4.6 Hauptsätze der Thermodynamik

4.6.1 Erster Hauptsatz: Energieerhaltungssatz

In einem abgeschlossenen System bleibt der gesamte Energievorrat, also die Summe aus Wärmeenergie, mechanischer Energie und anderer Energie stets konstant.

- oder -

Es existiert kein perpetuum mobile 1. Art. (Maschine die Arbeit verrichtet ohne Energie von außen aufzunehmen).

Innere Energie U: Kalorische Zustandsgröße, die den Energieinhalt als Funktion von p, V, T beschreibt.

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W \tag{4.41}$$

dQ: Wärme,
dW: Arbeit; positives Vorzeichen: zugeführte Wärme bzw. Arbeit.

Ausdehnungsarbeit (ideales Gas):

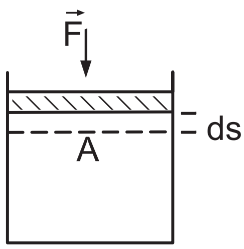


Abbildung 4.2: Kraft auf Fläche A, Ausdehnung um $\mathrm{d}s$.

$$W = -\int_{s_1}^{s_2} F\mathrm{d}s \tag{4.42}$$
$$= -\int_{s_1}^{s_2} pA\mathrm{d}s \tag{4.43}$$
$$= -\int_{s_1}^{s_2} p\mathrm{d}V \tag{4.44}$$
$$\Rightarrow \mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - p\mathrm{d}V \quad \text{innere Energie} \tag{4.45}$$

Ersetzen von $\mathrm{d}Q$ durch Wärmekapazität:

$$c = \frac{1}{n}\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{n}\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right) \tag{4.46}$$

Spezifische Wärme bei konstantem Volumen:

$$\Rightarrow c_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_{V=\mathrm{const.}} = \frac{1}{n}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \tag{4.47}$$

$$\Rightarrow \mathrm{d}U = nc_V\mathrm{d}T \tag{4.48}$$

$$\Rightarrow \mathrm{d}Q = nc_V\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V \tag{4.49}$$

Zugeführte Wärme dient der Erhöhung der Temperatur oder der Volumenvergrößerung.

$$c_p = \frac{1}{n}\left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_{p=\mathrm{const.}} = \frac{1}{n}\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_{p=\mathrm{const.}} \tag{4.50}$$

Mit $pV = nRT \rightarrow p\mathrm{d}V = nR\mathrm{d}T$ folgt für die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck:

$$c_p = \frac{1}{n}\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + nR\right) = c_V + R \tag{4.51}$$

4.6.2 Spezielle Zustandsänderungen idealer Gase:

isotherm: T = const.

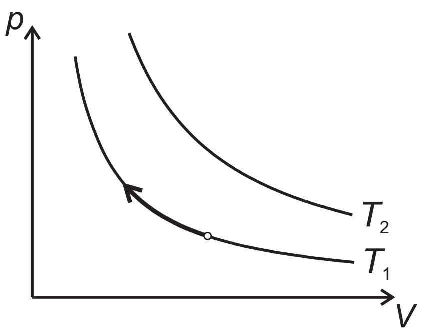


Abbildung 4.3: Isotherme Zustandsänderung.

Arbeit:

$$pV = nRT = \text{const.} \tag{4.52}$$

$$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)\mathrm{d}V \tag{4.53}$$

$$\Leftrightarrow W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V = nRT\ln\frac{V_1}{V_2} \tag{4.54}$$

Wärme:
Keine Änderung der inneren Energie.

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W = 0 \tag{4.55}$$
$$\Rightarrow Q_{12} = -W_{12} \tag{4.56}$$

isobar: p = const.

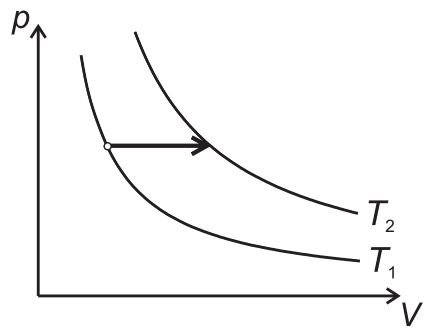


Abbildung 4.4: Isobare Zuständsänderung.

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{p} = \text{const.} \tag{4.57}$$

Arbeit: $$W_{12} = p\,(V_1 - V_2) \tag{4.58}$$
Wärme: $$Q_{12} = nC_{mp}\,(T_2 - T_1) \tag{4.59}$$

adiabatisch/isentrop: Q = const.

Vorgang so schnell, daß kein Wärmeaustausch stattfindet.

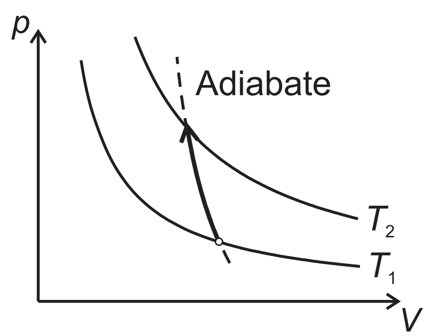


Abbildung 4.5: Adiabatische Zustandsänderung.

$$\mathrm{d}U = -p\mathrm{d}V = \mathrm{d}W \tag{4.60}$$

$$\mathrm{d}U = nC_{mV}\mathrm{d}T \tag{4.61}$$

$$\text{mit} \quad pV = nRT \Rightarrow dT = \frac{(p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p)}{nR} \tag{4.62}$$

$$\Rightarrow \mathrm{d}U = \frac{C_{mv}}{R}(p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p) = -p\mathrm{d}V \tag{4.63}$$

$$\text{mit} \quad R = c_p - c_V \quad \text{folgt}$$

$$\Rightarrow \frac{c_p}{c_V}\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \tag{4.64}$$

Poissonsche Adiabatengleichung:

$$pV^{\kappa} = \text{const.} \tag{4.65}$$

$$TV^{\kappa-1} = \text{const.} \tag{4.66}$$

$$Tp^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = \text{const.} \tag{4.67}$$

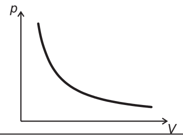
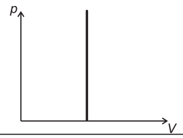
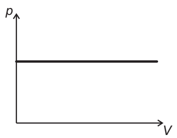
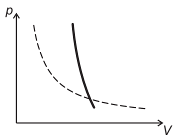
$$\text{mit} \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad \text{Adiabatenexponent} \tag{4.68}$$

Arbeit:

$$W_{12} = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1}\left(\frac{V_1}{V_2}^{\kappa-1} - 1\right) \tag{4.69}$$

$$\Leftrightarrow W_{12} = nC_{mV}(T_2 - T_1) \tag{4.70}$$

Tabelle 4.1: Übersicht der Zustandsänderungen idealer Gase.

Zustands-änderung	Bedingung	$p-V-$ Diagramm	thermische Zustandsgrößen	erster Hauptsatz	Wärme	Volumen-änderungsarbeit
isotherm	$\mathrm{d}T = 0$ $V = \text{const.}$		pV=const. Boyle-Mariotte	$\mathrm{d}Q + \mathrm{d}W = 0$ $Q_{12} + W_{12} = 0$	$\mathrm{d}Q = -\mathrm{d}W$ $Q_{12} = nRT\ln(V_2/V_1)$	$\mathrm{d}W = -p\mathrm{d}V$ $W_{12} = nRT\ln(V_1/V_2)$
isochor	$\mathrm{d}V = 0$ $V = \text{const.}$		$\frac{p}{T} = \text{const.}$ Charles	$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q$ $U_2 - U_1 = Q_{12}$	$\mathrm{d}Q = nC_{mV}\mathrm{d}T$ $Q_{12} = nC_{mV}(T_2 - T_1)$ $= mc_p(T_2 - T_1)$	$\mathrm{d}W = 0$ $W_{12} = 0$
isobar	$\mathrm{d}p = 0$ $p = \text{const.}$		$\frac{V}{T} = \text{const.}$ Gay-Lussac	$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W$ $U_2 - U_1 = Q_{12} + W_{12}$	$\mathrm{d}Q = nC_{mp}\mathrm{d}T$ $Q_{12} = nC_{mp}(T_2 - T_1)$ $= mc_p(T_2 - T_1)$	$\mathrm{d}W = p\mathrm{d}V$ $W_{12} = p(V_1 - V_2)$
isentrop	$\mathrm{d}S = 0$ $\mathrm{d}Q = 0$ $S = \text{const.}$		$pV^\kappa = \text{const.}$ $TV^{\kappa-1} = \text{const.}$ $p^{1-\kappa}T^\kappa = \text{const.}$	$\mathrm{d}U = \mathrm{d}W$ $U_2 - U_1 = W_{12}$	$\mathrm{d}Q = 0$ $Q_{12} = 0$	$\mathrm{d}W = nC_{mV}\mathrm{d}T$ $W_{12} = nC_{mV}(T_2 - T_1)$ $= \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{\kappa - 1}$

4.6.3 Kreisprozesse

Anfangs- und Endzustand des Systems stimmen überein. Die je Umlauf nach außen abgegebene Nutzarbeit entspricht dem Flächeninhalt der vom Prozeß eingeschlossenen Figur im p-V-Diagramm.

$$W = \oint \mathrm{d}W = -\oint p \mathrm{d}V \tag{4.71}$$

Carnotscher Kreisprozeß (rechtsläufig)

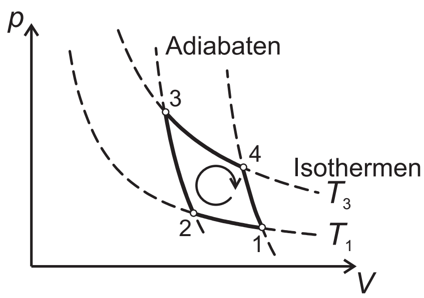


Abbildung 4.6: Carnotscher Kreisprozeß (rechtsläufig).

1 → 2: isotherme Kompression von V_1 nach V_2 bei T_1.

$$W_{12} = nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} \text{ zugeführte Arbeit} \tag{4.72}$$

$$Q_{12} = -nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} \text{ abgegebene Wärme} \tag{4.73}$$

2 → 3: adiabatische Kompression von V_2 nach V_3; Temperatur steigt von T_1 nach T_3.

$$W_{23} = nC_{mV}(T_3 - T_1) \text{ zugeführte Arbeit} \tag{4.74}$$

$$Q_{23} = 0 \quad \text{adiabatisch} \tag{4.75}$$

3 → 4: isotherme Expansion von V_3 nach V_4 bei T_3

$$W_{34} = -nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} \text{ abgegebene Arbeit} \tag{4.76}$$

$$Q_{34} = nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} \text{ zugeführte Wärme} \tag{4.77}$$

4 → 1: adiabatische Expansion von V_4 nach V_1; Temperatur fällt von T_3 nach T_1

$$W_{41} = -nC_{mV}(T_3 - T_1) \quad \text{abgegebene Arbeit} \tag{4.78}$$

$$Q_{41} = 0 \quad \text{adiabatisch} \tag{4.79}$$

$$\Rightarrow W = \oint \mathrm{d}W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} \tag{4.80}$$

$$\Rightarrow W \overset{W_{23}=-W_{41}}{\overset{\downarrow}{=}} W_{12} + W_{34} = -nR\left(T_3 \ln \frac{V_4}{V_3} - T_1 \ln \frac{V_1}{V_2}\right) \tag{4.81}$$

mit den Adiabatengleichungen:

$$T_3 V_3^{\kappa-1} = T_1 V_2^{\kappa-1} \tag{4.82}$$

$$T_3 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1} \tag{4.83}$$

folgt für die Arbeit insgesamt:

$$W = -nR \ln \frac{V_4}{V_3}(T_3 - T_1) \tag{4.84}$$

Da W negativ ist wird Arbeit nach außen abgegeben.

Thermischer Wirkungsgrad η:

Quotient aus nach außen abgegebener Arbeit und zugeführter Wärme.

$$\eta = \frac{|W|}{Q_{34}} \tag{4.85}$$

mit

$$|W| = Q_{\text{zugeführt}} - |Q_{\text{abgeführt}}| \tag{4.86}$$

$$\Leftrightarrow Q_{12} + Q_{34} + W = 0 \tag{4.87}$$

folgt für den Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses (rechtsläufig):

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_3} \tag{4.88}$$

Der Wirkungsgrad hängt nur von den Temperaturen der Wärmebäder ab.

Linksläufiger Carnotscher Kreisprozess:
Arbeit wird in Wärme umgesetzt; Wärme wird von kaltem Reservoir in warmes Reervoir überführt.
$\Rightarrow$ Wärmepumpe, Kältemaschine

Leistungszahl ϵ:

$$\epsilon = \frac{Q_{12}}{W} = \frac{T_3}{T_1 - T_3} \tag{4.89}$$

4.6.4 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Reversibel/irreversibel:
Ein Vorgang ist irreversibel, wenn er nicht in umgekehrte Richtung ohne Arbeitsverrichtung ablaufen kann. Technische Prozesse sind irreversibel.

$\Rightarrow$ Es gibt keine periodisch arbeitenden Maschinen, die Wärme vollständig in mechanische Arbeit umwandeln.

Der Wirkungsgrad beliebiger Kreisprozesse ist kleiner oder gleich (irreversible bzw. reversible Kreisprozesse) dem Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses.

$$\eta_{\text{irr}} < \eta_{\text{rev}} = \eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_1 - T_3}{T_1} \tag{4.90}$$

allgemein gilt:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{12}}{Q_{34}} \leq 1 - \frac{T_3}{T_1} \tag{4.91}$$

$$\frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_3} \leq 0 \tag{4.92}$$

Kreisprozeß
Reversibel:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \tag{4.93}$$

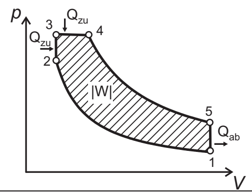
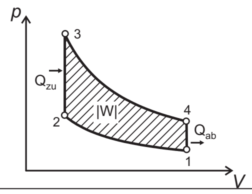
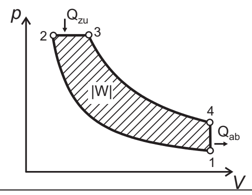
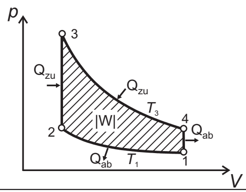
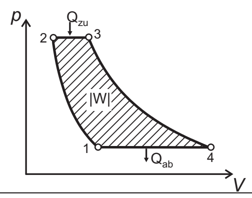
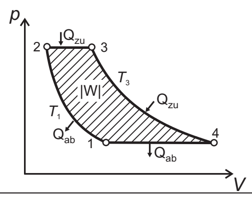
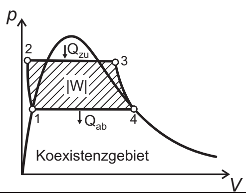
$$\Rightarrow \oint \underbrace{\frac{\mathrm{d}Q_{\text{rev}}}{T}}_{\mathrm{d}S} = 0 \tag{4.94}$$

Irreversibel:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0 \tag{4.95}$$

$$\tag{4.96}$$

Tabelle 4.2: Technische Kreisprozesse.

		Prozeß	p–V-Diagramm	Einzelprozesse	thermischer Wirkungsgrad
Kolbenmaschinen	Verbrennungsmotoren	Seiliger-Prozeß		2 Isentropen, 2 Isochoren, 1 Isobare	$\eta_{\rm th} = 1 - \frac{T_5 - T_1}{T_3 - T_2 + \kappa(T_4 - T_3)}$
		Otto-Prozeß		2 Isentropen, 2 Isochoren	$\eta_{\rm th} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}}$
		Diesel-Prozeß		2 Isentropen, 1 Isochore, 1 Isobare	$\eta_{\rm th} = 1 - \frac{\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa} - 1}{\kappa\left(\frac{V_3}{V_2} - 1\right)\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}}$
	Heißluft-motor	Stirling-Prozeß		2 Isothermen, 2 Isochoren	$\eta_{\rm th} = 1 - \frac{T_1}{T_3} = \eta_{\rm th,C}$
Strömungsmaschinen	offene Gasturbine	Joule-Prozeß		2 Isentropen, 2 Isobaren	$\eta_{\rm th} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$
	geschlossene Gasturbine	Ericsson-Prozeß		2 Isothermen, 2 Isobaren	$\eta_{\rm th} = 1 - \frac{T_1}{T_3} = \eta_{\rm th,C}$
	Dampfkraft-anlagen	Clausius-Rankine-Prozeß		2 Isentropen, 2 Isobaren	$\eta_{\rm th} = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_1} \approx 1 - \frac{h_4}{h_3}$