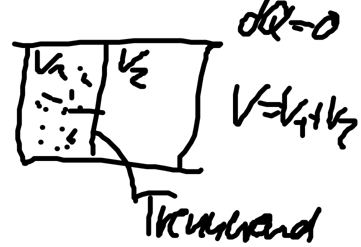
Wh: Expansion von Gasen

- irreversibel: Gay-Lussac-Versuch



$$\Delta S = S^{(E)} - S^{(A)}$$

$$> 0 = T\,dQ$$

- Reversible isotherme Expansion

$$\underbrace{T\Delta S = Q}_{\text{aufgenommene Wärme}} \quad \text{und} \quad \overset{\text{Arbeit}}{W} = Q$$

$$(\Leftrightarrow \Delta E = Q - W = 0)$$

- Reversible adiabat. Expansion $(dQ=0)$

1.HS $\quad dE = -P\,dV \quad (T\,dS = dQ = 0)$

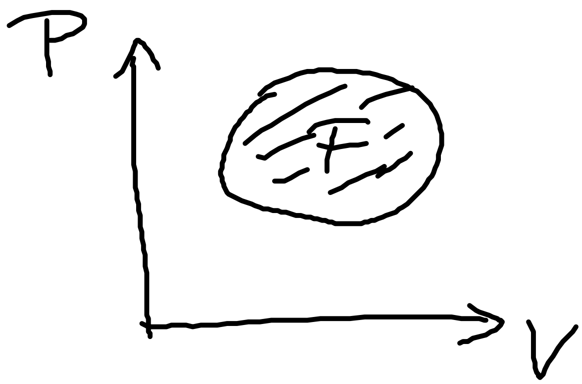
$$\Delta S = 0$$

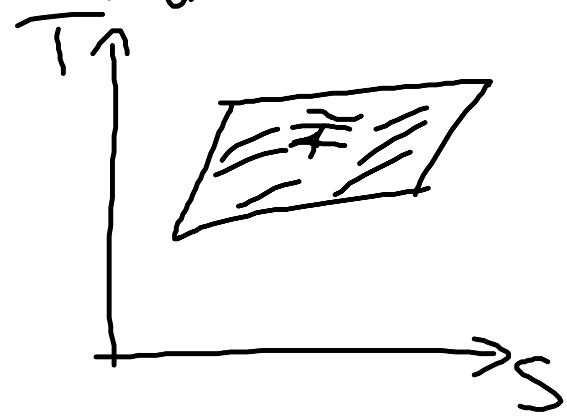
Dabei ändert sich die Temperatur! $(T^{(E)} < T^{(A)})$.

Kreisprozesse

quasistatisch
reversibel
System startet in einem Zustand A

und kehrt auch wieder dahin zurück
(typischerweise: period. Vorgang)





$$W = \oint P\,dV = F$$

geschlossenes Kurvenintegral

Gesamte Arbeit

$$Q = \oint T\,dS = \tilde{F}$$

Beachte:

Da das System in den Ausgangszustand zurückkehrt, gilt insgesamt:

$$\Delta E = Q - W = 0 \implies Q = W, \quad \tilde{F} = F$$

Man unterscheidet 2 Fälle:

a) $Q = W > 0$ "Arbeitsmaschine" (Wärmekraftmaschine)

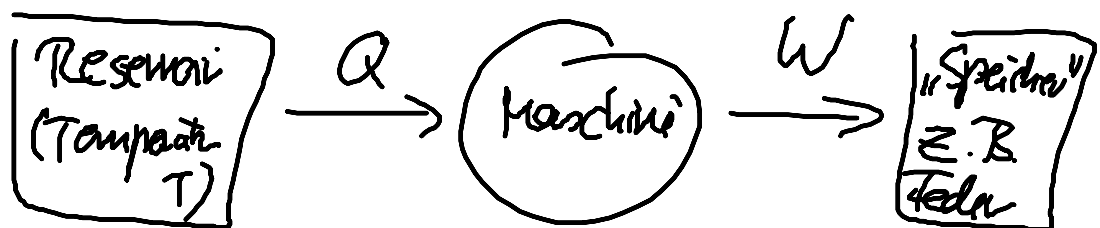
Es wird Wärme aufgenommen und Arbeit vom System geleistet

b) $Q = W < 0$ "Kältemaschine": umgekehrt

<u>Bemerkung</u>:

Eine ideale Wärmekraftmaschine würde in <u>einem</u> Zyklus einem Bad ~~der~~ der Temperatur T die Wärme Q entnehmen und diese in Arbeit umwandeln

schematisch:



Das ~~ka~~ funktioniert nicht!

Betrachte dazu die Entropieänderung des Gesamtsystems

$$\Delta S = \Delta S^{\text{Reservoir}} + \Delta S^{\text{Maschine}} + \Delta S^{\text{Speicher}}$$

viele Freiheitsgrade (Moleküle, Atome)

Null, da End= Anfangs-Zustand beim Kreisprozeß!

klein, da der Speicher typischerweise nur wenig Freiheitsgrade gegenüber dem Reservoir hat!

$$\Delta S^{\text{Speicher}} \ll \Delta S^{\text{Reservoir}}$$

$$\Delta S \approx \Delta S^{\text{Reservoir}} = -\frac{Q^{=\text{positiv}}}{T} < 0 \implies \text{Widerspruch zum 2. HS!!}$$

da das Reservoir in reversibler Form Wärme an die Maschine abgibt

Ausweg: Maschine wird an mindestens 2 Wärmebäder gekoppelt!

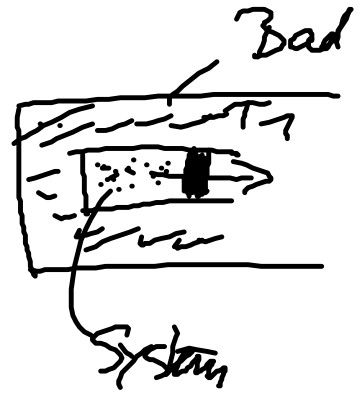
Beispiel: „Carnot-Prozeß"

Zyklus in vier (reversiblen) Schritten

betrachte System, welches Kontakt zu zwei verschiedenen Wärmebädern haben kann

1) Isotherme Expansion

System hat Kontakt mit Bad der Temperatur T_1



Expansion

$$V_1 \longrightarrow V_2 > V_1$$

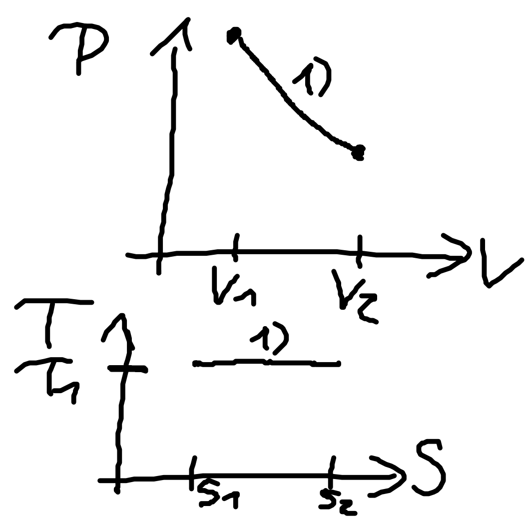
$\Rightarrow$ Arbeitsleistung W

$\Rightarrow$ Aufnahme von Wärme aus dem Reservoir

$$Q^{(IE)} = T_1 \big(\underbrace{S(V_2, T_1)}_{S_2} - \underbrace{S(V_1, T_1)}_{S_1} \big)$$

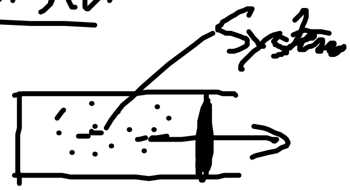
IE: isotherme Expansion

$$Q^{(IE)} > 0$$



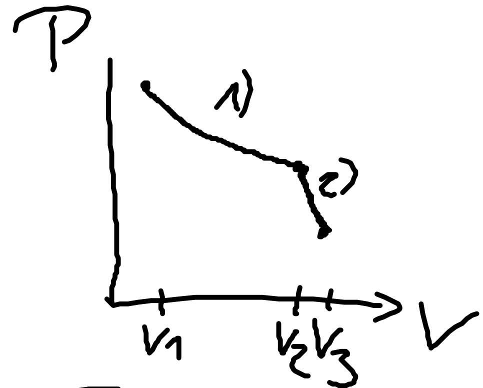
2) Adiabatische Expansion

($dQ=0$!)



- Weitere Arbeitsleistung durch Volumenvergrößerung

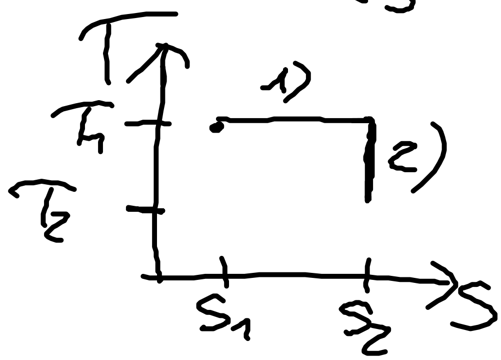
$$V_2 \to V_3$$



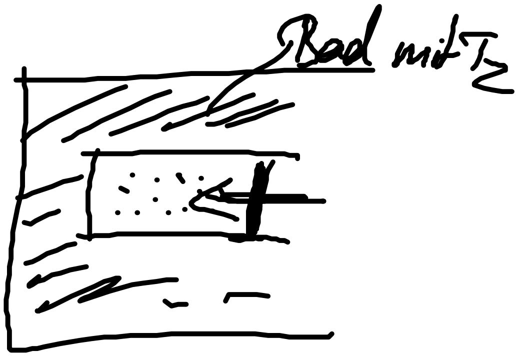
- Temperatur sinkt ab

$$T_1 \longrightarrow T_2 < T_1$$

aber: Entropie bleibt konstant!
($\Delta S = T\, dQ = 0$)



3) Isotherme Kompression



- System hat Kontakt mit Wärmebad der Temperatur T_2
- Kompression von V_3 auf $V_4 < V_3$

(d.h. verrichte Arbeit am System!)

Dabei ist V_4 so eingestellt, dass die Entropie wieder den ursprünglichen Wert (S_1) erhält.

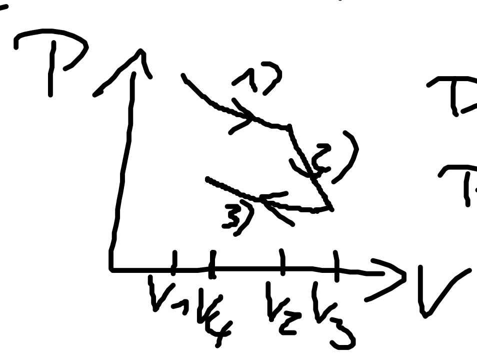
Das muß so sein, da beim letzten Schritt (4) $\Delta S = 0$ ist und wir insgesamt einen Kreisprozeß betrachten!

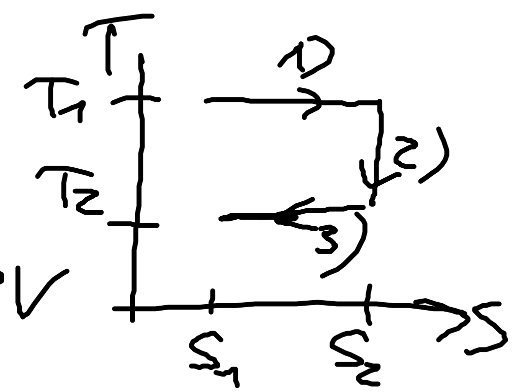
- Wärme, die das System durch Kompression abgibt:

$$Q^{(IK)} = T_2 \left(\underbrace{S(V_4, T_2)}_{S_1} - \underbrace{S(V_3, T_2)}_{S_2} \right)$$

IK: isotherm. Kompression

$$= T_2 (S_1 - S_2) < 0$$



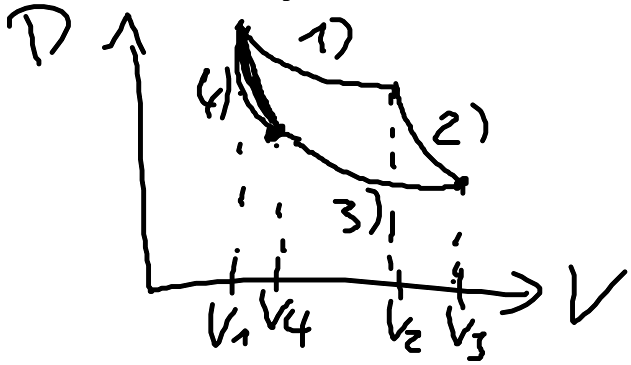


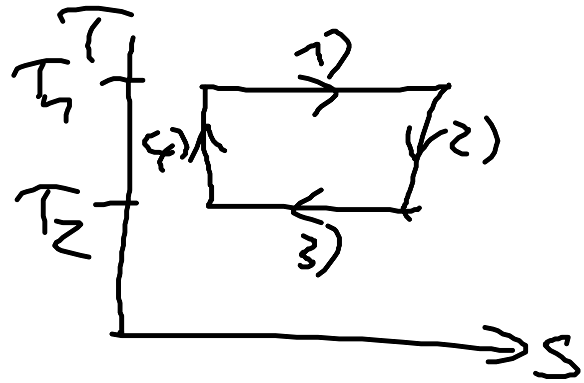
4) Adiabatische Kompression

- Temperatur erhöht sich auf T_1, keine Entropieänderung, es wird weiter

Arbeit am System verrichtet:

Darstellung:





Gesamte vom System aufgenommene Wärme

$$Q = Q^{(IE)} + Q^{(IK)}$$

$$= T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_1 - S_2)$$

$$= (T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$$

positiv $(T_1 > T_2,\ S_2 > S_1)$

Gesamte vom System geleistete Arbeit

$$\underset{>0}{W = Q} \quad (\text{wg. 1. HS: } \underbrace{\Delta E}_{=0\,!} = Q - W)$$

$\Rightarrow$ Arbeitskraftmaschine

betrachte Entropieänderung der Reservoirs

$$\Delta S^{\text{Reservoir}} = -\frac{Q^{(1E)}}{T_1} - \frac{Q^{(1K)}}{T_2}$$

$$= -\frac{\cancel{T_1}(S_2-S_1)}{\cancel{T_1}} - \frac{\cancel{T_2}(S_1-S_2)}{\cancel{T_2}}$$

$$= -S_2 + S_1 - S_1 + S_2 = 0$$

Definition des Wirkungsgrades

allgemein (für beliebige ~~...~~ Kreisprozesse)

$$\eta = \frac{W}{Q'}$$

W: insgesamt geleistete Arbeit

Q': Wärmemenge, die dem heißeren Bad entnommen wurde

Speziell für Carnot-Prozess

$$\eta = \frac{Q^{(IE)} + Q^{(IV)}}{Q^{(IE)}} = \frac{(T_1 - T_2)\cancel{(S_2 - S_1)}}{T_1 \cancel{(S_2 - S_1)}}$$

$$\rightarrow \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

<u>beachte:</u>

Bis hierhin haben wir idealisierte Teilschritte ~~behandelten~~ betrachtet. In realen Maschinen laufen nicht alle Teilschritte völlig reversibel ab (Reibungsverluste, <u>Verlustwärme</u>)

Dann gilt: $\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

<u>Anmerkung zur Verlustwärme bei der reversiblen Expansion von Gasen</u>

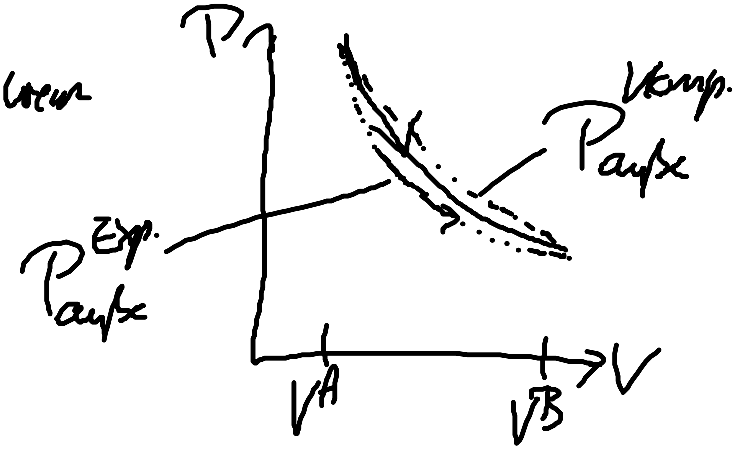
Damit Expansion überhaupt stattfindet, muss gelten:

$$P_{außen}^{Expansion} \leq P$$

Druck des Gases

analog:
Kompression erfolgt nur, wenn

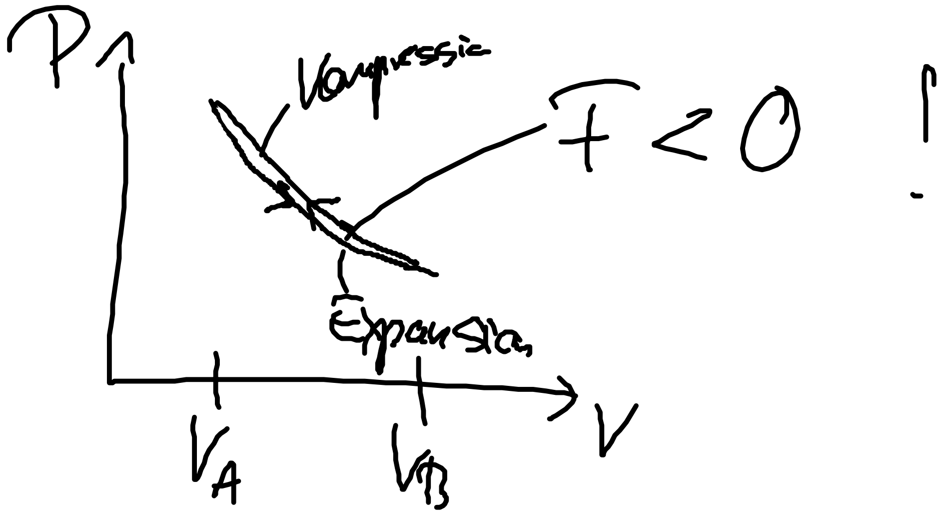
$$P_{außen}^{Kompression} \geq P$$



<u>gewonnene Arbeit</u>:

$$\int_A^B dV\, P_{außen}^{Exp.} < \underbrace{\int_A^B dV\, P}_{\text{Arbeit beim idealisierten Prozess}} < \int_1^2 dV\, P_{außen}^{Komp.}$$

Bemerk.:
Die Fläche $\oint P_{außen}$ entspricht gerade einer Wärmemenge, die als Verlustwärme an das Reservoir abgegeben wird!


P
Kompressio
Expansion
F < 0 !
V
V_A
V_B