

# Formelsammlung zur Vorlesung Physik II (Thermodynamik)

Studiengang Elektrotechnik

Fachhochschule Dortmund

Fachbereich Informations- und Elektrotechnik

Prof. Dr. Ulrich Hahn

Diese Formelsammlung ist urheberrechtlich geschützt und darf nur mit ausdrücklicher Erlaubnis vervielfältigt (auch elektronisch) werden!



# Inhalt

<b>1</b>	<b>Thermische Ausdehnung</b>	<b>7</b>
1.1	Grundbegriffe .....	7
1.1.1	Temperatur .....	7
1.1.2	Thermodynamische Systeme .....	7
1.1.3	Zustandsgrößen .....	8
1.2	Thermische Ausdehnung .....	8
1.2.1	Festkörper .....	8
1.2.2	Flüssigkeiten .....	9
1.2.3	Ideale Gase .....	9
1.3	Zustandsgleichung des idealen Gases .....	10
1.3.1	Gasgemische .....	10
<b>2</b>	<b>Kinetische Gastheorie</b>	<b>11</b>
2.1	Bewegung und Temperatur .....	11
2.2	Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle .....	12
2.3	Innere Energie .....	13
<b>3</b>	<b>I. Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>15</b>
3.1	Änderung der inneren Energie eines Systems .....	15
3.2	Wärmekapazität .....	16
3.2.1	Wärmekapazität idealer Gase .....	16
3.2.2	Wärmekapazität von Festkörpern (Kristallen) .....	17
3.2.3	Kalorimetrie .....	17
3.3	Zustandsänderungen idealer Gase im geschlossenen System .....	17
3.3.1	Isotherme Zustandsänderung .....	18
3.3.2	Isochore Zustandsänderung .....	18
3.3.3	Isobare Zustandsänderung .....	18
3.3.4	Adiabatische Zustandsänderung .....	18
3.3.5	Polytrope Zustandsänderung .....	19
<b>4</b>	<b>Thermodynamische Maschinen</b>	<b>21</b>
4.1	Allgemeines .....	21
4.1.1	Kreisprozesse .....	21
4.1.2	Effizienzmaße .....	22
4.1.3	Carnot-Maschine .....	22
4.2	Technisch relevante Kreisprozesse .....	24
4.2.1	Otto-Motor .....	24
4.2.2	Diesel-Motor .....	25
4.2.3	Stirling-Motor .....	26

---

4.2.4	Joule-Prozess.....	27
4.2.5	Ericsson-Prozess .....	28
<b>5</b>	<b>II. Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>29</b>
5.1	Irreversible Prozesse .....	29
5.2	Entropie.....	29
5.2.1	Entropieänderung beim idealen Gas .....	30
5.3	III. Hauptsatz der Thermodynamik .....	30
<b>6</b>	<b>Reale Gase, Phasenübergänge</b>	<b>31</b>
6.1	Reale Gase .....	31
6.2	Phasenübergänge.....	32
6.3	Dampfdruckkurve reiner Stoffe .....	32
6.4	Dampfdruck von Stoffgemischen .....	33
6.5	Feuchte Luft.....	34
<b>7</b>	<b>Wärmetransport</b>	<b>35</b>
7.1	Wärmeleitung.....	35
7.1.1	Analogie elektrische Leitung und Wärmeleitung.....	35
7.1.2	Parallel- und Serienschaltung von thermischen Leitern.....	35
7.1.3	Dynamische Effekte.....	36
7.1.4	Nicht ebene Geometrien des Wärmeleiters.....	36
7.2	Konvektion.....	37
7.3	Wärmestrahlung.....	38
7.3.1	Strahlungsgesetze (schwarzer Körper).....	38
7.3.2	Strahlungsaustausch zwischen schwarzen Körpern .....	39
7.3.3	Strahlungsaustausch zwischen grauen Körpern .....	39
	Index .....	41

# Verwendete Symbole

<b>Symbol</b>	<b>physikalische Größe</b>	<b>Einheit</b>
$T$	Temperatur	K, °C, °F
$m$	Masse	kg
$l$	Länge	m
$A$	Fläche	m <sup>2</sup>
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$t$	Zeit	s
$\rho$	Dichte	g/cm <sup>3</sup>
$\rho$	Reflektivität	-
$\alpha$	linearer Ausdehnungskoeffizient	1/K
$\alpha$	Absorptionsgrad	-
$\alpha$	konvektiver Wärmeübergangskoeffizient	W/(m <sup>2</sup> K)
$\sigma$	mechanische Spannung	N/m <sup>2</sup>
$E$	Elastizitätsmodul	N/m <sup>2</sup>
$P$	Druck	Pa = N/m <sup>2</sup>
$k$	Boltzmannkonstante	1,38 · 10 <sup>-23</sup> J/K
$k$ -Wert, $U$ -Wert	flächenspezifischer thermischer Leitwert	W/(m <sup>2</sup> K)
$R$	allgemeine Gaskonstante	8,31 J/(mol·K)
$R$	thermischer Widerstand	K/W
$N$	Teilchenzahl	-
$\nu$	Stoffmenge	mol

---

$U$	innere Energie	J
$W$	mechanische Arbeit	J
$Q$	Wärme	J
$H$	Enthalpie	J
$C$	Wärmekapazität	J/K
$c_m, c_s$	molare, spezifische Wärmekapazität	J/(molK), J/(gK)
$\kappa$	Adiabatexponent	-
$n$	Polytropenexponent	-
$\eta$	Wirkungsgrad	-
$\varepsilon$	Leistungszahl, Emissionsgrad	-
$S$	Entropie	J/K
$G$	thermischer Leitwert	W/K
$\lambda$	thermische Leitfähigkeit	W/mK)
$\lambda$	Wellenlänge	m
$M$	spezifische Abstrahlung	W/m <sup>2</sup>
$F$	Sichtfaktor	-
$I$	Strahlungsintensität	W/m <sup>2</sup>
$r$	Radius	m
$j_Q$	Wärmestromdichte	W/m <sup>2</sup>

# 1 Thermische Ausdehnung

## 1.1 Grundbegriffe

### 1.1.1 Temperatur

Beschreibung des thermischen Zustandes eines Objektes (warm, kalt) durch die **Temperatur**.

Temperaturskala	Fixpunkte	Skalenteilung	Umrechnung in °C
Celsius	0°C: Gefrierpunkt Wasser 100°C: Siedepunkt Wasser	linear, 1/100 °C	
Kelvin	absoluter Temperaturnullpunkt	linear, wie Celsius	$= T/K - 273,15$
Fahrenheit	0°F: T(Kältemischung) 100°F: T(menschliches Blut)	linear, 1/100°F	$= -18 + 5/9 * T/°F$

#### **Nullter Hauptsatz der Thermodynamik**

Befinden sich zwei Objekte im thermischen Gleichgewicht, so weisen sie die gleiche Temperatur auf.

### 1.1.2 Thermodynamische Systeme

Definition: Gruppe von Objekten, die durch eine Systemgrenze von der Umgebung getrennt sind. Die Systemgrenze dient zur Bilanzierung des Transfers von Energie, Materie etc. über die Systemgrenze.

Folgende Systemgrenzen werden häufig verwendet:

Systemgrenze	durchlässig für	Beispiel
abgeschlossen	nichts	Thermoskanne
geschlossen	Energie	Kühlschrank, Warmwasserheizung
adiabat	mechanische Arbeit	schnell ablaufende Prozesse
offen	Energie, Materie	Otto-Motor, Diesel-Motor, Turbine

Folgende Konvention sollte unbedingt beachtet werden:

- dem System zugeführte Größen (Energie, Materie...) werden positiv gezählt,
- dem System entzogene Größen dagegen negativ.

### 1.1.3 Zustandsgrößen

Physikalische Größe, deren Änderung  $\Delta Z$  bei einem Prozess durch die Differenz der Werte  $Z_E$  am Ende und  $Z_A$  am Anfang des Prozesses berechnet wird.

$$\Delta Z = Z_E - Z_A$$

Auf die konkrete Art des Prozesses kommt es dabei gar nicht an. Auch hier sollte die Konvention beachtet werden, dass Änderungen einer Zustandsgröße immer als Differenz der Größen am Ende und der Größen am Anfang des Prozesses berechnet werden.

Sonderfall **Kreisprozess**:  $Z_A = Z_E$ :  $\Rightarrow \Delta Z = 0$

Ist dagegen die Änderung abhängig von der Art des Prozesses, so ist die Größe eine **Prozessgröße**.

In der Thermodynamik werden die thermischen Zustandsgrößen Druck, Volumen und Temperatur zur Beschreibung der Eigenschaften eines Systems verwendet. Zustandsgrößen zur Beschreibung der energetischen Eigenschaften heißen „kalorische“ Zustandsgrößen.

## 1.2 Thermische Ausdehnung

(Fast) alle Körper dehnen sich bei Erwärmung aus. Ausnahme: Schrumpfschläuche.

### 1.2.1 Festkörper

Lineare Beschreibung der **relativen Längenausdehnung** (Stäbe etc.):

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha \Delta T$$

Dabei ist  $\Delta l = l_E - l_A$  die Längenänderung des Stabes der Länge  $l$  aufgrund der Temperaturänderung  $\Delta T = T_E - T_A$  und  $\alpha$  der lineare Längenausdehnungskoeffizient,  $[\alpha] = 1/K$ .

Reicht die Genauigkeit des linearen Ansatzes nicht aus, so können quadratische und kubische Terme hinzugefügt werden.

**Flächen- und Volumenausdehnung, Dichte:**

Fläche  $A$ : 
$$\frac{\Delta A}{A} = 2\alpha \Delta T$$

gilt für beliebig geformte ebene Flächen

Volumen  $V$ : 
$$\frac{\Delta V}{V} = 3\alpha \Delta T$$

gilt für beliebig geformte Körper, auch Hohlkörper



$$\text{Dichte } \rho := \frac{m}{V} : \quad \frac{\Delta\rho}{\rho} = -3\alpha\Delta T$$

**Kräfte bei thermischer Ausdehnung**

Wird die thermische Ausdehnung durch äußere Einflüsse behindert, so wirken Kräfte, die der elastischen Deformation entsprechen.

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha\Delta T = \sigma E,$$

dabei ist  $\sigma$  die mechanische Spannung, d. h. die Kraft senkrecht zur Querschnittsfläche des Stabes pro Querschnittsfläche und  $E$  das Elastizitätsmodul.

**1.2.2 Flüssigkeiten**

Die thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten und Gasen wird im linearen Ansatz durch den Volumenausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  beschrieben.

$$\frac{\Delta V}{V} = \gamma\Delta T$$

Zu beachten ist, dass das Gefäß, in dem sich die Flüssigkeit befindet, ebenfalls ausdehnt so dass häufig der scheinbare Ausdehnungskoeffizient

$$\gamma_{\text{schein}} = \gamma - 3\alpha_{\text{Gefäß}}$$

gemessen wird. Zu beachten ist auch die Anomalie bei Wasser im Bereich von  $0^\circ\text{C}$  – ca.  $8^\circ\text{C}$ .

**1.2.3 Ideale Gase**

Bedingungen, unter denen sich Gase ideal verhalten:

- Keine Anziehung oder Abstoßung zwischen den Molekülen.
- Kein Eigenvolumen der Moleküle
- Moleküle wechselwirken nur durch elastische Stöße

Dies ist erfüllt, wenn der Druck des Gases klein und die Temperatur des Gases hoch ist.

Ideale Gase weisen alle den gleichen Volumenausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  auf:

$$\frac{\Delta V}{V} = \gamma\Delta T, \quad \gamma = \frac{1}{273,15\text{K}}$$

Schlussfolgerung: wird ein ideales Gas auf  $-273,15^\circ\text{C}$  abgekühlt, so nimmt es kein Volumen mehr ein.

## 1.3 Zustandsgleichung des idealen Gases

Aus der linearen Beziehung der thermischen Ausdehnung von idealen Gasen ergibt sich das Gesetz von Gay-Lussac:

$$\frac{V}{T} = \text{const}.$$

Dabei ist zu beachten, dass  $T$  zwingend in K angegeben werden muss. In Verbindung mit dem Boyle-Mariotteschen Gesetz

$$PV = \text{const}$$

erhält man die Zustandsgleichung des idealen Gases

$$\frac{PV}{T} = \text{const} = m_{\text{Gas}} R_s = Nk = \nu R,$$

dabei ist  $m_{\text{Gas}}$  die Masse des unter dem Druck  $P$  und mit der Temperatur  $T$  in dem Gefäß mit dem Volumen  $V$  eingeschlossenen Gases.  $R_s$  ist die spezifische, von der Gasart abhängige spezifische Gaskonstante,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K die Boltzmannkonstante und  $R = 8,31$  J/(mol·K) die allgemeine, gasartunabhängige Gaskonstante. In dem Gefäß befinden sich  $N$  Moleküle, sie stellen die Stoffmenge  $\nu$  dar. Damit ergibt sich der Zusammenhang zwischen allgemeiner und spezifischer Gaskonstante:

$$m_{\text{Gas}} R_s = \nu R \quad \Rightarrow \quad R_s = \frac{\nu}{m_{\text{Gas}}} R = \frac{1}{M_{\text{molar}}} R$$

mit  $M_{\text{molar}}$  als molarer Masse des Gases, sie kann im Periodensystem nachgesehen werden oder aus der chemischen Zusammensetzung berechnet werden.

### 1.3.1 Gasgemische

Befinden sich im Gas unterschiedliche Arten von Molekülen, so spricht man von einem Gasgemisch, z.B. Luft. Jede Gasart  $i$  baut entsprechend ihrer Molekülzahl  $N_i$  oder Masse  $m_i$  einen Teil- oder Partialdruck  $P_i$  auf:

$$\frac{P_i V}{T} = m_i R_{s,i} = N_i k = \nu_i R$$

Jedes Gas trägt zum Gesamtdruck  $P$  bei:

$$\sum_i \frac{P_i V}{T} = \sum_i m_i R_{s,i} = \sum_i N_i k = \sum_i \nu_i R \quad \Rightarrow \quad \frac{V}{T} \sum_i P_i = k \sum_i N_i = R \sum_i \nu_i$$

## 2 Kinetische Gastheorie

### 2.1 Bewegung und Temperatur

Durch ständige Kollisionen der  $N$  Gasmoleküle mit der Gefäßwand wird durch den Impulsübertrag auf diese ein Druck aufgebaut.

$$P = \frac{Nm_M}{V} v_{\perp}^2$$

$m_M$ : Molekülmasse,  $v_{\perp}$ : Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Gefäßwand. Mit der Zustandsgleichung des idealen Gases ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Geschwindigkeit bzw. kinetischer Energie in einer Dimension

$$PV = NkT = Nm_M v_{\perp}^2 = N2E_{kin,\perp}$$

Da im zeitlichen Mittel die Bewegung in jeder der 3 Dimensionen gleich wahrscheinlich ist, tragen alle 3 Dimensionen zur gesamten kinetischen Energie eines Moleküls, das somit 3 Freiheitsgrade der Translation besitzt, bei.

$$\overline{E_{kin}} = \frac{3}{2}kT$$

Allgemein gilt der „Gleichverteilungssatz“

Im Mittel weisen alle Freiheitsgrade die gleiche thermische Energie auf.

Auch andere Bewegungsarten der Moleküle steuern Freiheitsgrade bei:

- **Rotation:** Jedes Molekül hat 3 Hauptträgheitsachsen, somit können durch Rotation weitere 3 Freiheitsgrade hinzukommen, bei linearen Molekülen jedoch nur 2, wenn das axiale Trägheitsmoment wesentlich kleiner ist als das Trägheitsmoment senkrecht zur Symmetrieachse.
- **Schwingung:** 2 Freiheitsgrade pro aktiver Feder

Die gesamte Energie eines Moleküls setzt sich aus den Beiträgen von Translation, Rotation und Schwingung zusammen:

$$\overline{E_M} = \frac{1}{2}(f_T + f_R + f_S)kT$$

## 2.2 Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle

Die einzelnen Moleküle eines Gases weisen unterschiedliche Geschwindigkeiten und Energien auf. Bezogen auf die Energie des „Grundzustandes“ mit der Energie  $E_0$  wird die Zahl der Moleküle mit höherer Energie  $E_1$  mit Hilfe des Boltzmannfaktors berechnet:

$$\text{Boltzmannfaktor} := \frac{\text{Zahl der Moleküle mit höherer Energie}}{\text{Zahl der Moleküle im Grundzustand}} = \frac{N(E_1)}{N(E_0)} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}}$$

Gibt es mehrere Zustände mit gleicher Energie  $E_i$ , so werden sie alle dem Boltzmannfaktor gemäß besetzt. Dies wird mit dem „statistischen Gewicht“  $g(E_i)$  der Zustände mit  $E_i$  berücksichtigt.

$$\frac{N(E_1)}{N(E_0)} = \frac{g(E_1)}{g(E_0)} e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}}$$

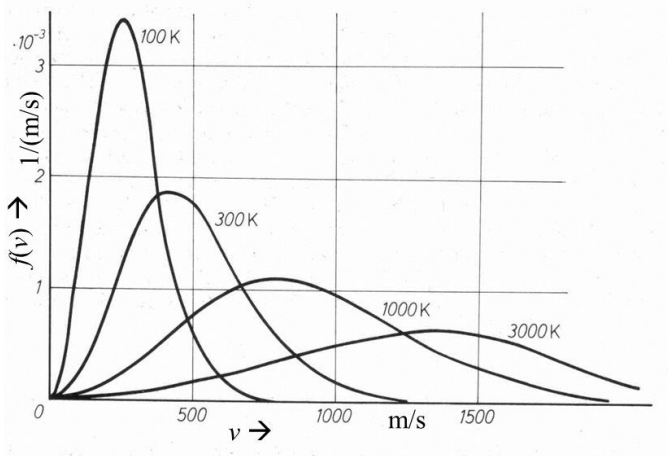
Moleküle mit einer bestimmten kinetischen Energie können in unterschiedliche Richtungen fliegen, sie nehmen, da der Bewegungszustand durch den Impulsvektor beschrieben wird, unterschiedliche Zustände ein. Je größer die kinetische Energie ist, umso mehr unterschiedliche Bewegungszustände (unterschiedliche Bewegungsrichtungen) können unterschieden werden. Daher ist das statistische Gewicht eines Zustandes mit einer bestimmten kinetischen Energie, also mit einem bestimmten Geschwindigkeitsbetrag

$$g(|\vec{v}|) = 4\pi |\vec{v}|^2$$

Zusammen mit dem Boltzmannfaktor ergibt sich die Häufigkeitsverteilung (Maxwellverteilung) der Moleküle für ein bestimmtes Intervall  $[v, v+dv]$  des Geschwindigkeitsbetrages.

$$h(v) = \left( \frac{m_M}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_M v^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv$$

Unter „Häufigkeit“ versteht man die Zahl der Moleküle im obigen Geschwindigkeitsintervall, bezogen auf die Gesamtzahl der Moleküle.



**Abb. 2.1** Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung bei unterschiedlichen Temperaturen des Gases

Man unterscheidet drei charakteristische Geschwindigkeiten der Maxwell-Verteilung:

- die **mittlere quadratische Geschwindigkeit**  $v_m = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3kT/m_M}$ . Beachten: erst quadrieren, dann mitteln!
- die **wahrscheinlichste Geschwindigkeit**  $v_w = \sqrt{2/3}v_m$ . Bei ihr hat die Maxwell-Verteilung ihr Maximum
- die **durchschnittliche Geschwindigkeit**  $\bar{v} = \sqrt{8/(3\pi)}v_m$

Allgemein gilt:  $\bar{v} < v_w < v_m$ .

## 2.3 Innere Energie

Die innere Energie  $U$  eines idealen Gases umfasst die gesamte Bewegungsenergie der Moleküle im Schwerpunktsystem des Gases.

$$U = N(3 + r + s) \frac{1}{2} kT$$

mit  $r$ : Zahl der zu berücksichtigenden Achse und  $s$ : Zahl der aktiven Federn des Moleküls.

Die innere Energie eines idealen Gases hängt nur von der Temperatur ab!



# 3 I. Hauptsatz der Thermodynamik

Der I. Hauptsatz der Thermodynamik ist die Erweiterung der Erhaltung mechanischer Energie auf den thermischen Energieträger Wärme. Die Konsequenzen sind:

In einem abgeschlossenen System bleibt die Gesamtenergie, d.h. die innere Energie konstant.  
Es gibt keine Maschine, die **ständig** Arbeit abgibt, ohne Energie aufzunehmen.

## 3.1 Änderung der inneren Energie eines Systems

### geschlossene Systeme

Man unterscheidet folgende Energieformen, die über die Grenze des geschlossenen Systems transportiert werden:

- mechanische Arbeit  $W$       makroskopisch geordnete Bewegung
- Wärme  $Q$                       mikroskopisch ungeordnete Bewegung

### offene Systeme

Wie geschlossene Systeme, zusätzlich wird mit dem Materiestrom Energie transportiert:

- kinetische Energie des Materiestroms      makroskopisch geordnete Bewegung
- Temperatur des Materiestroms              mikroskopisch ungeordnete Bewegung

Für alle Systeme gilt:

Die innere Energie ist eine Zustandsgröße:  $\Delta U = U_E - U_A = W_{zu} + Q_{zu} - W_{ab} - Q_{ab}$

### Kreisprozesse:

$$\Delta U = 0 = W_{zu} + Q_{zu} - W_{ab} - Q_{ab}$$

Dabei können die Netto-Energieströme  $W_{zu} - W_{ab}$  und  $Q_{zu} - Q_{ab}$  jeweils  $\neq 0$  sein. Wird dem System netto Wärme zugeführt und mechanisch Arbeit abgegeben, so bezeichnet man das System als **Wärmekraftmaschine**, im umgekehrten Fall als Arbeitsmaschine (**Wärmepumpe bzw. Kältemaschine**).

## 3.2 Wärmekapazität

Zu- oder Abfuhr von Wärme bewirkt im Allgemeinen eine Temperaturänderung des Systems. Ausnahmen: isotherme Zustandsänderung, Phasenübergänge. Die durch die Zu- oder Abfuhr von infinitesimal kleinen Wärmemengen  $dQ$  verursachten Temperaturänderungen  $dT$  sind zueinander proportional.

$$dQ = C dT, [C] = \text{J/K}$$

Der Proportionalitätsfaktor  $C$  heißt Wärmekapazität des Systems und ist eine Prozessgröße, also davon abhängig, wie die Wärme zu- oder abgeführt wurde. Im Allgemeinen ist sie eine Funktion der Temperatur, also keine Konstante und abhängig von der Größe des Systems.

Um die Systemgröße zu eliminieren, definiert man

- die spezifische Wärmekapazität  $c_s := \frac{C}{m_{\text{System}}}, [c_s] = \frac{\text{J}}{\text{gK}}$
- die molare Wärmekapazität  $c_m := \frac{C}{\nu_{\text{System}}}, [c_{mm}] = \frac{\text{J}}{\text{molK}}$

### 3.2.1 Wärmekapazität idealer Gase

#### Isochore Zustandsänderung

Hier ändert sich das Volumen des Systems nicht, es wird nur Wärme zu- oder abgeführt. Da die innere Energie nur von der Temperatur abhängt, bewirkt der Wärmetransport eine Änderung der inneren Energie:

$$dQ_{\text{isochor}} = C_V dT = dU,$$

für endliche Temperaturänderungen:

$$Q_{\text{isochor}} = \int_{T_A}^{T_E} C_V dT = \Delta U$$

Damit kann auch für andere als isochore Prozesse die Änderung der inneren Energie berechnet werden!

#### Isobare Zustandsänderung

Das Gas befindet sich unter konstantem Druck, Zu- oder Abfuhr von Wärme bewirkt ein Ausdehnen oder Zusammenziehen des Gases, das somit zusätzlich Volumenänderungsarbeit gegen den Druck der Umgebung verrichtet.

$$C_p = C_V + \nu R = C_V + m R_s$$

#### Wärmekapazität – Freiheitsgrade der Gasmoleküle

Die Änderung der inneren Energie bewirkt ausschließlich eine Temperaturänderung des Gases

$$\Delta U = N \frac{f}{2} k \Delta T = \nu \frac{f}{2} R \Delta T = C_V \Delta T$$

$$\Rightarrow c_{m,V} = \frac{f}{2} R, \quad c_{m,P} = \frac{f}{2} R + R = \frac{f+2}{2} R$$

Beachten: bei tiefen Temperaturen können Freiheitsgrade wegfallen, z.B für Schwingung und für Rotation.



### 3.2.2 Wärmekapazität von Festkörpern (Kristallen)

Die geringe thermische Ausdehnung von Festkörpern im Vergleich zu Flüssigkeiten und Gasen hat zur Konsequenz, dass die Volumenänderungsarbeit vernachlässigt werden kann. Somit gilt:

$$C_p \approx C_v$$

In Kristallen ist als Bewegung nur die Schwingung der Atome um die Gleichgewichtslage im Gitter möglich. Maximal können die Atome in die drei Raumrichtungen unabhängige Schwingungen vollführen. Damit beträgt die Zahl der Freiheitsgrade maximal

$$f = 6 \quad \Rightarrow \quad c_{m,v} = 3R = 24,93 \text{ J/(mol K)},$$

unabhängig von der Kristallart. Dies ist unter "Dulong-Petitsche Regel" bekannt, sie gilt für hohe Temperaturen und für schwere Elemente. Bei tieferen Temperaturen und leichteren Elementen kommt es zum Ausfrieren von Freiheitsgraden, die Schwingungen sind nicht mehr voneinander unabhängig.

### 3.2.3 Kalorimetrie

Dies ist eine Methode zur Bestimmung von unbekanntem Wärmekapazitäten. Grundlage ist die Tatsache, dass sich die innere Energie eines abgeschlossenen Systems nicht ändert. Gliedert sich das System in  $n$  Untersysteme, so kann ein Energietransfer nur zwischen ihnen erfolgen. Üblicherweise sind zu Anfang die Untersysteme nicht im thermischen Gleichgewicht, sie haben unterschiedliche Temperaturen  $T_i$ . Wenn jedoch nach einer gewissen Zeit die Ausgleichsprozesse stattgefunden haben, weisen alle Untersysteme die gleiche Temperatur  $T_E$  auf.

Die Summe aller zwischen den Untersystemen ausgetauschten Wärmen muss Null sein:

$$\sum_i Q_i = \sum_i C_i (T_E - T_i) = \sum_i m_i c_{s,i} (T_E - T_i) = 0$$

Sind alle Massen und bis auf eine alle Wärmekapazitäten der Untersysteme bekannt, so kann die unbekannte Wärmekapazität berechnet werden. Für zwei Untersysteme ist das die Richmannsche Mischungsregel

$$C_1(T_E - T_1) + C_2(T_E - T_2) = 0.$$

Generell gilt, dass  $T_E$  zwischen  $T_1$  und  $T_2$  liegt.

## 3.3 Zustandsänderungen idealer Gase im geschlossenen System

Die Menge an Gas in dem System ist konstant, Beschränkung der mechanischen Arbeit auf die Volumenänderungsarbeit, z.B. an einem Kolben in einem Zylinder, in dem ein ideales Gas eingeschlossen ist. Allgemein berechnet sich die Volumenänderungsarbeit  $W_V$  zu

$$W_V = - \int_{V_A}^{V_E} P(V) dV,$$

das Minuszeichen bewirkt, dass bei Kompression  $W_V > 0$  ist, also dem Gas Arbeit zugeführt wird.

### 3.3.1 Isotherme Zustandsänderung

Bei dieser Zustandsänderung bleibt die Temperatur des Gases konstant und damit auch die innere Energie. Es gilt das Boyle-Mariottesche Gesetz

$$PV = \text{const}, \text{ speziell } P_A V_A = P_E V_E$$

Damit berechnet sich die Volumenänderungsarbeit zu

$$W_V = - \int_{V_A}^{V_E} \frac{\nu RT}{V} dV = -\nu RT \ln \left( \frac{V_E}{V_A} \right), \quad \Delta U = 0 \Rightarrow \quad Q = -W_V = \nu RT \ln \left( \frac{V_E}{V_A} \right).$$

### 3.3.2 Isochore Zustandsänderung

Das Volumen des Gases ist konstant, damit ist

$$W_V = 0.$$

Durch Heizen oder Kühlen wird dem Gas Wärme zu- oder abgeführt. Ist die Wärmekapazität  $C_V$  im betrachteten Temperaturintervall  $[T_A, T_E]$  konstant, so beträgt die übertragene Wärme

$$Q = C_V (T_E - T_A),$$

sie entspricht auch der Änderung der inneren Energie.

### 3.3.3 Isobare Zustandsänderung

Der Druck des Gases ist konstant, somit beträgt die Volumenänderungsarbeit

$$W_V = -P(V_E - V_A),$$

und die zu- oder abgeführte Wärme

$$Q = C_P (T_E - T_A)$$

Andererseits ergibt sich  $Q$  aus dem I. Hauptsatz zu

$$Q = \Delta U + P\Delta V \xrightarrow{P=\text{const}} Q = \Delta(U + PV) := \Delta H \Rightarrow H := U + PV$$

Die Größe  $H$  bezeichnet man auch als Enthalpie, sie ist eine Zustandsgröße, da sie sich nur aus Zustandsgrößen berechnet.

### 3.3.4 Adiabatische Zustandsänderung

Bei dieser Zustandsänderung wird keine Wärme, sondern nur Volumenänderungsarbeit dem Gas zu- oder abgeführt. Zwischen den thermischen Zustandsgrößen bestehen folgende Zusammenhänge (Poissonsche Gleichungen):

$$\begin{aligned} PV^\kappa &= \text{const}, & \text{speziell } P_A V_A^\kappa &= P_E V_E^\kappa, \\ TV^{\kappa-1} &= \text{const}, & \text{speziell } T_A V_A^{\kappa-1} &= T_E V_E^{\kappa-1}, \\ T^\kappa V^{1-\kappa} &= \text{const}, & \text{speziell } T_A^\kappa V_A^{1-\kappa} &= T_E^\kappa V_E^{1-\kappa}. \end{aligned}$$

Dabei ist  $\kappa$  der „Adiabatexponent“

$$\kappa := \frac{C_P}{C_V} = \frac{c_{m,P}}{c_{m,V}} = \frac{c_{s,P}}{c_{s,V}} .$$

Weisen die Moleküle des Gases  $f$  Freiheitsgrade auf, so kann man  $\kappa$  durch  $f$  ausdrücken:

$$\kappa = \frac{c_{m,P}}{c_{m,V}} = \frac{f + 2}{f}$$

Ein weiterer nützlicher Zusammenhang ist

$$c_{m,P} - c_{m,V} = R = (\kappa - 1)c_{m,V} .$$

Die verrichtete Volumenänderungsarbeit beträgt

$$W_V = \Delta U = C_V(T_E - T_A) = \frac{P_E V_E - P_A V_A}{\kappa - 1}$$

$$Q = 0$$

### 3.3.5 Polytrope Zustandsänderung

Reale Zustandsänderung, im Gegensatz zu isothermen, isochoren, isobaren und adiabatischen Zustandsänderungen, deren Randbedingungen  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$ ,  $Q = 0$  idealisiert sind. Insbesondere werden die Bedingungen bei

- isotherm:  $PV^1 = \text{const.}$  und
- adiatisch  $PV^\kappa = \text{const.}$

nicht erreicht, im Allgemeinen ergibt sich eine polytrope Zustandsänderung mit

- $PV^n = \text{const.},$

dabei ist  $n$  der Polytropenexponent mit  $1 < n < \kappa$ .

Bei der polytropen Zustandsänderung wird im Gegensatz zur adiatischen Zustandsänderung Wärme übertragen. Volumenänderungsarbeit und Wärme betragen

$$W_V = \frac{P_A V_A}{n-1} \left( \left( \frac{V_E}{V_A} \right)^{1-n} - 1 \right)$$

$$Q = \nu R (T_E - T_A) \left( \frac{1}{\kappa-1} - \frac{1}{n-1} \right)$$



# 4 Thermodynamische Maschinen

Thermodynamische Maschinen übertragen Energie von einem Energieträger auf einen anderen, z.B. Wärme auf mechanische Arbeit. In der Praxis werden häufig periodisch arbeitende Maschinen verwendet, die durch Kreisprozesse beschrieben werden können. Allgemein gilt für Kreisprozesse, dass während eines Umlaufes die innere Energie sich nicht ändert.

## 4.1 Allgemeines

### 4.1.1 Kreisprozesse

In vielen Fällen dient in einer thermodynamischen Maschine ein ideales Gas als Arbeitsmedium, mit dessen Hilfe die Energie übertragen wird. Man kann die verrichtete mechanische Arbeit, hier beschränkt auf die Volumenänderungsarbeit, im Arbeitsdiagramm darstellen, in dem der herrschende Druck gegen das von dem Gas eingenommene Volumen abgetragen wird. Die Fläche unter der  $P(V)$ -Kurve stellt die Volumenänderungsarbeit dar.

Der Kreisprozess, mit dem die periodisch arbeitende Maschine beschrieben wird, soll durch die elementaren Zustandsänderungen

- isotherm
- isochor
- isobar
- adiabatisch

zusammengesetzt werden. Je nachdem, in welchem Umlaufsinn die Zustandsänderungen durchlaufen werden, unterscheidet man zwischen rechtsläufigen und linksläufigen Kreisprozessen. Die netto abgegebene oder aufgenommene Arbeit ist die von der geschlossenen  $P(V)$ -Kurve aller Zustandsänderungen eingeschlossene Fläche.

#### **rechtsläufige Kreisprozesse → Wärmekraftmaschine**

Die pro Umlauf verrichtete Summe der mechanischen Arbeiten ist negativ, die Maschine gibt netto mechanische Arbeit ab. Dafür muss sie Wärme aufnehmen. Allerdings wird gleichzeitig auch Wärme abgegeben.

#### **linksläufige Kreisprozesse → Arbeitsmaschine**

Die pro Umlauf verrichtete Arbeit ist positiv, die dem Gas zugeführte mechanische Arbeit wird als Wärme abgegeben. Zu beachten ist, dass auch Wärme aufgenommen wird. Man unterscheidet bei den Arbeitsmaschinen zwischen Wärmepumpen und Kälteaggregaten.

### 4.1.2 Effizienzmaße

Als Effizienz einer Maschine bezeichnet man allgemein das Verhältnis

$$\text{Effizienz} := \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}}$$

#### Wärmekraftmaschine

Der Nutzen ist die von der Maschine netto abgegebene mechanische Arbeit, der Aufwand liegt in der zugeführten Wärme. Das Effizienzmaß ist der Wirkungsgrad  $\eta$ :

$$\eta := \frac{|W_{\text{Nutz}}|}{Q_{zu}} = 1 - \frac{|Q_{ab}|}{Q_{zu}} < 1$$

Da gleichzeitig auch Wärme abgegeben wird, ist die Nutzarbeit die Differenz aus zu- und abgeführter Wärme, somit ist der Wirkungsgrad  $< 1$ , nicht die gesamte zugeführte Wärme kann in Nutzarbeit umgewandelt werden.

#### Arbeitsmaschine - Wärmepumpe

Eine Wärmepumpe gibt Nutzwärme (Heizung) ab, gleichzeitig benötigt sie zum Antrieb mechanische Arbeit. Sie nimmt außerdem Wärme aus einer Wärmequelle auf, so dass diese Wärme plus die mechanische Arbeit als Nutzwärme abgegeben werden. Das Effizienzmaß einer Wärmepumpe ist die Leistungszahl  $\varepsilon_{WP}$ :

$$\varepsilon_{WP} := \frac{|Q_{ab}|}{W} = \frac{Q_{zu} + W}{W} = 1 + \frac{Q_{zu}}{W} > 1$$

#### Arbeitsmaschine - Kältemaschine

Eine Kältemaschine nimmt von einem zu kühlenden Objekt Wärme auf, gleichzeitig benötigt sie mechanische Antriebsarbeit. Die Summe aus ihr und der aufgenommenen Wärme wird als Abwärme abgegeben. Das Effizienzmaß einer Kältemaschine ist die Leistungszahl  $\varepsilon_{KM}$ :

$$\varepsilon_{KM} := \frac{Q_{zu}}{W} > 1$$

### 4.1.3 Carnot-Maschine

Kreisprozess aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Zustandsänderungen. Beim rechtsläufigen Carnotprozess wird dem Gas bei hoher Temperatur Wärme zugeführt und bei niedriger Temperatur gibt das Gas Wärme ab.

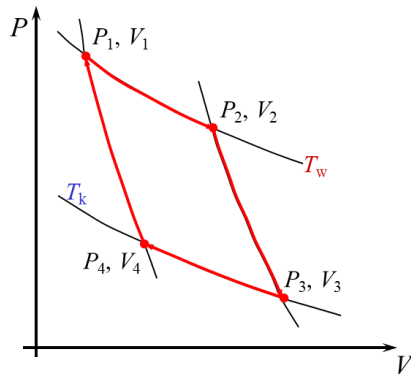


Abb. 4.1 Carnotprozess im PV-Diagramm

Bei den vier Zustandsänderungen umgesetzte Energien des rechtsläufigen Carnotprozesses:

Z.Ä	$W$	$Q$
1→2	$-vRT_w \ln(V_2/V_1)$	$vRT_w \ln(V_2/V_1)$
2→3	$C_V(T_k - T_w)$	0
3→4	$-vRT_k \ln(V_4/V_3) = -vRT_k \ln(V_1/V_2)$	$vRT_k \ln(V_4/V_3)$
4→1	$C_V(T_w - T_k)$	0

Der Wirkungsgrad der Carnot-Wärmekraftmaschine beträgt

$$\eta_C = 1 - \frac{T_k}{T_w}.$$

Die umgesetzten Energien beim linksläufigen Carnotprozess:

Z.Ä	$W$	$Q$
1→4	$C_V(T_k - T_w)$	0
4→3	$-vRT_k \ln(V_3/V_4) = -vRT_k \ln(V_2/V_1)$	$vRT_k \ln(V_3/V_4)$
3→2	$C_V(T_w - T_k)$	0
2→1	$-vRT_w \ln(V_1/V_2)$	$vRT_w \ln(V_1/V_2)$

Die Leistungszahlen der Carnot-Wärmepumpe und der Carnot-Kältemaschine betragen

$$\varepsilon_{WP,C} = \frac{T_w}{T_w - T_k} \quad \text{und} \quad \varepsilon_{KM,C} = \frac{T_k}{T_w - T_k}.$$

## 4.2 Technisch relevante Kreisprozesse

### 4.2.1 Otto-Motor

Verbrennungsmaschinen sind eigentlich offene Systeme, können aber näherungsweise durch Kreisprozesse von geschlossenen Systemen beschrieben werden. Der Otto-Prozess gliedert sich in zwei isochore und zwei adiabatische Zustandsänderungen.

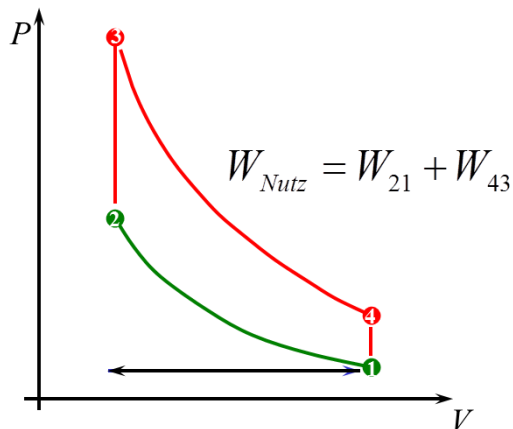


Abb. 4.2 Ottoprozess im PV-Diagramm

Die in den Zustandsänderungen umgesetzten Energien betragen

Z.Ä	Takt	$W$	$Q$
1→2	Verdichten	$C_V(T_2 - T_1)$	0
2→3	Arbeitstakt	0	$C_V(T_3 - T_2)$
3→4	Arbeitstakt	$C_V(T_4 - T_3)$	0
4→1	Arbeitstakt	0	$C_V(T_1 - T_4)$

Vereinfachende Annahme: die Wärmekapazitäten vom Benzin-Luftgemisch und dem Abgas sind gleich. Drückt man die Temperaturen durch die Volumina  $V_1$  und  $V_2$  aus, so beträgt der Wirkungsgrad des Otto-Motors

$$\eta = 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{1-\kappa}$$

Das Verhältnis  $V_1/V_2$  heißt auch „Kompressionsverhältnis“, die Differenz  $V_1 - V_2$  ist der Hubraum des Zylinders.



### 4.2.2 Diesel-Motor

Die Arbeitsweise eines Diesel-Motors kann durch zwei adiabatische, eine isobare und eine isochore Zustandsänderung beschrieben werden.

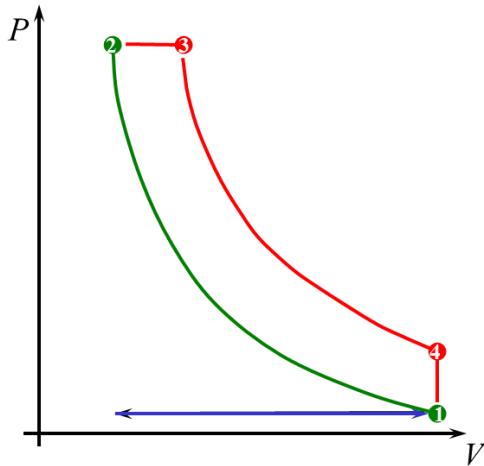


Abb. 4.3 Dieselprozess im PV-Diagramm

Die in den Zustandsänderungen umgesetzten Energien betragen

Z.Ä	Takt	$W$	$Q$
1→2	Verdichten	$C_V(T_2 - T_1)$	0
2→3	Arbeitstakt	$-P_2(V_3 - V_2)$	$C_P(T_3 - T_2)$
3→4	Arbeitstakt	$C_V(T_4 - T_3)$	0
4→1	Arbeitstakt	0	$C_V(T_1 - T_4)$

Vereinfachende Annahme: die Wärmekapazitäten von Luft und Abgas sind gleich. Drückt man die Temperaturen und den Druck  $P_2$  durch die Volumina  $V_1$ ,  $V_2$  und  $V_3$  aus, so beträgt der Wirkungsgrad des Diesel-Motors

$$\eta = 1 - \frac{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1-\kappa} \left(\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^\kappa - 1\right)}{\kappa \left(\frac{V_3}{V_2} - 1\right)}.$$

### 4.2.3 Stirling-Motor

Er stellt ein geschlossenes System dar mit einem idealen Gas als Arbeitsmedium. Durch einen Verdrängerkolben wird das Gas mit der Heizung und mit der Kühlung in Kontakt zum isothermen Austausch von Wärme gebracht. Die beiden isothermen Zustandsänderungen sind verbunden durch zwei isochore Prozesse.

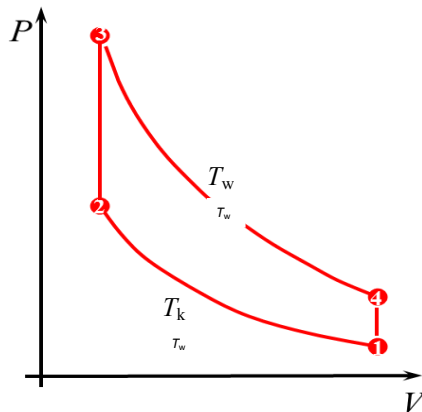


Abb. 4.4 Stirlingprozess im PV-Diagramm

Die in den Zustandsänderungen umgesetzten Energien betragen

Z.Ä	$W$	$Q$
1→2	$-vRT_k \ln(V_2/V_1)$	$vRT_k \ln(V_2/V_1)$
2→3	0	$C_V(T_w - T_k)$
3→4	$-vRT_w \ln(V_1/V_2)$	$vRT_w \ln(V_1/V_2)$
4→1	0	$C_V(T_k - T_w)$

Kann die bei der Zustandsänderung 4→1 abgegebene Wärme zwischengespeichert und bei der Zustandsänderung 2→3 dem Gas wieder zugeführt werden, so entspricht der Wirkungsgrad des Stirling-Motors dem der Carnot-Maschine

$$\eta_S = 1 - \frac{T_k}{T_w}$$

Ebenso entsprechen die Leistungszahlen einer Stirling-Wärmepumpe und einer Stirling-Kältemaschine denen des Carnot-Prozesses. Können die isochor umgesetzten Wärmen dagegen nicht oder nur teilweise zwischengespeichert werden, so erhöht sich der Aufwand bzw. senkt sich der Nutzen, so dass Wirkungsgrade bzw. Leistungszahlen kleiner sind als beim Carnot-Prozess.

### 4.2.4 Joule-Prozess

Er dient zur Beschreibung von schnell laufenden Turbinen, z.B. Düsentriebwerke. Zwei adiabatische Zustandsänderungen, die über zwei isobare Zustandsänderungen verbunden sind, charakterisieren den Joule-Prozess.

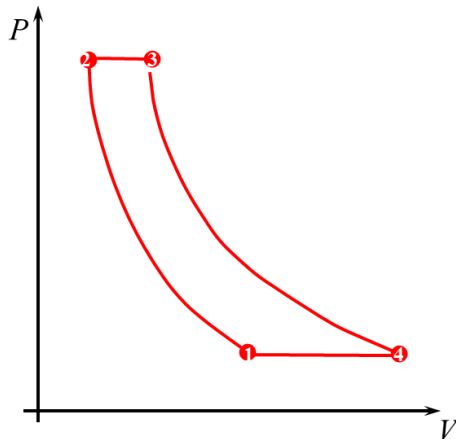


Abb. 4.5 Jouleprozess im PV-Diagramm

Die in den Zustandsänderungen umgesetzten Energien betragen

Z.Ä	$W$	$Q$
1→2	$C_V(T_2 - T_1)$	0
2→3	$P_2(V_3 - V_2) = (\kappa - 1)(T_3 - T_2)$	$C_P(T_3 - T_2)$
3→4	$C_V(T_4 - T_3)$	0
4→1	$P_1(V_1 - V_4) = (\kappa - 1)(T_1 - T_4)$	$C_P(T_1 - T_4)$

Drückt man  $V_3$  und  $V_2$  durch die Temperaturen aus, so ergibt sich der Wirkungsgrad zu

$$\eta_J = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}.$$

### 4.2.5 Ericsson-Prozess

Damit werden ortsfeste Turbinen beschrieben. Der Ericsson-Prozess gliedert sich in zwei isotherme Zustandsänderungen, die über zwei isobare Prozesse miteinander verbunden sind.

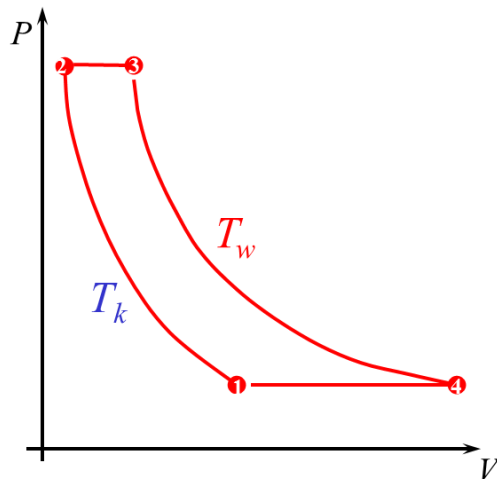


Abb. 4.6 Ericssonprozess im PV-Diagramm

Die in den Zustandsänderungen umgesetzten Energien betragen

Z.Ä	$W$	$Q$
1→2	$-vRT_k \ln(V_2/V_1) = -vRT_k \ln(P_1/P_2)$	$vRT_k \ln(V_2/V_1)$
2→3	$P_2(V_3 - V_2) = (\kappa-1)(T_w - T_k)$	$C_p(T_w - T_k)$
3→4	$-vRT_w \ln(V_4/V_3) = -vRT_w \ln(P_2/P_1)$	$vRT_w \ln(V_4/V_3)$
4→1	$P_1(V_1 - V_4) = (\kappa-1)(T_k - T_w)$	$C_p(T_k - T_w)$

Kann die bei der Zustandsänderung 4→1 abgegebene Wärme zwischengespeichert und bei der Zustandsänderung 2→3 dem Gas wieder zugeführt werden, so entspricht der Wirkungsgrad der Ericsson-Turbine dem der Carnot-Maschine

$$\eta_s = 1 - \frac{T_k}{T_w}$$

Wenn die Speicherung der isobar umgesetzten Wärmen nicht oder nur teilweise möglich ist, so erhöht sich der Aufwand, somit sinkt der Wirkungsgrad gegenüber der Carnot-Maschine.

# 5 II. Hauptsatz der Thermodynamik

## 5.1 Irreversible Prozesse

Das sind Zustandsänderungen, die in eine Richtung  $Z_A \rightarrow Z_E$  „von selbst“ ablaufen, in der umgekehrten Richtung jedoch nicht. Zustandsänderungen, bei denen intensive Größen, z.B. Temperatur, Druck oder Dichte zweier Teilsysteme ausgeglichen werden, sind irreversibel, ebenso Bewegungen unter dem Einfluss von Reibung. Die Erfahrung zeigt.

**Jede Zustandsänderung ist irreversibel**

Als Konsequenz ergeben sich Beschränkungen des I. Hauptsatzes hinsichtlich des Wechsels von Energieträgern.

**Der Carnot-Wirkungsgrad ist der größte, den eine Wärmekraftmaschine, deren Heizung und Kühlung konstante Temperaturen aufweisen, erreichen kann.**

**Gleiches gilt in analoger Weise für eine Wärmepumpe und eine Kältemaschine.**

## 5.2 Entropie

Ein Maß für die Irreversibilität einer Zustandsänderung ist die Entropieänderung  $\Delta S$

$$\Delta S := \int_{T_A}^{T_E} \frac{dQ^{rev}}{T} = \int_{T_A}^{T_E} \frac{C(T)dT}{T} \geq \int_{T_A}^{T_E} \frac{dQ^{irr}}{T},$$

dabei sind  $dQ/T$  die „reduzierten Wärmen“, d.h. die Wärmen, die auf die Temperatur bezogen werden, bei denen sie in dem jeweiligen Prozessschritt umgesetzt werden. Die Entropie ist eine Zustandsgröße, wird ein Kreisprozess mit reversibel, d. h. ohne Ausgleichsprozesse, durchgeführt, so ist  $\Delta S = 0$ .

**Irreversible Prozesse steigern die Entropie eines Systems.**

Im abgeschlossenen System steigern Ausgleichsprozesse die Entropie, bis sie maximal ist, dann sind die intensiven Zustandsgrößen aller Teilsysteme gleich. Zustandsänderungen, bei denen die Entropie eines abgeschlossenen Systems sinkt, können nicht stattfinden.

Je größer die Entropieänderung, umso irreversibler ist die Zustandsänderung. Reversible Zustandsänderungen sind dadurch gekennzeichnet, dass  $\Delta S = 0$  ist.

### 5.2.1 Entropieänderung beim idealen Gas

- adiabatische Zustandsänderung:  $Q^{\text{rev}} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$       **isentropen Prozess**
- isotherme Zustandsänderung: 
$$\Delta S = \frac{Q^{\text{isot.}}}{T} = \nu R \ln \left( \frac{V_E}{V_A} \right)$$
- sonstige Zustandsänderungen: I. Hauptsatz:  $dU = dQ - PdV \Rightarrow$   

$$\Delta S = \int \left( \frac{dU}{T} + \frac{\nu R T}{V} \frac{dV}{T} \right) = \int_{T_A}^{T_E} C_V \frac{dT}{T} + \int_{V_A}^{V_E} \nu R \frac{dV}{V} = C_V \ln \left( \frac{T_E}{T_A} \right) + \nu R \ln \left( \frac{V_E}{V_A} \right)$$
- isochore Zustandsänderung: 
$$\Delta S = C_V \ln \left( \frac{T_E}{T_A} \right)$$
- isobare Zustandsänderung: 
$$\Delta S = C_P \ln \left( \frac{T_E}{T_A} \right)$$

## 5.3 III. Hauptsatz der Thermodynamik

Soll ein Objekt mit einer Carnot-Kältemaschine auf 0 K abgekühlt werden, so strebt deren Leistungszahl  $\epsilon$  gegen Null. Somit strebt die erforderliche Antriebsleistung gegen Unendlich.

**Der absolute Nullpunkt der Temperatur kann nicht erreicht werden.**

Andererseits strebt die Entropie von reinen Stoffen bei niedrigen Temperaturen gegen Null. Konsequenz: die Wärmekapazitäten streben ebenfalls gegen Null, d. h. die Freiheitsgrade der am absoluten Nullpunkt als Festkörper vorliegenden Stoffe frieren aus.

# 6 Reale Gase, Phasenübergänge

## 6.1 Reale Gase

Die Eigenschaften von Gasen weichen von denen idealer Gase ab, weil

- die Moleküle ein Eigenvolumen aufweisen, so dass das Volumen für die Bewegung der Moleküle kleiner wird
- zwischen den Molekülen Anziehungskräfte herrschen, die Kräfte auf die Gefäßwand kleiner werden, was zur Konsequenz hat, dass der Binnendruck im Gas steigt.

Beide Effekte werden in der van-der-Waalschen Zustandsgleichung des realen Gases berücksichtigt:

$$\left(P + a \frac{v^2}{V^2}\right)(V - bv) = \nu RT$$

Dabei sind  $a$  und  $b$  Parameter, die experimentell bestimmt werden müssen.

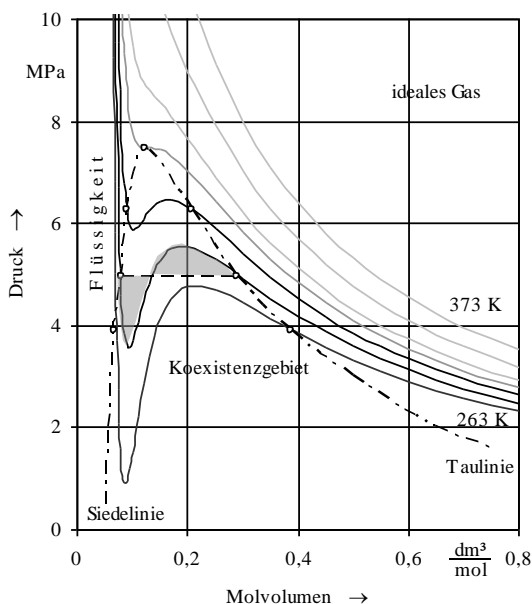


Abb. 6.1 Isothermen eines realen Gases im PV-Diagramm

- Isotherme der „kritischen“ Temperatur: Sattelpunkt
- oberhalb: Gas verhält sich wie ein ideales Gas
- unterhalb: Gas kondensiert teilweise: Koexistenzgebiet: Flüssigkeit und Gas (Phasen) koexistieren. Begrenzung des Koexistenzgebietes durch die Siedelinie: ab hier beginnt die Verdampfung, und die Taulinie: ab hier beginnt die Kondensation.

- Die Isothermen im Koexistenzgebiet sind auch Isobare.
- Einer Phasenumwandlung geht ein Wärmeumsatz einher. Sie erfolgt bei **konstanter Umwandlungstemperatur**.

## 6.2 Phasenübergänge



Abb. 6.2 mögliche Phasenumwandlungen

Dem System **zuzuführende** Umwandlungswärmen:

- Schmelzwärme: fest → flüssig
- Verdampfungswärme: flüssig → gasförmig
- Sublimationswärme: fest → gasförmig

Erfolgt der Phasenübergang in umgekehrter Richtung, so sind die Wärmen dem System zu entziehen.

### Gibbssche Phasenregel:

Gilt auch für Stoffgemische (mehrere Komponenten). Die  $p$  Zahl der Phasen, die im thermischen Gleichgewicht koexistieren können beträgt

$$p = k - f + 2$$

Dabei ist  $k$  die Zahl der Komponenten im Gemisch und  $f$  die Zahl der thermischen Zustandsgrößen  $P$  und  $T$  oder die Mengenverhältnisse der Komponenten, die frei gewählt werden können, ohne dass das thermische Gleichgewicht gestört wird.

**Beispiel:** Tripelpunkt eines reinen Stoffes: Bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur können Wasserdampf, Wasser und Eis im thermischen Gleichgewicht koexistieren.

## 6.3 Dampfdruckkurve reiner Stoffe

Sie beschreibt den Verlauf des Dampfdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur, bei dem Flüssigkeit und Gas koexistieren (Sättigungsdampfdruck). Sie hat näherungsweise folgenden Verlauf:

$$P_S(T) = P_S(T_0) e^{-\frac{H_V^{\text{mol}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

Dabei ist  $P_S(T_0)$  der Sättigungsdampfdruck bei einer bestimmten Temperatur  $T_0$  und  $H_V^{\text{mol}}$  die molare Verdampfungswärme. Sie wird näherungsweise als konstant angesehen.



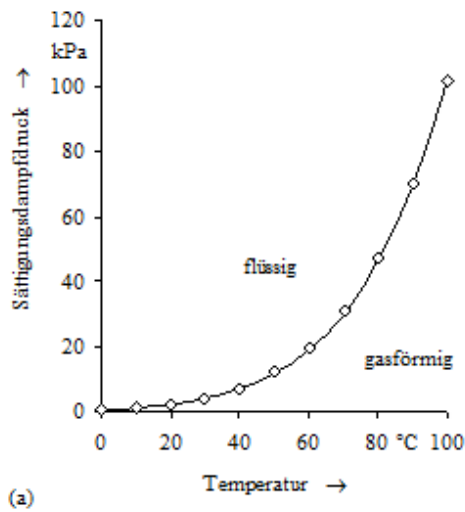


Abb. 6.3 Dampfdruckkurve von Wasser

Befindet sich eine Flüssigkeit nicht im thermischen Gleichgewicht mit ihrem Dampf, weil dessen Druck kleiner als der Sättigungsdampfdruck ist, so verdunstet die Flüssigkeit entweder vollständig, oder bis der Sättigungsdampfdruck erreicht ist:

## 6.4 Dampfdruck von Stoffgemischen

Die Dampfdrücke eines Stoffgemisches addieren sich, wenn bei den Komponenten jeweils Flüssigkeit und Dampf im thermischen Gleichgewicht sind.

### Ideale Mischung:

Die molekularen Kräfte hängen nicht von der Molekülart ab. Somit ist der Dampfdruck einer Komponente proportional zur Konzentration der Komponente. Als Konzentration bezeichnet man den relativen Anteil einer Komponente. Bei einer binären Mischung mit zwei Komponenten beträgt die Mol-Konzentration  $c_A$  und  $c_B$  der Komponenten A und B:

$$c_A = \frac{V_A}{V_A + V_B}, \quad c_B = \frac{V_B}{V_A + V_B}, \quad \text{wobei } c_A + c_B = 1$$

Gleiches kann auch für Massen- und Volumenkonzentrationen definiert werden. Die Umrechnung erfolgt unter Beachtung der Beziehungen zwischen Masse, Stoffmenge und Volumen:

$$\frac{m}{V} = \rho \quad \frac{m}{v} = M_{mol} \quad \frac{V}{v} = V_{mol} = \frac{M_{mol}}{\rho}$$

Der Dampfdruck  $P$  einer idealen binären Mischung, ausgedrückt durch die Konzentration der Komponente B beträgt

$$P = P(A) - (P(A) - P(B))c_B,$$

wobei  $P(A)$  und  $P(B)$  die Dampfdrücke der reinen Komponenten sind. Ist z.B. die Komponente B ein Feststoff mit  $P(B) \approx 0$ , so vereinfacht sich obiger Ausdruck zu

$$P = P(A) - P(A)c_B$$

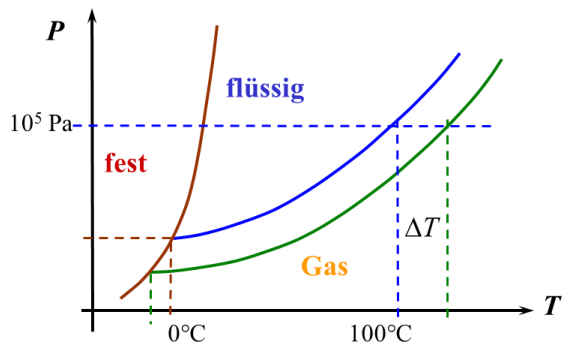


Abb. 6.4 Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktniedrigung

Die Konsequenz der Dampfdruckerniedrigung von Flüssigkeiten ist eine Siedepunkterhöhung und eine Gefrierpunktniedrigung.

## 6.5 Feuchte Luft

Ein technisch relevantes Stoffgemisch ist die „feuchte Luft“, ein Gemisch aus „trockener Luft“ und Wasserdampf. Der Gehalt an Wasserdampf wird ausgedrückt durch

- den Feuchtegrad  $x := \frac{m_{\text{Dampf}}}{m_{\text{tr.Luft}}}$
- die relative Luftfeuchtigkeit  $\varphi := \frac{P_{\text{Dampf}}}{P_{\text{Sättigung}}}$
- die absolute Luftfeuchtigkeit  $\varphi_{\text{abs.}} := \frac{m_{\text{Dampf}}}{V_{\text{feuchteLLuft}}}$

Die Enthalpie feuchter Luft setzt sich additiv zusammen aus den Enthalpien von trockener Luft und Wasserdampf plus die Verdampfungswärme von Wasser bei 0°C.

In der Technik wird häufig der Nullpunkt der Enthalpie bei 0°C festgelegt.

$$\Delta H = m_{\text{tr.Luft}} \Delta h_{\text{tr.Luft}} + m_{\text{Dampf}} \Delta h_{\text{Dampf}} + m_{\text{Dampf}} h_V = m_{\text{tr.Luft}} (\Delta h_{\text{tr.Luft}} + x(\Delta h_{\text{Dampf}} + h_V)),$$

dabei sind die  $h$  die „spezifischen“ massebezogenen Enthalpien

# 7 Wärmetransport

Man unterscheidet folgende Wärmetransportmechanismen:

- Wärmeleitung durch mikroskopisch ungeordnete Bewegung von Atomen und freien Elektronen,
- Wärmeströmung oder Konvektion, wobei dem Wärmetransport ein Materietransport einhergeht
- Wärmestrahlung durch elektromagnetische Wellen

## 7.1 Wärmeleitung

### 7.1.1 Analogie elektrische Leitung und Wärmeleitung

	Leitung elektrischer Ladung	Wärmeleitung
Strom	elektrischer Strom $I$	Wärmestrom $\dot{Q}$
treibende Kraft	Spannung $U$	Temperaturdifferenz $\Delta T$
Widerstand	$R_{el.} = \frac{U}{I}, [R_{el.}] = \frac{V}{A} = \Omega$	$R_{th.} = \frac{\Delta T}{\dot{Q}}, [R_{th.}] = \frac{K}{W}$
Leitwert	$G_{el.} = \frac{I}{U}, [G_{el.}] = \frac{A}{V} = S$	$G_{th.} = \frac{\dot{Q}}{\Delta T}, [G_{th.}] = \frac{W}{K}$
	$R_{el.} = \frac{1}{\kappa_{el.}} \frac{l}{A}, G_{el.} = \kappa_{el.} \frac{A}{l}$	$R_{th.} = \frac{1}{\lambda} \frac{l}{A}, G_{th.} = \lambda \frac{A}{l}$

mit  $\kappa_{el.}$ : elektrische Leitfähigkeit,  $\lambda$ : thermische Leitfähigkeit,  $l$ : Länge des Leiters,  $A$ : Querschnittsfläche des Leiters.

### 7.1.2 Parallel- und Serienschaltung von thermischen Leitern

#### Parallelschaltung

Die thermischen Leitwerte (Kehrwerte der thermischen Widerstände) addieren sich.

$$G = G_1 + G_2 + G_3 + \dots$$

**Serienschaltung**

Die thermischen Widerstände addieren sich

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + \dots \Rightarrow \frac{1}{G} = \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} + \frac{1}{G_3} + \dots$$

häufig sind bei in Serie geschalteten thermischen Widerständen die Querschnittsflächen gleich, z.B. Wände mit Dämmung. Hier wird der **k-Wert** oder **U-Wert** definiert als flächenbezogener thermischer Leitwert.

$$k := \frac{G_{th.}}{A} = \frac{\lambda}{l}, [k] = \frac{W}{m^2K}$$

Somit gilt bei einer Serienschaltung von thermischen Widerständen für die k-Werte:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3} + \dots = \frac{l_1}{\lambda_1} + \frac{l_2}{\lambda_2} + \frac{l_3}{\lambda_3} + \dots$$

Am  $i$ -ten Widerstand herrscht die Temperaturdifferenz

$$\Delta T_i = k \frac{l_i}{\lambda_i} (T_{>} - T_{<}),$$

wenn an den Enden der Widerstandskette die Temperaturdifferenz  $T_{>} - T_{<}$  vorliegt. Ausgehend von einem Ende der Widerstandskette können nun die mit den Temperaturdifferenzen, die an den jeweiligen Widerständen vorliegen, die Temperaturen zwischen den Widerständen berechnet werden.

**Temperaturverlauf im thermischen Leiter**

Herrschen an den Enden des Leiters mit der Länge  $l$  die Temperaturen  $T_{>}$  und  $T_{<}$ , so verläuft die Temperatur linear mit dem Abstand  $x$  zum kälteren Ende.

$$T(x) = T_{<} + \frac{T_{>} - T_{<}}{l} x$$

**7.1.3 Dynamische Effekte**

Berücksichtigung der Wärmekapazität der Objekte, zwischen denen die Wärmeleitung erfolgt. Beschränkung auf das wärmere Objekt, das kältere Objekt sei ein Reservoir, dessen Temperatur  $T_{<}$  sich nicht ändert. Hier liegt die Analogie zum Entladen eines Kondensator über einen Widerstand vor: Der elektrischen Kapazität eines Kondensators entspricht die Wärmekapazität des Objektes. Damit ergibt sich der zeitliche Verlauf der Temperatur des wärmeren Objektes

$$T_{>}(t) = T_{<} + (T_{>}(0) - T_{<}) e^{-\frac{t}{R_m C}}.$$

**7.1.4 Nicht-ebene Geometrien des Wärmeleiters**

Ist der Wärmeleiter nicht durch parallele Ebenen begrenzt, so verläuft auch der Wärmestrom nicht gradlinig und die Isothermen sind gekrümmte Flächen. Die lokale Wärmestromdichte  $j_Q$  ist proportional zum lokalen Temperaturgefälle

$$\vec{j}_Q(x, y, z) = -\lambda \overline{\text{grad}T}(x, y, z).$$

Der gesamte Wärmestrom einer Quelle geht durch eine geschlossene Hülle beliebiger Form.

$$\dot{Q} = \oint_{\text{H\u00fclle}} \vec{j}_Q \cdot d\vec{a} = - \oint_{\text{H\u00fclle}} \lambda \overline{\text{grad}T} \cdot d\vec{a}$$

### Zylindersymmetrie

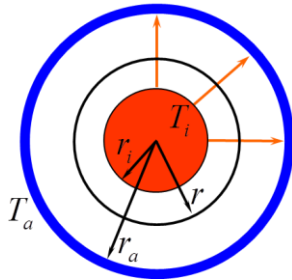


Abb. 7.1 W\u00e4rmeleitung durch einen Zylinder

Es gelten folgende Zusammenh\u00e4nge:

- Wärmestromdichte:  $\vec{j}_Q(r) = \frac{\dot{Q}}{2\pi r} \vec{e}_r$
- gesamter Wärmestrom:  $\dot{Q} = -\frac{2\pi l}{\ln(r_a / r_i)} \lambda (T_a - T_i)$
- Temperaturverlauf:  $T(r) = T_i + \frac{T_a - T_i}{\ln(r_a / r_i)} \ln\left(\frac{r}{r_i}\right)$

## 7.2 Konvektion

Dem Wärmetransport geht ein Materietransport einher. Man unterscheidet zwischen

- erzwungener Bewegung durch Pumpen, Ventilatoren ...
- Auftriebsbewegungen durch thermisch bedingte Dichteunterschiede

Ph\u00e4nomenologische Beschreibung durch konvektiven W\u00e4rme\u00fcbergangskoeffizienten  $\alpha$ :

$$\dot{Q} = A \alpha \Delta T, [\alpha] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

Beachten:  $\alpha$  ist keine Konstante, sondern h\u00e4ngt von vielen Parametern, u.a. von der Temperatur ab.

Liegt an den Enden eines ebenen W\u00e4rmeleiters ein konvektiver W\u00e4rme\u00fcbergang vor, so ergibt sich der gesamte k-Wert zu

$$\frac{1}{k_{ges}} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{l}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}$$

Die Temperaturen an den Grenzen des Wärmleiters können wie oben berechnet werden.

## 7.3 Wärmestrahlung

Hier erfolgt der Wärmetransport durch elektromagnetische Strahlung. Hinsichtlich der Strahlung unterscheidet man zwischen

- schwarzen Körpern: sie absorbieren alle auftreffende Strahlung
- weißen Körpern: sie absorbieren keine Strahlung, alles wird reflektiert
- grauen Körpern: sie absorbieren und reflektieren Strahlung.

Dazu definiert man

- die Strahlungsintensität  $I := \frac{P_{Str}}{Fläche}$ , die Strahlung fällt senkrecht auf die Fläche
- Absorptionsgrad:  $\alpha := \frac{I_{abs}}{I_{schw.K}}$
- Emissionsgrad:  $\varepsilon := \frac{I_{em}}{I_{schw.K}}$
- Reflektivität:  $\rho := \frac{I_{refk}}{I_{ein}}$

Aus Gründen der Energieerhaltung ist  $\alpha + \rho = 1$ .

Zwischen Absorptions- und Emissionsgrad gilt  $\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda)$

### 7.3.1 Strahlungsgesetze (schwarzer Körper)

Die spezifische Abstrahlung  $M_e$  eines schwarzen Körpers beträgt:

$$M_e := \frac{\text{in alle Richtungen abgestr. Leistg.}}{\text{Strahlerfläche}} = \sigma_{SB} T^4 \quad \text{mit } \sigma_{SB} = 5,760 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$$

Die spektrale Verteilung der spezifischen Abstrahlung auf die Wellenlängen:

$$M_e(\lambda, T) d\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1}$$

Dabei ist  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Js das Plancksche Wirkungsquantum und  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s die Lichtgeschwindigkeit. Das Maximum dieser Verteilung liegt bei (Wiensches Verschiebungsgesetz)

$$\lambda_{\max} T = 2900 \mu\text{mK}$$

### 7.3.2 Strahlungsaustausch zwischen schwarzen Körpern

Die gradlinige Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung von einem Körper 1 zu einem Körper 2 kann durch „Sichtfaktoren“  $F_{12}$  beschrieben werden:

$$F_{12} := \frac{\text{Strahlung } 1 \rightarrow 2}{\text{Gesamtstrahlung } 1} \text{ mit } A_1 F_{12} = A_2 F_{21}$$

Zwischen zwei schwarzen Körpern fließt folgender Wärmestrom (Strahlung)

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} = A_1 F_{12} \sigma_{SB} (T_1^4 - T_2^4)$$

Umschließt Körper 2 den Körper 1, so ist  $F_{12} = 1$ . Gleiches gilt für den Halbraum über einer Ebene oder zwei unendlich große parallele Ebenen.

### 7.3.3 Strahlungsaustausch zwischen grauen Körpern

Hier muss die teilweise Reflexion der Strahlung an den grauen Körpern beachtet werden:

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} = \frac{A_1 F_{12} \varepsilon_1 \varepsilon_2 \sigma_{SB} (T_1^4 - T_2^4)}{1 - \rho_1 \rho_2 \frac{A_1}{A_2} F_{12}^2}$$

Wird Körper 1 von Körper 2 umhüllt ( $F_{12} = 1$ ), so vereinfacht sich obiger Ausdruck zu

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} = \frac{A_1 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \sigma_{SB} (T_1^4 - T_2^4)}{1 - \rho_1 \rho_2 \frac{A_1}{A_2}}$$

Hier kann man zwischen folgenden Grenzfällen unterscheiden:

- $A_1 \approx A_2$ : z.B. Rohrummantelung, unendlich große parallele Platten:

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} = \frac{A_1 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \sigma_{SB} (T_1^4 - T_2^4)}{1 - \rho_1 \rho_2} = \frac{A_1 \sigma_{SB} (T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1}$$

- $A_1 \ll A_2$ : z.B. Rohr über Wand:

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} = A_1 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \sigma_{SB} (T_1^4 - T_2^4)$$





# Index

## - A -

absolute Luftfeuchtigkeit 36  
Absorptionsgrad 40  
Adiabatexponent 21  
adiabatische Zustandsänderung 32  
Adiabatische Zustandsänderung 20  
Arbeitsdiagramm 23  
Arbeitsmaschine 17, 23  
Ausgleichsprozess 31

## - B -

Boltzmannfaktor 14  
Boltzmannkonstante 10  
Boyle-Mariotte-Gesetz 10, 20

## - C -

Carnotprozess 24  
Carnot-Prozess 28

## - D -

Dampfdruck  
  binäre Mischung 35  
Dampfdruckerniedrigung 36  
Dampfdruckkurve 34  
Diesel-Motor 27  
Dulong-Petitsche Regel 19

## - E -

Elastizitätsmodul 9  
elektromagnetische Strahlung 40  
Emissionsgrad 40  
Energie  
  innere 15, 17  
Enthalpie 20  
  feuchte Luft 36  
Entropieänderung 31  
Ericsson-Prozess 30

## - F -

feuchte Luft 36  
Feuchtegrad 36  
Freiheitsgrade 18, 32  
  Adiabatexponent 21  
  Rotation 13  
  Schwingung 13  
  Translation 13

## - G -

Gaskonstante  
  allgemein 10  
  spezifisch 10  
Gay-Lussac-Gesetz 10  
Gefrierpunkterniedrigung 36  
Gibbssche Phasenregel 34  
Gleichgewicht  
  thermisch 7  
Gleichverteilungssatz 13  
grauer Körper 40

**- H -**

Häufigkeit 14

**Hauptsatz der Thermodynamik**

Dritter 32

Erster 17

**Nullter** 7

Zweiter 31

**- I -**

Ideale Gase 9

Ideale Mischung 35

innere Energie 15

irreversibler Prozess 31

isobare Zustandsänderung 32

**Isobare Zustandsänderung** 18, 20

isochore Zustandsänderung 32

**Isochore Zustandsänderung** 18, 20

isotherme Zustandsänderung 20, 32

**- J -**

Joule-Prozess 29

**- K -**

Kalorimetrie 19

Kältemaschine 17, 24

Koexistenzgebiet 34

Kondensator 38

Konvektion 39

Konvention

Bilanzierung Systemgrenze 8

Konzentration 35

Kreisprozess 8, 17, 23, 31

Carnot 24

kritische Temperatur 33

**k-Wert** 38, 40**- L -**

Längenausdehnung 8

Längenausdehnungskoeffizient 8

Leistungszahl

Carnot-Wärmepumpe 25

Kältemaschine 24

Wärmepumpe 24

Leitwert

thermisch 37

**- M -**

Maxwellverteilung 14

mechanische Arbeit 6, 17, 23, 24

molare Masse 10

**- O -**

Otto-Prozess 26

**- P -**

Parallelschaltung

thermischer Widerstände 37

Partialdruck 10

Phasenumwandlung 34

Plancksche Wirkungsquantum 41

Poissonsche Gleichungen 20

Polytrope Zustandsänderung 21

Polytropenexponent 21

Prozessgröße 8

**- R -**

Reale Gase 33

reduzierten Wärme 31

Reflektivität 40

relative Luftfeuchtigkeit 36

Richmannsche Mischungsregel 19

**- S -**

Sättigungsdampfdruck 34

schwarzer Körper 40

Serienschaltung  
 thermischer Widerstände 38  
 Sichtfaktor 41  
 Siedelinie 34  
 Siedepunkterhöhung 36  
 Spannung  
 mechanisch 9  
 spezifische Abstrahlung 40  
 Stirling-Motor 28  
 Strahlungsintensität 40  
 System  
 abgeschlossenes 7  
 adiabat 8  
 geschlossenes 8, 17  
 offenes 8, 17  
 Systemgrenze 7

## - T -

Taulinie 34  
 Temperatur  
 kritisch 33  
 Temperaturskala 7  
 Temperaturverlauf  
 Wärmeleiter zylindersymmetrisch 39  
**thermische Ausdehnung**  
**Fläche, Volumen, Dichte** 9  
 Flüssigkeiten 9  
 thermische Leitfähigkeit 37  
 Thermodynamische Maschinen 23  
 Tripelpunkt 34

## - U -

Umwandlungswärme 34  
 U-Wert 38

## - V -

van-der-Waalsschen Zustandsgleichung 33  
 Verdampfungswärme 35

Volumenänderungsarbeit 19, 21, 23  
 isotherme Z.Ä. 20  
 Volumenausdehnungskoeffizient  
 Flüssigkeit 9  
 Gas 10

## - W -

Wärme 17, 21  
 reduziert 31  
 Wärmekapazität 18  
 Kalorimetrie 19  
 Kristall 19  
 Wärmekraftmaschine 17, 23  
 Wärmeleiter  
 zylindersymmetrisch 39  
 Wärmeleitung 37  
 Wärmepumpe 17, 24  
 Wärmestrahlung 40  
 Wärmestrom 37  
 graue Körper 41  
 schwarze Körper 41  
 Wärmestromdichte 39  
 Wärmeübergangskoeffizient 39  
 Wasserdampf 36  
 weißer Körper 40  
 Widerstand  
 thermisch 37  
 Wiensches Verschiebungsgesetz 41  
 Wirkungsgrad 24  
 Carnotmaschine 25  
 Diesel-Motor 27  
 Ericsson-Prozess 30  
 Joule-Prozess 29  
 Ottomotor 26  
 Stirling-Motor 28

## - Z -

Zustandsgleichung  
 ideales Gas 10  
 Zustandsgröße 8