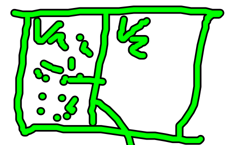
Wh: Expansion von Gasen

- irreversibel: Gay-Lussac-Versuch



$$\Delta S = S^{(E)} - S^{(A)} > 0 = \int dQ$$

- Reversible isotherme Expansion

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

$(\Leftrightarrow \underbrace{\Delta E}_{=0} = Q - W)$

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

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

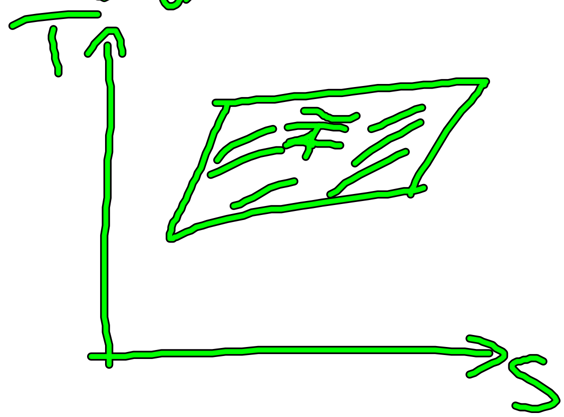
$\Delta S = 0$

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)



$W = \oint P\,dV = F$ $\qquad$ $Q = \oint T\,dS = \tilde{F}$

geschlossenes Kurvenintegral

Gesamte Arbeit

Beachte:

Da das System in den Ausgangszustand zurückkehrt, gilt insgesamt:

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

Man unterscheidet 2 Fälle:

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

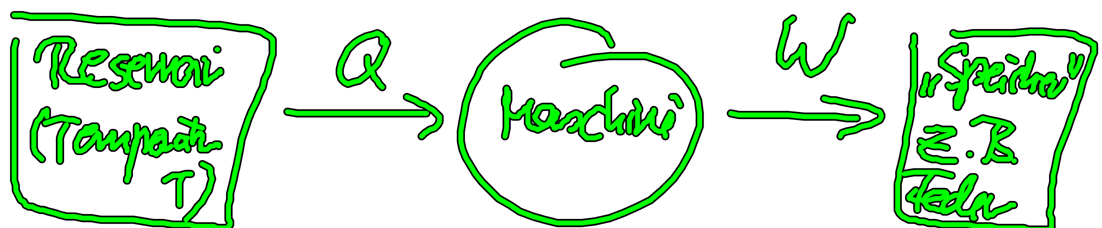
b) $Q = W < 0$ "Kältemaschine": umgekehrt

Es wird Wärme aufgenommen und Arbeit von außen geleistet

<u>Bemerkung</u>:

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

schematisch:



Das 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!

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

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

da das Reservoir in reversibler Form Wärme an die Maschine abgibt

Ausweg: Maschine wird an mindestens 2 Wärmebäder gekoppelt!

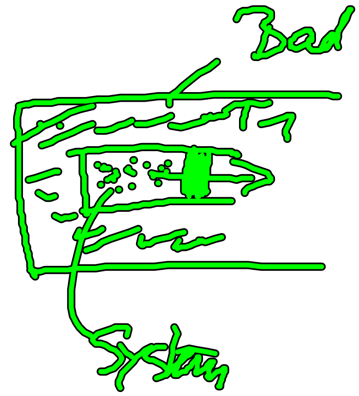
Beispiel: „Carnot-Prozess"

Zyklus in vier (reversiblen) Schritten

betrachte System, welches Kontakt zu zwei verschiedene Wärmebädern haben kann

1) Isotherme Expansion

System hat Kontakt mit Bad der Temperatur T_1



Expansion

$$V_1 \longrightarrow V_2 > V_1$$

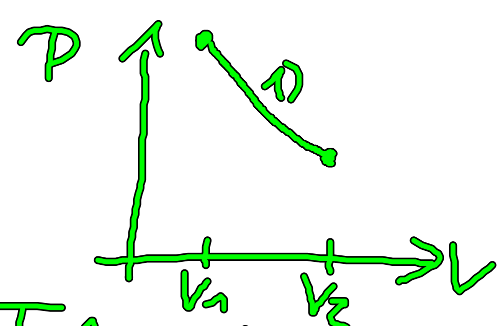
$\Rightarrow$ Arbeitsleistung W

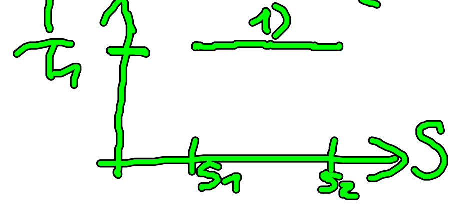
$\Rightarrow$ Aufnahme von Wärme aus dem Reservoir:

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

IE: isotherme Expansion

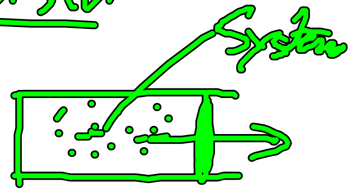
$$Q^{(IE)} > 0$$





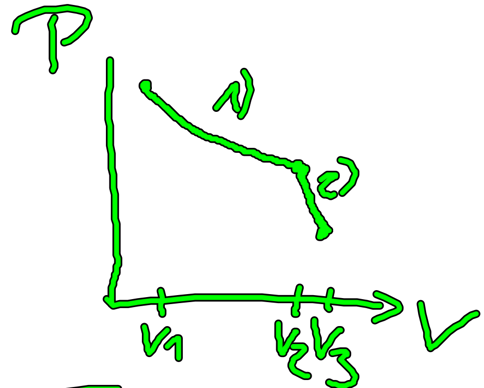
2) Adiabatische Expansion

($\delta Q = 0$!)



- Weitere Arbeitsleistung durch Volumenvergrößerung

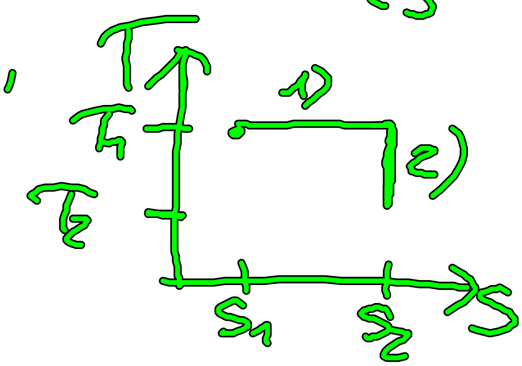
$$V_2 \to V_3$$



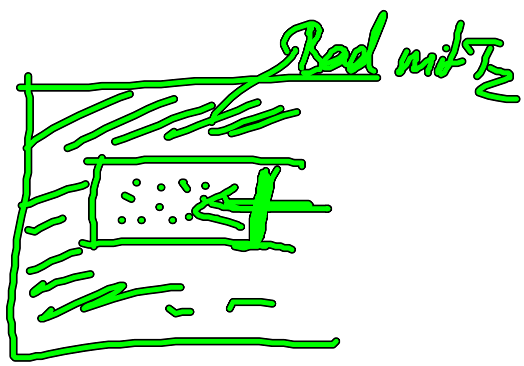
- Temperatur sinkt ab

$$T_1 \longrightarrow T_2 < T_1$$

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

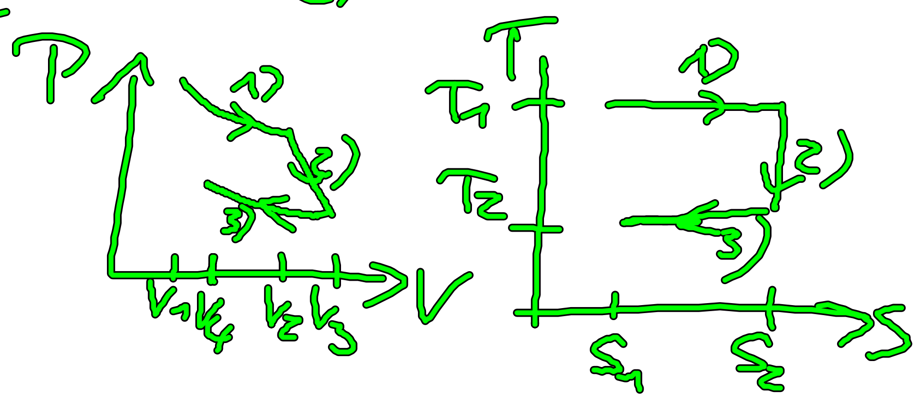
Das muß so sein, da beim letzten Schritt (4) $\Delta S = 0$ ist und wir insgesamt einen Kreisprozeß betrachten!

- Wärme, die das System durch Kompression abgibt.

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

III: isotherm. Kompression

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

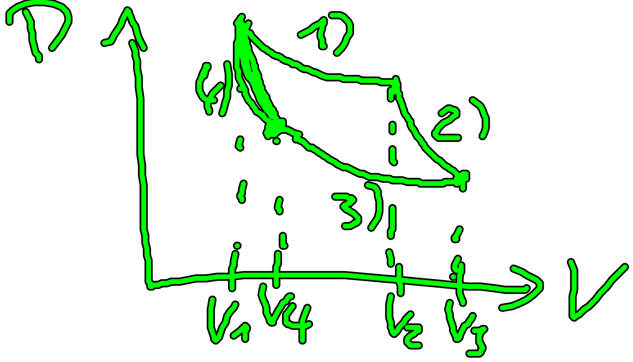


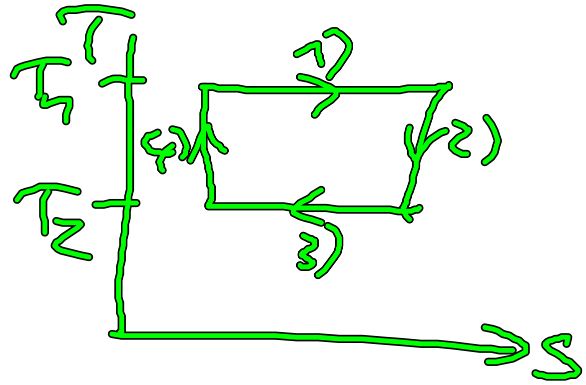
4) Adiabatische Kompression

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

Arbeit am System verrichtet:

Darstellung:





Gesamte vom System aufgenommene Wärme

$$Q = Q^{(1E)} + Q^{(3K)}$$

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

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

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

Gesamte vom System geleistete Arbeit

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

$> 0 \Rightarrow$ Arbeitskraftmaschine

betrachte Entropieänderung der Reservoirs

$$\Delta S^{\text{Reservoir}} = -\frac{Q^{(IE)}}{T_1} - \frac{Q^{(IK)}}{T_2}$$

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

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

Definition des Wirkungsgrades

allgemein (für beliebige ~~Kreis~~ Kreisprozesse)

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

W: insgesamt geleistete Arbeit

Q': Wärmemenge, die dem heißeren Bad entnommen wurde

Speziell für Carnot-Prozess

$$\eta = \frac{Q^{(I\to)} + Q^{(II)}}{Q^{(I\to)}} = \frac{(T_1 - T_2)\cancel{(S_2 - S_1)}}{T_1 \cancel{(S_2 - S_1)}}$$

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

beachte:

Bis hierhin haben wir idealisierte Teilschritte ~~[illegible]~~ betrachtet. In realen Maschinen laufen nicht alle Teilschritte völlig reversibel ab (Reibungsverluste, Verlustwärme)

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

Anmerkung zur Verlustwärme bei der reversiblen Expansion von Gas

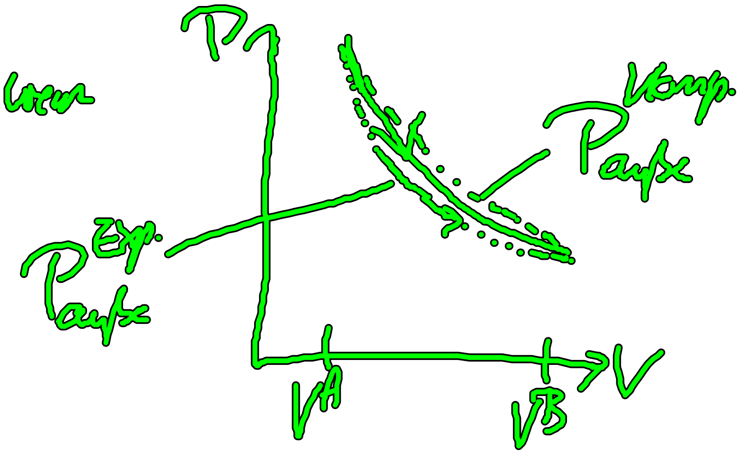
Damit Expansion überhaupt stattfindet, muss gelten:

$$P_{\text{außen}}^{\text{Expansion}} \leq P$$

↖ Druck des Gases

analog:
Kompression erfolgt nur, wenn

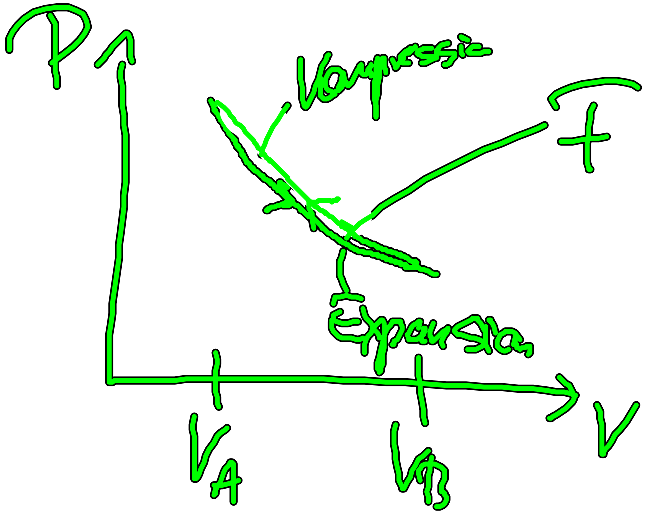
$$P_{\text{außen}}^{\text{Kompression}} \geq P$$



__gewonnene Arbeit:__

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

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



$T < 0$!