielle Energie dargestellt werden können, ändert sich die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit einer bestimmten potentiellen Energie zu finden, exponentiell mit dem Verhältnis aus der potentiellen Energie zu  $k_B T$ , also zur Temperatur mal der Boltzmannkonstante.

apl.Prof. Dr. D.J. As

### 14.3.2 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Stoßen zwei Gasteilchen elastisch aneinander, so wird zwar die Summe ihrer **Bewegungsenergien** erhalten bleiben, die **Geschwindigkeit** wird aber im allgem. ihre Richtung und ihren Betrag ändern.



Betrag ändern.

Im Gleichgewichtszustand wird aber die Anzahl  $dN$  der Teilchen, deren Geschwindigkeitsbetrag in einem Intervall von  $v$  und  $v+dv$  liegt gleich bleiben, wenn auch die einzelnen Teilchen ihre Geschwindigkeit ändern.

$$dN = F(v) \cdot N \cdot dv$$

Der Proportionalitätsfaktor  $F(v)$

$$F(v) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dv}$$

heißt **Geschwindigkeitsverteilung** und gibt den Prozentsatz der Teilchen an, deren Geschwindigkeit zwischen  $v$  und  $v+dv$  liegt.

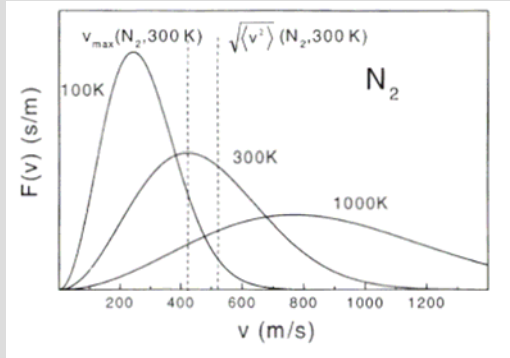
**Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung:**

$$F(v)dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

$$\sim \frac{E_{kin}}{k_B T}$$

apl.Prof. Dr. D.J. As





$$v_{\max}(N_2, 300 \text{ K}) = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot 300 \text{ K}}{K \cdot 28 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} \approx 422 \text{ m/s}$$

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\langle v^2 \rangle = 3 \frac{k_B T}{m}$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle}(N_2, 300 \text{ K}) = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot 300 \text{ K}}{K \cdot 28 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} \approx 517 \text{ m/s}$$

maximale Geschwindigkeit:

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

mittlere Geschwindigkeit:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

*Bemerkung:*

- Die **Maxwellsche Verteilung** ist eine **unsymmetrische** Verteilung
- Die Maxwellsche Verteilung tritt immer dann auf, wenn aufgrund einer Wechselwirkung, die auf einem Potential beruht, sich eine Verteilung von Größen wie z.B. der Geschwindigkeit ergibt.
- Die **Verteilung der Energien** ist prop. zu  $\exp(-E_{\text{pot}}/kT)$ , die **Verteilung der Impulse** (Geschwindigkeiten) ist prop. zu  $\exp(-E_{\text{kin}}/kT)$

apl.Prof. Dr. D.J. As

## 14.4 Hauptsätze der Thermodynamik

18

Die Frage, die uns hier beschäftigt ist, wie man eine Maschine baut, die aus Wärme heraus Arbeit verrichtet.

### 14.4.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Die Änderung der inneren Energie  $U$  eines Systems geschieht entweder durch Hinzufügung oder Wegnahme von einer Wärmemenge  $Q$  oder durch Verrichtung von mechanischer Arbeit  $W$  am oder durch das System.

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

Bem: Die Temperatur ist proportional zur inneren Energie. Die Wärmemenge  $Q$  hat also nichts mit der Temperatur zu tun, wenn nicht zufällig  $\Delta W$  gleich Null ist. Die Temperatur ist äquivalent zur inneren Energie.

Effizienz oder Wirkungsgrad  $\eta$  einer Wärmekraftmaschine:

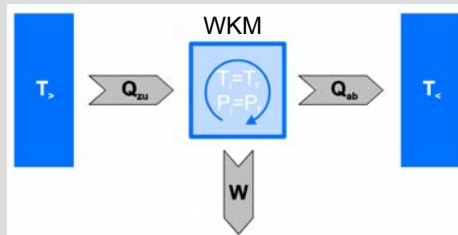
$$\eta = \frac{|W_1|}{Q_1} = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{aufgewendete Wärmemenge}}$$

apl.Prof. Dr. D.J. As

Zur Bestimmung des max. Wirkungsgrades einer Wärmekraftmaschine benötigen wir den **2. Hauptsatz der Thermodynamik**

Wärme kann nicht von selbst von einem kälteren zu einem wärmeren Gegenstand fließen (Erfahrungssatz).  
Eine äquivalente Aussage ist, dass es unmöglich ist, die von einem Körper entnommene Wärme ausschließlich in Arbeit umzuwandeln

Eine **Wärmekraftmaschine (WKM)** muss also grundsätzlich so aussehen



d.h. sie benötigt grundsätzlich zwei Wärmereservoirs mit verschiedenen Temperaturen, zwischen denen sie arbeiten kann.

Aus dem Energieerhaltungssatz wissen wir, dass die gesamte Energie konstant ist, dass also

$$|Q_{ab}| = |Q_{zu}| - |W|$$

Vorzeichenkonvention:

- Dem System zugeführte Wärme sei positiv, abgeführte Wärme negativ.
- Vom System verrichtete Arbeit sei negativ, am System verrichtete positiv.

Daraus folgt:

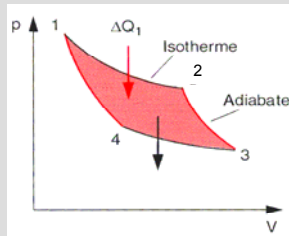
$$-Q_{ab} = Q_{zu} + W$$

Eine angestrebte Erhöhung des Wirkungsgrades muss bei gleicher Temperatur auf eine Vergrößerung von  $W$ , bzw. eine Verkleinerung von  $Q_{ab}$  zurückzuführen sein.

Analog zu den Begriffen reibungsfrei in der Mechanik führen wir in der Thermodynamik den Begriff **reversibel** ein.

Ein **reversibler Prozess** bedeutet, dass bei einem Vorzeichenwechsel alle Teilschritte eines Prozesses sofort in umgekehrter Richtung ablaufen können, d.h. umkehrbar sind.

Praktisch bedeutet dies, dass **keine Reibungsverluste** auftreten dürfen.



Alle Teilprozesse können so durchlaufen werden, das man wieder denselben Ausgangspunkt erreicht

→ **Kreisprozess**

Wieviel Arbeit wird von einer solchen Maschine verrichtet?

Die differentielle Arbeit  $dW = -P \cdot dV$

$$W = -\int_1^2 PdV$$

Die zugeführte Wärmemenge  $\Delta Q_1$  von 1 -> 2 entspricht einer Volumenvergrößerung (positives  $\Delta V$ ) und soll der vom System verrichteten Arbeit entsprechen (d.h. negatives Vorzeichen).

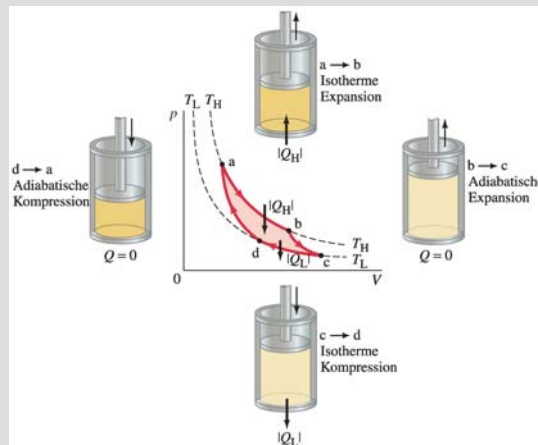
Die insgesamt **in diesem Kreisprozess geleistete Arbeit** entspricht also im PV-Diagramm der Fläche unter der Kurve 1 über 2 nach 3, abzüglich der Fläche unter der Kurve 3 über 4 nach 1, d.h. der **eingeschlossenen Fläche**.

$$W = -\int_{1 \rightarrow 2} PdV - \int_{3 \rightarrow 4} PdV$$

Dieser spezielle Kreisprozess heißt **Carnotprozess**

Es läßt sich theoretisch berechnen und es kann gezeigt werden, dass der **Carnotprozess der Kreisprozess mit dem optimalsten Wirkungsgrad ist**.

Carnotprozess ist ein reversibler Kreisprozess, dessen Wirkungsgrad wir explizit berechnen können. Der Prozess setzt sich aus zwei Isothermen und zwei Adiabaten zusammen.



1. Schritt: **isotherme Expansion**

$$P = \frac{Nk_B T_H}{V}$$

2. Schritt: **adiabatische Expansion** ( $\Delta Q=0$ )

$$P = \frac{const}{V^{\frac{5}{3}}}$$

3. Schritt: **isotherme Kompression**

$$P = \frac{Nk_B T_L}{V}$$

4. Schritt: **adiabatische Kompression** ( $\Delta Q=0$ )

$$P = \frac{const}{V^{\frac{5}{3}}}$$

Auf der Kurve b->c gilt:

$$(Nk_B T_L) \cdot V_c^{\kappa-1} = \text{const} = (Nk_B T_H) \cdot V_b^{\kappa-1} \quad \frac{T_H}{T_L} = \frac{V_c^{\kappa-1}}{V_b^{\kappa-1}}$$

Dasselbe gilt auf der Kurve d->a:

$$(Nk_B T_L) \cdot V_d^{\kappa-1} = \text{const} = (Nk_B T_H) \cdot V_a^{\kappa-1} \quad \frac{T_H}{T_L} = \frac{V_d^{\kappa-1}}{V_a^{\kappa-1}}$$

aus diesen beiden Gleichungen folgt, dass die Volumensverhältnisse und damit die Logarithmen gleich sind, d.h.

$$\frac{V_c}{V_d} = \frac{V_b}{V_a}$$

$$\frac{Q_H}{T_H} = Nk_B \cdot \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) = Nk_B \cdot \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right) = -\frac{Q_L}{T_L}$$

Wir können nach Division schließen, dass

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = 0 \quad \text{Carnot'sche Proportionen}$$

## Wirkungsgrad des Carnotprozess

Die Summe dieser Quotienten von Q und T ist in einem reversiblen Prozess immer konstant. Der Quotient wird auch als **Entropie S** bezeichnet. **S = Q/T**

Wir nutzen dies jetzt um einen Ausdruck für die geleistete Arbeit zu erhalten, der nur mehr von  $Q_H$  und den Reserviertemperaturen  $T_H$  und  $T_L$  abhängt.

$$Q_L = -Q_H \frac{T_L}{T_H}$$

$$-Q_L = Q_H \frac{T_L}{T_H} = Q_H + W$$


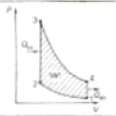


$$-W = Q_H \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) = Q_H \cdot \left(\frac{T_H - T_L}{T_H}\right) = Q_H \cdot \left(\frac{\Delta T}{T_H}\right)$$

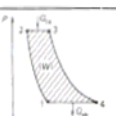
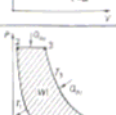
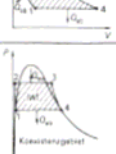
Das Minuszeichen bedeutet, dass die Arbeit vom System verrichtet wird.

Der **Wirkungsgrad  $\eta$**  ist der Quotient aus dem Betrag der verrichteten Arbeit und der hinzugefügten Wärmemenge

$$\eta = \frac{|W|}{Q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = \frac{\Delta T}{T_H} \quad \text{Wirkungsgrad des Carnotprozesses}$$

Der Wirkungsgrad ist stets kleiner als 1 und ist der optimale Wirkungsgrad der möglich ist, da Reibungskräfte und Irreversibilität den Wirkungsgrad lediglich erniedrigen

	Bezeichnung	p, V-Diagramm	Einzelprozesse	thermischer Wirkungsgrad
Kolbenmaschinen Verbrennungsmotoren	Selliger-Prozeß		2 isentropen, 2 Isochoren, 1 Isobare	$\eta_{in} = 1 - \frac{T_5 - T_1}{T_3 - T_2 + \kappa(T_4 - T_3)}$
	Otto-Prozeß		2 isentropen, 2 Isochoren	$\eta_{in} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1}}$
	Diesel-Prozeß		2 isentropen, 1 Isochore, 1 Isobare	$\eta_{in} = 1 - \frac{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa} - 1}{\kappa \left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right) \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}}$
Heißluftmotor	Stirling-Prozeß		2 Isothermen, 2 Isochoren	$\eta_{in} = 1 - \frac{T_1}{T_3} = \eta_{in,c}$

	Bezeichnung	p, V-Diagramm	Einzelprozesse	thermischer Wirkungsgrad
Strömungsmaschinen offene Gasturbinen	Joule-Prozeß		2 isentropen, 2 Isobaren	$\eta_{in} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ $= 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$
	Ericsson-Prozeß		2 Isothermen, 2 Isobaren	$\eta_{in} = 1 - \frac{T_1}{T_3} = \eta_{in,c}$
Dampfkraftanlagen	Clausius-Rankine-Prozeß		2 isentropen, 2 isobaren	$\eta_{in} = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_1}$ $= 1 - \frac{h_4}{h_3}$

Die übliche Temperaturskala ist durch einen Fixpunkt und eine Skala, die auf einen zweiten Fixpunkt beruht, definiert (z.B. Skala von Celsius verwendet Tripelpunkt und Siedepunkt des Wassers). Die Thermodynamik erlaubt es eine **Material unabhängige** Temperaturskala festzulegen.

Basis ist ein **Fixpunkt** ( $T_{fix}=273,16\text{ K}$ ), die andere Temperatur wird festgelegt indem wir  $Q_H$  und die geleistete Arbeit  $W$  einer reversiblen Wärmemaschine messen, die zwischen der zu messenden Temperatur  $T$  und der Fixpunkttemperatur  $T_{fix}$  arbeitet.

$$T = T_{Fix} \cdot \left( 1 - \frac{W}{Q} \right)$$

**Materialunabhängige  
Temperaturskala**

Absolute Temperaturskala nach Kelvin:

$T = 0\text{ K}$  bedeutet damit, dass die mittlere kinetische Energie = 0 ist, also dass die mittlere Geschwindigkeit  $\langle v_{th} \rangle = 0$  ist, d.h. die Gasteilchen sind starr und bewegen sich nicht mehr (= eingefroren).

Celsius:  $T [^{\circ}\text{C}] = T [\text{K}] - 273,15$

Andere Temperaturskala: Fahrenheit (USA; GB)  
Réaumur (Russland)

Skala	Kelvin	Celsius	Fahrenheit	Réaumur
Einheit	Kelvin	Grad Celsius	Grad Fahrenheit	Grad Réaumur
Einheitenzeichen	K	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{F}$	$^{\circ}\text{Ré}$ , $^{\circ}\text{Re}$ , $^{\circ}\text{R}$
erster Fixpunkt $F_1$	$T_0 = 0\text{ K}$	$\vartheta_{\text{Selm}}(\text{H}_2\text{O}) = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$	Kältemischung* $= 0\text{ }^{\circ}\text{F}$	$T_{\text{Selm}}(\text{H}_2\text{O}) = 0\text{ }^{\circ}\text{Ré}$
zweiter Fixpunkt $F_2$	$T_1(\text{H}_2\text{O}) = 273,16\text{ K}$	$\vartheta_{\text{Sied}}(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{Mensch}}^* = 96\text{ }^{\circ}\text{F}$	$T_{\text{Sied}}(\text{H}_2\text{O}) = 80\text{ }^{\circ}\text{Ré}$
Skalenintervall	$(F_2 - F_1) / 273,16$	$(F_2 - F_1) / 100$	$(F_2 - F_1) / 96$	$(F_2 - F_1) / 80$
Erfinder	William Thomson („Lord Kelvin“)	Anders Celsius	Daniel Fahrenheit	René Réaumur
Entstehungsjahr	1848	1742	1724	1730
Verbreitungsgebiet	weltweit (SI-Einheit)	weltweit	USA, Jamaika	Westeuropa bis 19. Jhd.

\* Genutzt wurde die Temperatur einer Kältemischung von Eis, Wasser und Salmiak oder Seesalz ( $-17,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und die „Körpertemperatur eines gesunden Menschen“ ( $35,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

nach \ von	Kelvin-Skala (K)	Celsius-Skala ( $^{\circ}\text{C}$ )	Réaumur-Skala ( $^{\circ}\text{Ré}$ )	Fahrenheit-Skala ( $^{\circ}\text{F}$ )
$T_{\text{Kelvin}}$	$= T_K$	$= \vartheta + 273,15$	$= T_{\text{Ré}} \cdot 1,25 + 273,15$	$= (T_F + 459,67) \div 1,8$
$\vartheta_{\text{Celsius}}$	$= T_K - 273,15$	$= \vartheta$	$= T_{\text{Ré}} \cdot 1,25$	$= (T_F - 32) \div 1,8$
$T_{\text{Réaumur}}$	$= (T_K - 273,15) \cdot 0,8$	$= \vartheta \cdot 0,8$	$= T_{\text{Ré}}$	$= (T_F - 32) \div 2,25$
$T_{\text{Fahrenheit}}$	$= T_K \cdot 1,8 - 459,67$	$= \vartheta \cdot 1,8 + 32$	$= T_{\text{Ré}} \cdot 2,25 + 32$	$= T_F$

Was sind die Unterschiede zwischen real vorkommenden Gasen und dem idealen Gas?

14.7.1 Van der Waals-Gleichung

Reale Gase besitzen selbst ein Volumen:

→ **Korrekturen :**

- a) Atome besitzen ein **Eigenvolumen** und entziehen dem Gesamtvolumen einen kleinen Teil

$$V_{real} = V - n \cdot b$$

- b) Zusätzlich führt die **Wechselwirkung** zwischen den Teilchen zu einer Druckerhöhung

$$P_{real} = P + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}$$

Wir können die Zustandsgleichung für ideale Gase so erweitern, dass sie reale Gase beschreibt. Damit lautet die Gasgleichung:

$$P_{real} \cdot V_{real} = n \cdot R \cdot T$$

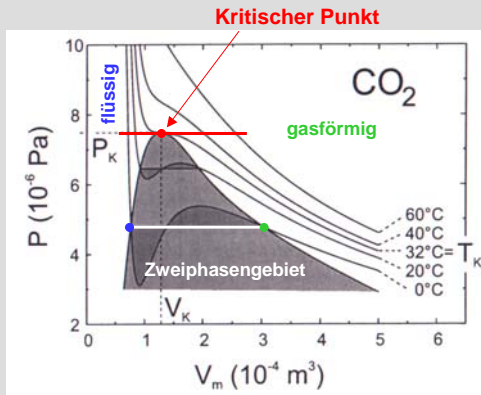
Oder unter Verwendung obiger Korrekturen ergibt sich

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

**Van-de-Waals Gleichung**

Die Parameter a und b sind für jedes Material verschieden. Im Grenzfall a,b → 0 gehen die Gleichungen für die realen Gase in die für das ideale Gas über.

Isothermen in einem PV-Diagramm für ein reales Gas berechnet mit der Van-de-Waals-Gleichung. Als Parameter sind a= 0,362 m<sup>6</sup>Pa/mol<sup>2</sup> und b= 42,5·10<sup>-6</sup>m<sup>3</sup>/mol für CO<sub>2</sub> gewählt.



Van-de-Waals-Gleichung:

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

Den **kritischen Punkt** erhält man aus

$$\frac{dP}{dV} = 0$$

Punkt mit waagrechter Tangente im PV-Diagramm

Aus dem **kritischen Punkt** können die Parameter a und b der Van-de-Waals Gleichung erhalten werden durch:

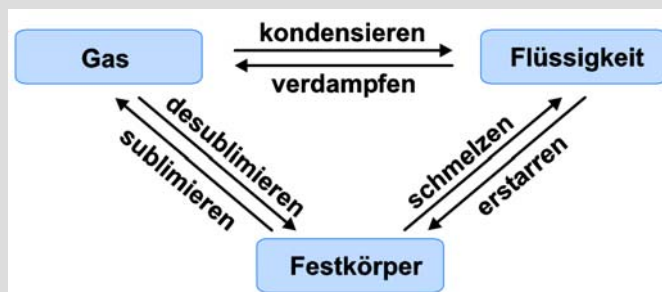
$$T_k = \frac{8 \cdot a}{27 \cdot b \cdot R} \quad P_k = \frac{a}{27 \cdot b^2} \quad V_k = 3 \cdot n \cdot b$$

Kritische Punkte:

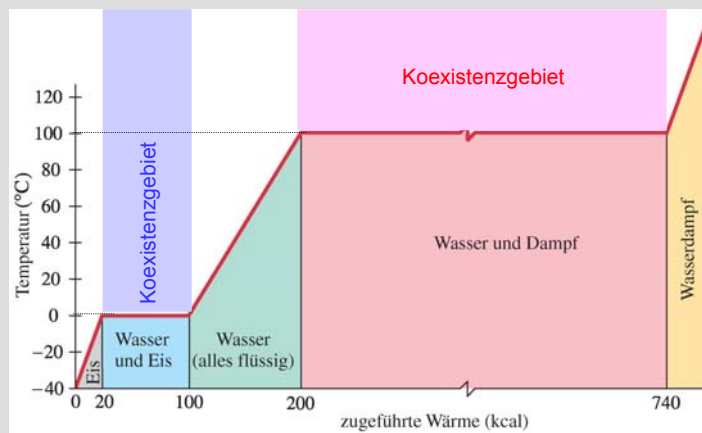
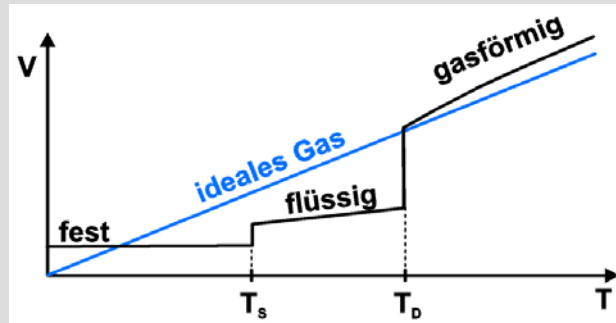
Stoff	$T_k$ [K]	$V_k$ [cm <sup>3</sup> Mol <sup>-1</sup> ]	$p_k$ [10 <sup>7</sup> Pa]	$\frac{p_k V_k}{NkT_k}$
He	5,2	57,8	2,23	0,30
H <sub>2</sub>	33,1	65,0	12,63	0,31
Ne	44,4	41,7	25,55	0,31
N <sub>2</sub>	126,1	90,1	33,06	0,29
CO	133,2	93,1	34,05	0,29
Ar	150,8	74,6	47,47	0,29
O <sub>2</sub>	154,4	74,4	49,05	0,29
CH <sub>4</sub>	191,1	98,8	45,20	0,29
Kr	209,4	91,2	53,59	0,29
Xe	289,7	118,3	56,58	0,29
CO <sub>2</sub>	304,2	94,0	71,95	0,27

Parameter a und b der Van-der-Waals Gleichung:

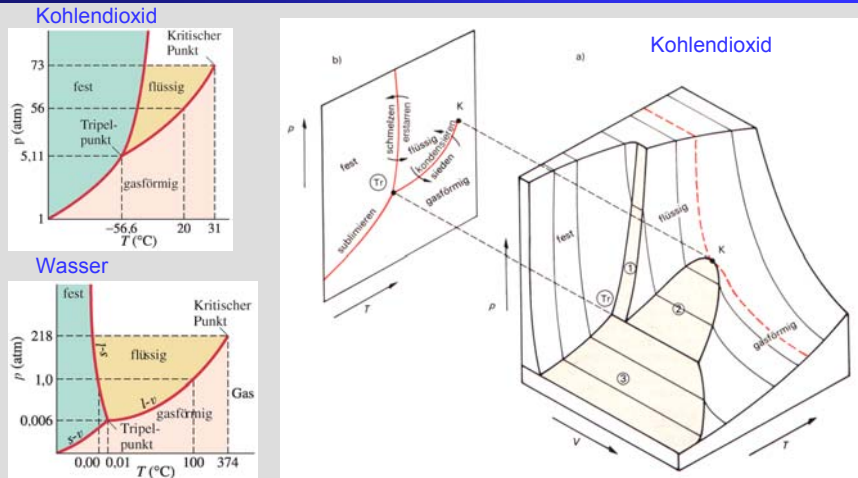
Name	name	chem. Formel	a [m <sup>6</sup> Pa/mol <sup>2</sup> ]	b [10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /mol]
Helium	helium	He	0,0034	0,024
Wasserstoff	hydrogen	H <sub>2</sub>	0,024	0,027
Stickstoff	nitrogen	N <sub>2</sub>	0,139	0,039
Xenon	xenon	Xe	0,42	0,051
Wasser	water	H <sub>2</sub> O	0,55	0,031
Tetrachlor- kohlenstoff	carbon- tetrachloride	CCl <sub>4</sub>	2,04	0,14







Temperatur als Funktion der zugeführten Wärme, die 1,0 kg Eis bei  $-40^\circ\text{C}$  in über  $100^\circ\text{C}$  heißen Dampf verwandelt. Beachten Sie den Skalenbruch zwischen 200 und 740 kcal (die Buchseite ist nicht breit genug, um das Diagramm vollständig darzustellen).



Zustandsdiagramm.

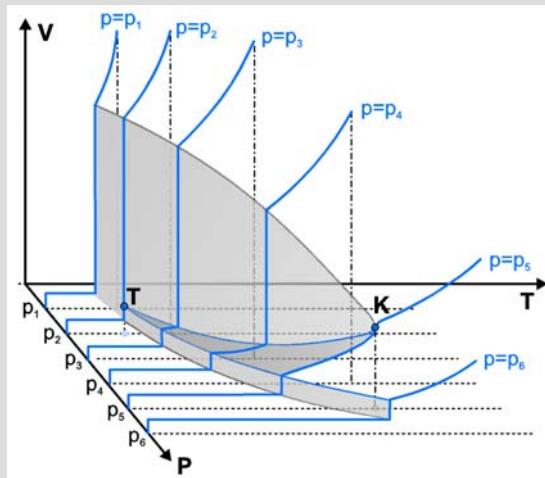
- a) dreidimensionales p,V,T-Diagramm (schematisch)
  - b) zweidimensionales p,T-Diagramm (schematisch)
- p Druck, V Volumen, T absolute Temperatur,  
 Tr Tripelpunkt, K kritischer Punkt, 1, 2, 3 Gleichgewichtsgebiete.

apl.Prof. Dr. D.J. As

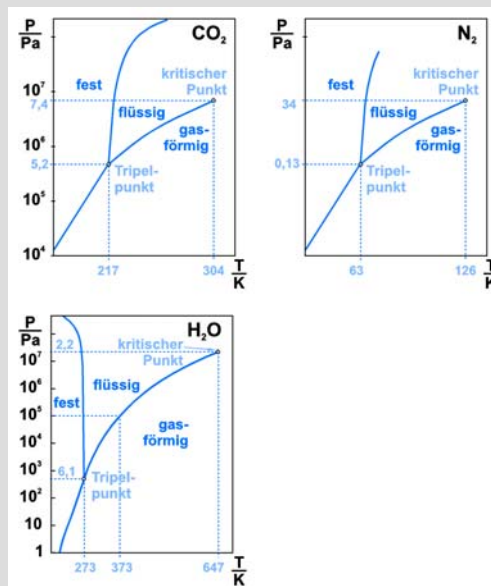
	$T_T$ [K]	$P_T$ [ $10^2$ Pa]
<b>Wasserstoff</b>	13,84	70,2
<b>Stickstoff</b>	63,18	125,02
<b>Sauerstoff</b>	54,36	1,52
<b>Kohlendioxid</b>	216,55	5160
<b>Wasser</b>	273,16	6,1

Der Tripelpunkt des Wassers hat neben der Phasenkoexistenz noch eine besondere Bedeutung. Da er wie die Tripelpunkte aller Stoffe, nur bei genau einem Wertetripel  $T_T$ ,  $P_T$  und  $V_T$  vorliegt, nimmt man ihn zur Festlegung der Temperatur. Der Tripelpunkt des Wassers liegt bei  $T_T=273,16$  K, also 0,01 K über dem Gefrierpunkt bei Normaldruck.

apl.Prof. Dr. D.J. As



apl.Prof. Dr. D.J. As



apl.Prof. Dr. D.J. As