

Roter Faden Physik

<https://roter-faden-physik.de/>

Thermodynamik idealer Gase

2. Auflage

Kinetische Gastheorie, Allgemeine Gasgleichung

Innerer Energie, 1. Hauptsatz

Irreversible Zustandsänderungen

Wärmekraftmaschinen, Kreisprozesse

2. Hauptsatz, Entropie

von

Ortwin Fromm

0. Zusammenfassung. Die Wärmelehre lieferte das historisch erste handfeste Argument für die *Atomvorstellung* der Materie, denn die beobachteten makroskopischen Zusammenhänge zwischen Volumen, Druck und Temperatur lassen sich *nur* mit dieser Vorstellung erklären. Wirklich „sehen“ kann man Atome bis heute nicht, doch mittlerweile wissen wir: Ein ideales Gas besteht aus *freibeweglichen* Atomen oder Molekülen mit einem Durchmesser von ca. 10^{-10} m . Bei Zimmertemperatur beträgt ihre Geschwindigkeit ca. 1800 m/s . Wie Billardkugeln an der Bande übertragen die Teilchen ihre Impulsänderung ΔI auf die Gefäßwandung und bewirken dadurch den *Druck* $p = F/A = \Delta I / (\Delta t \cdot A)$. Bei Normaldruck beträgt die mittlere freie Weglänge, also die Strecke zwischen zwei Teilchenzusammenstößen, ca. $100 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ m} \approx 1000$ Atomdurchmesser. Die Zusammenstöße ereignen sich etwa alle $50 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. Durch die Stöße erfolgt ein Geschwindigkeits- und Energieausgleich zwischen den Teilchen. Die (*Innere*) *Energie* U des *idealen* Gases besteht nur aus der *Bewegungsenergie* aller seiner Teilchen. Potentielle Energie tritt zwar bei Schwingungen mehratomiger Moleküle auf, sie kann aber umgerechnet werden. Für die *Temperatur* T ist *allein* die innere Energie U verantwortlich. Unter dem Begriff „*Freiheitsgrade* f der Bewegung“ versteht man die *Anzahl* der Bewegungsmöglichkeiten, welche ein einzelnes Gasteilchen besitzt. Zunächst gibt es *stets* die drei *Translationsmöglichkeiten* in x -, y - und z -Richtung. Mehratomige Moleküle können bei höheren Temperaturen zusätzlich *rotieren* und *schwingen*. Beide Bewegungsarten benötigen allerdings (aus quantentheoretischen Gründen) eine Mindestenergie zu ihrer Aktivierung. Ist diese nicht verfügbar, so sind diese Bewegungsarten „eingefroren“. Für ein Gas mit n -atomigen Molekülen gilt daher $3 \leq f < 3n$. Die Zusammenstöße gleichen nicht nur die Translationsenergie zwischen den Teilchen aus, die Stöße regen auch Drehung und Schwingungen an, sofern diese möglich sind. Das *zentrale Prinzip* der Wärmelehre ist, dass sich die *gesamte* verfügbare Energie U im Mittel auf *alle* (aktiven) Bewegungsmöglichkeiten *gleichmäßig* verteilt (*0-ter Hauptsatz der Wärmelehre*). Der Zustand, in dem dies der Fall ist, heißt *thermodynamisches Gleichgewicht*. Makroskopisch wird dieses Ausgleichsverhalten durch die Temperatur abgebildet. Der Grund: Die *Kelvintemperatur* T ist (bis auf eine Proportionalitätskonstante) nichts anderes, als die gesamte innere Energie U *dividiert* durch die Anzahl der Freiheitsgrade f . Der *Gay Lussac'sche Versuch* (Volumenvergrößerung durch Entfernung einer Trennscheibe) bestätigt, dass T nur von U , also von der Bewegung, nicht aber vom Volumen V des Raumes in welchem die Bewegung stattfindet, abhängt. Bei einem Stoff mit vielen Freiheitsgraden bewirkt ein zusätzliches ΔU nur geringen Temperaturanstieg, weil ΔU durch einen größeren f -Wert geteilt wird. Die Anzahl der Freiheitsgrade entspricht daher der *spezifischen Wärmekapazität* c des Stoffes. In der Mechanik kann ein Zustand mit fester Gesamtenergie auf vielerlei Weisen realisiert werden, bei der Feder z.B. durch Auslenkung = *null* und Geschwindigkeit = *maximal*, bzw. umgekehrt usw. So auch in der Wärmelehre: Neben der Kelvintemperatur T , die ja für die Gesamtenergie steht, braucht man zur vollständigen Beschreibung einer Gasmenge weitere *Zustandsgrößen*, dies sind das Volumen V , die eingefüllte Stoffmenge n , gemessen in *mol* und der Druck p . Mehr ist nicht erforderlich. Durch reines Abzählen der „Anklopfer“ von Teilchen an die Gefäßwände erhält man jedoch aus n , V und T zwingend den Druck p . Die entsprechende Formel $p = nRT/V$ heißt *Universelles Gasgesetz*. Für unsere Zwecke sind daher stets nur *drei* der vier Größen n , T , p , V unabhängig voneinander. Das „universelle“ Gasgesetz gilt für alle *idealen* Gase, unabhängig davon, aus welcher Teilchensorte das Gas besteht. Wird die Gasmenge n nicht geändert, was meistens der Fall ist, so verbleiben als *variable* Zustandsgrößen nur V , p und T , welche man auf den Achsen des 1. „Oktanten“ eines dreidimensionalen Koordinatensystems aufträgt. Das Gasgesetz bedeutet dann, dass der Zustandspunkt $(V | p | T)$ die durch $T = pV/nR$ gegebene *Fläche* niemals verlässt. Projiziert man das V , p , T -Diagramm auf die z.B. V - p -Ebene, so stellt sich das gesamte thermodynamische Geschehen sogar im *nur zweidimensionalen* V - p -Diagramm dar. Wirklich universell ist der *Energieerhaltungssatz*. Er heißt hier *1. Hauptsatz der Wärmelehre* und besagt, dass die innere Energie U eines Gases *nur* dadurch geändert werden kann, dass *von außen* entweder Wärme ΔQ oder Arbeit ΔW zu- bzw. abgeführt wird: $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$. Die *Vorzeichen* sind wichtig: Von außen *zugeführte* Größen zählen *positiv*, denn sie „bereichern“ das System, *abgeführte* Größen zählen *negativ*. Mechanische Arbeit ΔW kann man nur über Kolbenstange und Kolben durch *Kompression* des Gases, also durch *Volumenverkleinerung*, zuführen. D.h., $\Delta W > 0$ entspricht $\Delta V < 0$. Eine Änderung der *Zustandsvariablen* T , V , n und p nennt man eine *Zustandsänderung*. Die Zustandsänderungen können unter verschiedenen Bedingungen erfolgen und haben dann entsprechende Namen.

Jede Zustandsänderung verläuft unter der Nebenbedingung des universellen Gasgesetzes und stellt daher, bei konstantem n , im dreidimensionalen V, p, T - Raum einen Pfad auf der $T = pV/nR$ -Fläche dar. Die Nummer *eins* unter allen Zustandsänderungen ist die *adiabatische*. Sie ist der *natürliche* Prozess. Bei der adiabatischen Expansion z.B. dehnt sich das Gas ohne äußeren Zwang ganz von selbst aus. Dabei drückt es den Kolben nach außen, leistet Arbeit und kühlt sich deshalb ab. „Adiabatisch“ heißt „ohne äußere Wärmezufuhr“, ohne äußere Steuerung. Leider hat der einfachste Prozess die komplizierteste Formel. Die adiabatischen Vorgänge versteht man in der *kinetischen Gastheorie* mit Hilfe des „*Tennis-schlägereffektes*“: Bei der adiabatischen Kompression z.B. erhöht sich der Druck *erstens*, weil die Teilchen - selbst bei gleichbleibender Geschwindigkeit - zunehmend öfter an die Wände des kleiner werdenden Gefäßes schlagen und *zweitens*, weil die Teilchen, welche den Kolben während des Einschubens treffen, von diesem, wie durch einen Tennisschläger beschleunigt, zurückgeschlagen werden. Diese Zusatzgeschwindigkeit verteilt sich dann auf die übrigen Teilchen. Wegen $\Delta Q = 0$ gilt hier $\Delta U = \Delta W$. Wie alle übrigen Zustandsänderungen muss auch der *isotherme* Prozess von *außen* auf der Fläche des Gasgesetzes im V, p, T -Raum entlang *gesteuert* werden. Z.B. muss man für die isotherme Kompression die durch den „Tennisschläger“ eingebrachte Arbeit sofort als Wärme wieder abführen, indem man die Isolierung entfernt. Dadurch speichert das Gas keine Energie ($\Delta U = 0$) und T bleibt *konstant*. Die Isotherme ist also eine „verwandelnde Energiedurchleitung“: $\Delta Q = -\Delta W$. Bei der *isochoren* Erhitzung z.B. führt man bei *festem Volumen* Wärme zu und erhöht dadurch T und p . Auch die *isobare* Zustandsänderung ist gesteuert: Bei der isobaren Expansion z.B. wird durch die Kolbenbewegung zwangsläufig Arbeit abgegeben, so dass Abkühlung *und* Volumenvergrößerung zu Druckabfall führen würde, wenn nicht genau dosiert von außen nachgeheizt würde, um beide Effekte auszugleichen. Wegen des *Arbeitsanteils* ist die isobare *Wärmekapazität* größer als die isochore, wo dieser wegen $\Delta V = 0$ entfällt. In einer *Wärmekraftmaschine* wird das Gas des Zylinders aufgeheizt ($\Delta Q > 0$), wodurch es eine *ungeordnete* Zusatzbewegung erhält. Der Sinn der Maschine ist es, die Teilchenbewegung möglichst in Richtung der Kolbenbewegung umzulenken und damit nutzbar zu machen. Während der *isothermen Expansion* gelingt dies perfekt, denn wenn die Temperatur (T_1) gleich bleibt, wird ΔQ *komplett* als ΔW nach außen abgegeben. Doch muss der *Kreisprozess* sich schließen. Drückt man das Gas über ein Schwungrad wieder mit ΔW isotherm zusammen, so wird ΔQ wieder abgeführt und nichts ist gewonnen. Die Kompression muss daher bei abgesenkter Temperatur T_2 erfolgen, weil sie dort leichter geht, am besten wäre $T_2 = 0K$. Da das nicht möglich ist, büßt man bei der Kompression stets einen Teil der gewonnenen Arbeit ein. Fazit: Die *andauernde* Umwandlung der *ungeordneten* Wärmebewegung in *geordnete* (lineare) Kolbenbewegung erfolgt *grundsätzlich* unvollständig, der *Wirkungsgrad* der Wärmekraftmaschine ist stets kleiner als eins, er beträgt maximal $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$. Der geminderte Wirkungsgrad zeigt, dass die *Unordnung* der Teilchenbewegung eine wichtige Größe ist, denn Erwärmung bringt Unordnung. Unordnung ist eine *relative* Größe, denn wenn schon alles unordentlich ist, bringt etwas mehr Durcheinander relativ weniger zusätzliche Unordnung. Da die Unordnung aber für $T \rightarrow 0K$ minimal wird, bewirkt die Zufuhr einer festen Wärmemenge ΔQ bei tiefen Temperaturen viel mehr Zunahme der Unordnung als bei höheren Temperaturen. Die Wirkung von ΔQ auf die Unordnung ist daher umgekehrt proportional zu T . Für die Unordnung führt man einen eigenen Begriff ein, sie heißt *Entropie* S . Es gilt $\Delta S = \Delta Q/T$. In der Mechanik brachte der Energiebegriffes völlig neue Einsichten. Ähnliches geschieht in der Wärmelehre durch den abstrakte Entropiebegriff, weil die Entropie den *Rang* einer Zustandsvariablen besitzt. - Die Wärmemenge ΔQ kommt normalerweise von *außen*, dann kann sie positiv oder negativ sein. Ist das System abgeschlossen, so ist dieser Anteil null. (Daher sind Adiabaten mit $\Delta S = 0$ die Nr.1). Ist das System zwar abgeschlossen, aber noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, so kommt es durch Ausgleichsvorgänge zu *inneren* Reibungen und zu einem *inneren* ΔQ , welches stets *positiv* ist. Deshalb gilt der 2. *Hauptsatz* der Wärmelehre, der besagt, dass die Änderung der Entropie in einem *abgeschlossenen* System stets größer oder gleich null ist: $\Delta S \geq 0$. Alle Vorgänge, die ohne äußere Erzwingung von selbst ablaufen, erfolgen demnach in Richtung gleichbleibender oder *zunehmender* Entropie. Selbst wenn innerhalb eines abgeschlossenen Systems in Teilbereichen durch Strukturbildung komplexe Formen entstehen, so strebt das System als *Ganzes* doch stets zur maximalen Unordnung, also in das thermodynamische Gleichgewicht. Ein anderer Ausdruck dafür ist auch „*Wärmemethod*“. Nach dem 3. *Hauptsatz* der Wärmelehre kann der absolute Temperaturnullpunkt nicht erreicht werden (Quantentheorie).

1. Zustandsgrößen eines idealen Gases (i.G.)

a) $p = \text{Druck} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{an die Wand abgegebener Impuls}}{\text{Wandfläche} \times \text{Zeit}}$, Maßeinheit $Pa = N / m^2$

Der *Druck* entspricht der Anzahl der *elastischen Stöße* von Teilchen an die Wandung.

Weil $m_{\text{Wand}} \gg m_{\text{Teilchen}}$ wird dabei *keine* Energie auf die Wand übertragen, so dass diese *zunächst* als *wärmeisoliert* anzusehen ist. Bei der *Isothermen* (s.u.) wird die Isolierung entfernt.

b) $V = \text{Volumen}$, Maßeinheit m^3

c) $T = \text{Kelvin} - \text{Temperatur}$, Maßeinheit K . Die *Kelvin*temperatur entspricht der *Teilchenbewegung*.

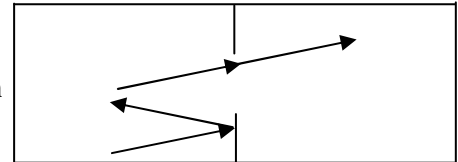
d) $n = \text{Stoffmenge (Molzahl)}$. Ein Gas mit der Stoffmenge $n = 1 \text{ mol}$ enthält $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen. ($N_A = \text{Avogadrozahl}$). Z.B. hat ein *mol* Wasser die Masse $M = n \cdot N_A \cdot \mu(H_2O) \cdot u = 1 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 18 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \approx 0,018 \text{ kg}$. Dabei ist u die Masse eines *H-Atoms*.

2. Versuch von Gay Lussac: Temperatur T und Teilchengeschwindigkeit v .

Ein Gefäß ist durch eine Scheidewand in die Raumteile V_I und V_{II} geteilt. In V_I befindet sich ein ideales Gas der Temperatur T . V_{II} ist evakuiert. Entfernt man die Scheidewand schlagartig, so expandiert das Gas stürmisch auch in den Bereich V_{II} und kommt dann im gesamten Gefäß zur Ruhe.

Wie ändert sich dabei die Temperatur? Erneute Messung ergibt: T bleibt *erhalten!*

Überlegung: Bei der Reflexion eines Gasteilchens an der Wand ändert sich der Betrag der Geschwindigkeit *nicht*. Ist die Scheidewand fort, bleibt die Geschwindigkeit sogar der Richtung nach erhalten. Daraus schloss Gay Lussac, dass T nur von der Geschwindigkeit v , nicht aber vom Volumen V abhängt.



Bemerkung: Vergrößert man das Volumen durch *Zurückziehen* eines Kolbens und nicht durch *Zertrümmern* einer Trennwand, so ändert sich die Situation vollständig. (Siehe Adiabate)

3. Innere Energie U und Temperatur T .

Die *innere Energie* U besteht nur aus kinetischer Energie, sie setzt sich pro Teilchen zusammen aus

a) *drei* Translationsenergien $\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2$; $\frac{1}{2} m \bar{v}_y^2$; $\frac{1}{2} m \bar{v}_z^2$; $\bar{v}_x, \bar{v}_y, \bar{v}_z$, = mittlere Geschwindigkeiten

b) *zwei bis drei* Rotationsenergie bei mehratomigen Molekülen. (Unter $\approx 100K$ „eingefroren“)

c) *etlichen* Schwingungsenergie bei mehratomigen Molekülen. (Unter $\approx 1000K$ „eingefroren“)

Die Anzahl der Energiesummanden in U heißt $f = \text{„Freiheitsgrade der Bewegung“}$. Wegen der permanenten Stöße der Teilchen verteilt sich die innere Energie U auf *alle* f Freiheitsgrade *gleichmäßig* (*0-ter Hauptsatz*), weshalb jeder Freiheitsgrade den Energieanteil U / f erhält. Experimentell kann man das Ausgleichsverhalten der Teilchenbewegung nicht beobachten. Man beobachtet stattdessen den *Temperaturausgleich*: Stehen zwei Körper im *Wärme*kontakt, so gleichen sich die Temperaturen auch dann an, wenn die Körper aus unterschiedlichen Materialien bestehen und somit unterschiedlich viele Freiheitsgrade f besitzen. Daraus schließt man, dass die theoretische Größe U / f und die experimentelle Größe T sich entsprechen müssen. Ansatz: $T \sim U / f$. Der Proportionalitätsfaktor muss die willkürlichen Vorgaben von $^\circ C$ bzw. K an *Joule* anpassen. Das geschieht durch die *Boltzmannkonstante* $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$. Aus historischen Gründen lautet der Proportionalitätsfaktor $2 / k$.

Daher gilt im Mittel für ein einzelnes Teilchen des idealen Gases $T = \frac{2}{k} \cdot \frac{U}{f}$. Umstellung ergibt

$U = \frac{f}{2} k \cdot T$. Eine Stoffmenge von n mol besitzt $N = n \cdot N_A$ Teilchen ($N_A = \text{Avogadrozahl}$) und damit die innere Energie $U = n \cdot N_A \cdot (f/2) k T$. Das Produkt $N_A \cdot k$ fasst man zu R (= *universelle Gaskonstante*) zusammen: $R = N_A \cdot k = 8,315 \text{ J / mol} \cdot K$. Damit gilt

$U = n \cdot \frac{f}{2} R T$ und $\Delta U = n \cdot \frac{f}{2} R \Delta T$

Damit ist der *Temperaturbegriff* auf die *innere Energie* zurückgeführt, V spielt keine Rolle!

Sonderfälle: Einatomiges Gas $U = n \cdot (3/2) RT$; zweiatom. Gas (unter $\approx 1000 K$): $U = n \cdot (5/2) RT$.

4. Die universelle Gasgleichung

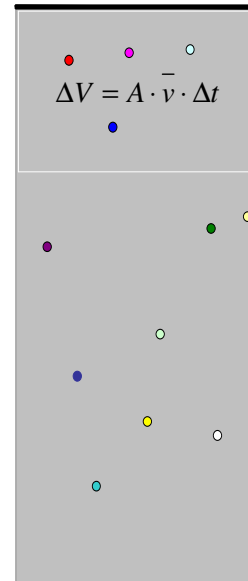
Zwischen den Beschreibungsgrößen p, V, T und n besteht eine Beziehung. Ein *Sechstel* aller im Volumen $\Delta V = A \cdot \bar{v} \cdot \Delta t$ befindlicher Teilchen trommelt während der Zeit Δt auf die Fläche A des Kolbens und überträgt jeweils den Impuls $2 \cdot m \cdot \bar{v}$. Aus $\Delta N / N = \Delta V / V$ folgt, dass sich in ΔV die Anzahl $\Delta N = \Delta V \cdot N / V = A \cdot \bar{v} \cdot \Delta t \cdot N / V$ von Teilchen befindet.

$$\text{Druck} = p = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{übertragener Impuls}}{\text{Fläche} \times \text{Zeit}} = \frac{1/6 \cdot \Delta N \cdot 2 \cdot m \cdot \bar{v}}{A \cdot \Delta t} = \frac{A \cdot \bar{v} \cdot \Delta t \cdot N \cdot 2 \cdot m \cdot \bar{v}}{6 \cdot A \cdot \Delta t \cdot V} = \frac{2N}{V} \cdot \frac{E_{kin,Trans}}{3}$$

Wegen $\frac{E_{kin,Trans}}{3} = \frac{U}{f} = \frac{1}{2} kT$ folgt $p = \frac{2N}{V} \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{n \cdot N_A \cdot kT}{V} = \frac{nR \cdot T}{V}$

bzw. $pV = nRT$. Diese experimentell gefundene Gleichung lässt sich also aus der Atomvorstellung herleiten. Sie gilt deshalb als historisch *erster* Beleg für die Existenz von Atomen, die man ja bis heute nicht „sehen“ kann. Wichtig ist, dass der Druck nicht proportional zur Teilchengeschwindigkeit,

sondern zu deren Quadrat ist. Andernfalls würde $p \sim \sqrt{T}$ und nicht $p \sim T$ gelten. Dies folgt daraus, dass 1) der übertragene Impuls $\sim v$ und 2) die Anzahl der auftreffenden Teilchen $\sim v$ ist, also $p \sim v^2 \sim T$. *Bedeutung:* Egal, ob man Wärme, Arbeit oder Gas zu- oder abführt oder dies unterlässt, die Größen p, V, n oder T stellen sich bei *jeder* denkbaren Zustandsänderung nach kürzester Ausgleichzeit stets so ein, dass der Bruch pV/nT die Konstante R ergibt.



5. Erster Hauptsatz (Energieerhaltungssatz) $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$

Bei konstanter chemischer und mengenmäßiger Zusammensetzung kann die Änderung der inneren Energie U *genau* auf *zwei* Arten erfolgen:

1) durch zugeführte Wärme ΔQ .

2) durch zugeführte Arbeit ΔW .

Dem System zugeführte Größen werden positiv, vom System abgeführte negativ gezählt

6. Druckarbeit Drückt man den Kolben in den Zylinder, so wird gegen den Gasdruck p Arbeit erbracht. $\Delta W = \text{Kraft} \times \text{Weg} = F \cdot (-\Delta x) = -p A \cdot \Delta x = -p \cdot (A \Delta x) = -p \cdot \Delta V$. ($\Delta W > 0$ entspricht $\Delta V < 0$) \Rightarrow

$\Delta W = -p \cdot \Delta V$ für kleine ΔV bzw. allg. $\Delta W = -\int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$. Wegen $\Delta U = n \cdot (f/2) R \Delta T$ geht der

1. Hauptsatz für kleine Änderungen oder konstantes p in $n \cdot (f/2) R \Delta T = \Delta Q - p \cdot \Delta V$ über.

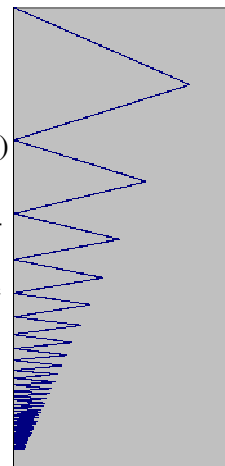
7. Zustandsänderungen mit $n = const$

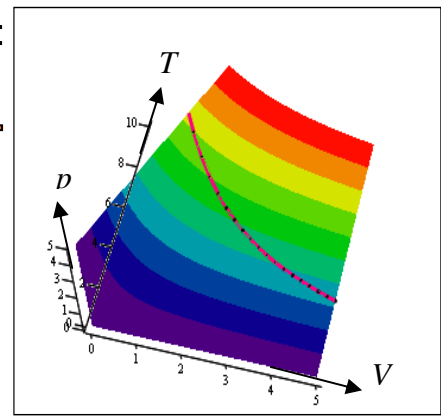
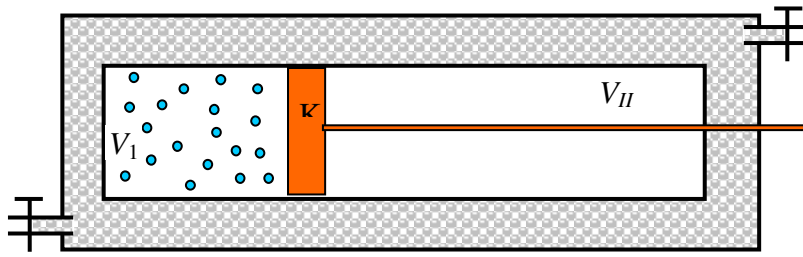
a) Adiabatische Kompression und adiabatische Expansion (wärmeisoliertes Gas)

Die adiabatische Zustandsänderung ist der *Primärprozess*, denn er läuft ohne Wärmesteuerung von außen ab. Bei der adiabatischen *Kompression* wird die komplette Kompressionsarbeit wegen der Wärmeisolierung als innere Energie vom Gas gespeichert. Das entspricht dem 1. Hauptsatz, welcher für $\Delta Q = 0$ (Wärmeisolierung)

$\Delta U = \Delta W$ fordert. Bei der adiabatischen *Expansion* wird die gespeicherte innere Energie wieder als Arbeit nach außen abgegeben. Da U der Temperatur T proportional ist, erwärmt sich das Gas bei der adiabatischen Kompression, bei der adiabatischen Expansion kühlt es ab. Die Umwandlung der mechanischen Arbeit in Wärme erfolgt durch den „*Tennisschlägereffekt*“: Bei jedem Stoß des Gasteilchens an den entgegenkommenden Kolben erhöht sich dessen Geschwindigkeit um $2 \cdot v_{\text{Kolben}}$.

Viele Vorgänge laufen so schnell ab oder die Systeme sind so groß, dass für einen Wärmeaustausch über die Außenflächen keine Gelegenheit vorhanden ist. Auch ohne isolierende Außenflächen liegt dann eine adiabatische Zustandsänderung vor.





Aus $\Delta U = \Delta W$ folgt $n \cdot \frac{f}{2} R \cdot \Delta T = -p \cdot \Delta V = -\frac{nRT}{V} \cdot \Delta V$ bzw. $\frac{f}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T} = -\frac{\Delta V}{V}$. Ersetzt man die Differenzen Δ durch die Differenziale d und integriert, so ergibt sich: $\frac{f}{2} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$ bzw. $-\frac{f}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_2}{V_1}$; T_1 und V_1 sind die Anfangswerte der Zustandsänderung. Wegen $\frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1}$ folgt $\frac{V}{V_0} = \left(\frac{pV}{p_0 V_0} \right)^{-\frac{f}{2}} = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-\frac{f}{2}} \cdot \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{f}{2}}$

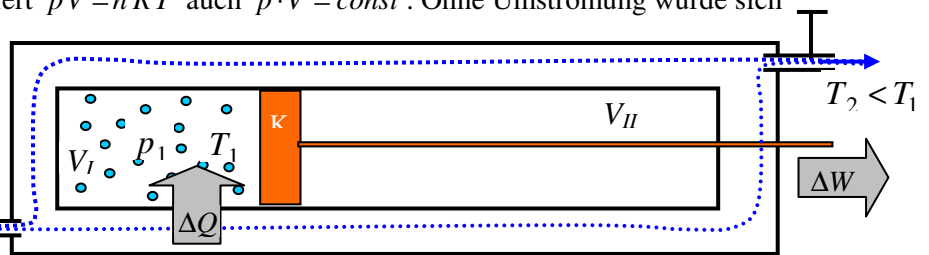
bzw. $\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2+f}{2}} = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-\frac{f}{2}}$ bzw. $\frac{p}{p_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2+f}{f}}$. Mit $\frac{2+f}{f} = \kappa$ ergeben sich das adiabatische Druck- und Temperaturoesetz $\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-\kappa}$ und $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\kappa}$. Für einatomige Gase gilt $\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-1.6}$.

Bemerkung: Bei der adiabatischen Expansion nimmt der Druck wegen der gleichzeitigen Abkühlung sogar überantiproportional mit dem Volumen ab.

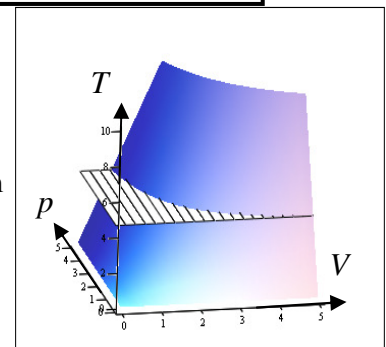
b) Isotherme Zustandsänderung (Boyle-Mariottesches Gesetz) $T = const$

Versuch: Isotherme Expansion. Wie bei dem Versuch von Gay Lussac ist ein Gesamtvolumen in die Teilvolumina V_I und V_{II} geteilt. Die Trennung erfolgt nun aber durch einen beweglichen Kolben, der unter dem Druck p_1 des Gases mit der Temperatur T_1 zurückweicht. Der Zylinder wird durch Umströmung z.B. mit Wasser durchgehend auf der Anfangstemperatur T_1 gehalten, die Wärmeisolierung wird also entfernt, sodass die Teilchen jetzt auch Energie mit der Wand austauschen.

Messergebnis: Der Gasdruck p nimmt bei der Expansion ab. Druck und Volumen sind antiproportional zueinander. $p \sim 1/V$ bzw. $p \cdot V = const$. Die Nebenbedingung des universellen Gasgesetzes ist erfüllt, denn für $T = const$ liefert $pV = nRT$ auch $p \cdot V = const$. Ohne Umströmung würde sich das Gas bei der Expansion abkühlen. (Tennischläger-effekt). Das erkennt man am kälteren Austrittswasser. Das Wasser überträgt während des Vorganges T_1 also eine Wärme-



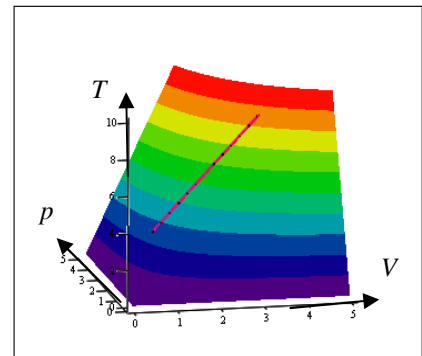
menge ΔQ auf das Gas. Vergleicht man diese mit der Arbeit ΔW , welche die Kolbenstange nach außen abgibt, so zeigt sich Übereinstimmung. D.h.: Während der isothermen Expansion wird die zugeführte Wärmemenge zu 100% in mechanische Arbeit verwandelt: die $\Delta W = -\Delta Q$. „Isotherm“ ist ein Sekundärprozess, weil die Isolierung entfernt wird, um die natürliche Abkühlung von außen (künstlich) durch einen Energiedurchfluss zu unterbinden. Wegen $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = n \cdot (f/2) \cdot R \Delta T = 0$ wirkt das Gas hier wie ein „Energie-Katalysator“, der Arbeit in Wärme (oder umgekehrt) umwandelt, selbst aber energetisch unbeteiligt bleibt.



c) Isochore Zustandsänderung (Amontonsches Gesetz) $V = \text{const}$ Messergebnis: $p \sim T$, steht mit $pV = nRT$ in Einklang, wenn man dort V festhält.

d) Isobare Zustandsänderung (Gay-Lussac'sches Gesetz) $p = p_0 = \text{const}$ Messergebnis: $V \sim T$

Bei der *isobaren* Erwärmung ($\Delta Q > 0, \Delta p = 0$) kann der Kolben nicht stehen bleiben, denn sonst würde sich der Druck erhöhen. Deshalb wird ein Teil von ΔQ für das Herausschieben des Kolbens abgezweigt, während der Rest die innere Energie U und damit T so erhöhen muss, dass ausreichend schnelle Teilchen im größeren Volumen die richtige Anknopffzahl und damit den richtigen Druckwert $p = p_0$ abliefern. Die Temperaturerhöhung pro zugeführter Wärmemenge fällt hier also *geringer* aus als im isochoren Fall, weil ΔQ ja nur zum Teil für ΔU und zum anderen Teil für ΔW zur Verfügung steht. Vorzeichen: $\Delta Q > 0, \Delta U > 0, \Delta W = -p \cdot \Delta V < 0$. Es gilt $\Delta Q = \Delta U - \Delta W = \Delta U - (-p \Delta V) =$

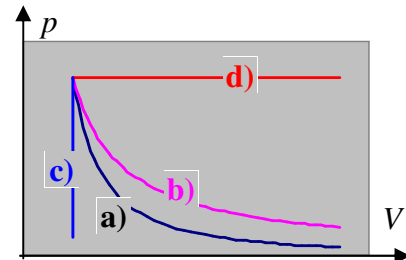


Isobar, ©

$$= n \cdot \frac{f}{2} R \cdot \Delta T + nR \cdot \Delta T = n \cdot \frac{f+2}{2} R \cdot \Delta T. \quad \text{Experimentell: Best des absoluten Nullpunktes. (SchExp)}$$

e) Graphische Darstellung der Zustandsänderungen

Bei konstanter Stoffmenge n besagt die universelle Gasgleichung, dass nur zwei der drei Größen p, V und T unabhängig voneinander sind. Jeder Zustandsänderung entspricht daher ein Pfad auf der durch $pV = nRT$ gegebenen Fläche im dreidimensionalen V, p, T -Raum. Auf die V - p -Ebene projiziert beschreibt bereits der Graph im V - p -Diagramm das thermodynamische Geschehen *vollständig*, weil T berechnet werden kann.



a) Adiabate b) Isotherme = Hyperbel c) Isochore = Senkrechte d) Isobare = Waagerechte

f) Für eine beliebige irreversible Zustandsänderung stellt man den 1. Hauptsatz wie in 7d) nach ΔQ um, verwandelt die Differenzen in Differentiale, formt um und integriert: $dQ = dU - dW =$

$$= \frac{f}{2} d(nRT) + p dV = \frac{f}{2} d(p \cdot V) + p dV = \frac{f}{2} (p dV + V dp) + p dV = \frac{f}{2} V dp + \left(\frac{f}{2} + 1\right) p dV$$

Fälle: *Isobar*: $dp = 0 \Rightarrow dQ = \left(\frac{f}{2} + 1\right) p dV$; *Isochor*: $dV = 0 \Rightarrow dQ = \frac{f}{2} V dp$; Allgemein: $p = p(V)$

$$\Rightarrow \frac{dQ}{dV} = \frac{f}{2} V \cdot \frac{dp(V)}{dV} + \left(\frac{f}{2} + 1\right) p(V) \Rightarrow \Delta Q = \int_{V_1}^{V_2} \left\{ \frac{f}{2} V \cdot \frac{dp(V)}{dV} + \left(\frac{f}{2} + 1\right) p(V) \right\} dV$$

g) Zusammenfassung: Zustandsänderungen

Änderungen	Zustandsgrößen			Energiegrößen		
	V	p	T	ΔU	ΔQ	ΔW
Adiabatisch	variabel	$p(V) = p_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\kappa}$	$T(V) = T_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-\kappa}$	$= \frac{nR f \Delta T}{2}$	$\Delta Q = 0$	$= \Delta U$
Isotherm	variabel	$p(V) = \frac{nRT_0}{V}$	$T_0, \Delta T = 0$	$\Delta U = 0$	$= -\Delta W$	$= nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_2}$
Isochor	$V_0; \Delta V = 0$	$p(T) = \frac{nR}{V_0} T$	variabel	$= \frac{nR f \Delta T}{2}$	$= \Delta U$	$\Delta W = 0$
Isobar	$V(T) = \frac{nR}{p_0} T$	$p_0; \Delta p = 0$	variabel	$= \frac{f p_0 \Delta V}{2}$	$= \Delta U$ $-\Delta W$	$= -p_0 \Delta V$
$U = n \cdot \frac{f}{2} R \cdot T$						

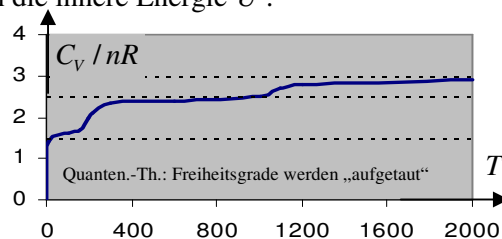
8. Wärmekapazität: Wie erhöht sich die Temperatur durch eine von außen zugeführte Wärmemenge?
Wir erinnern uns, dass z.B. Metalle eine kleine und Schamottsteine eine große spezifische Wärmekapazität besitzen. Pro Grad Temperaturerhöhung speichern Metalle wenig und Schamottsteine viel Wärme. Die Wärmekapazität ist daher definiert als das Verhältnis $C = \Delta Q / \Delta T$. Die Überlegung muss aber davon ausgehen, dass ΔQ die *Ursache* und ΔT die *Wirkung* ist. Demzufolge betrachtet man logischerweise ΔT als Funktion von ΔQ und daher den Quotienten $\Delta T / \Delta Q$. Die Wärmekapazität ist dann der Kehrwert hiervon. Wärmezufuhr und Temperaturerhöhung können unter unterschiedlichen Bedingungen erfolgen. Entsprechend gibt es verschiedene C -Werte. Ausgangspunkt ist stets der 1. Hauptsatz. Die Form $\Delta Q = \Delta U - \Delta W$ zeigt, wohin die Wärme wandert.

a) Bei der *isochoren* Erwärmung ($\Delta V = 0$) erhöht sich der Druck, aber es wird keine Expansionsarbeit geleistet ($\Delta W = -p \cdot \Delta V = 0$). Also fließt ΔQ ausschließlich in die innere Energie U .

Daher gilt $\Delta Q = \Delta U = n \cdot \frac{f}{2} R \cdot \Delta T$. Die Wärmekapazität

$$C_V = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = n \cdot \frac{f}{2} R \text{ ist hier also proportional zu } f. \text{ Werden die}$$

Freiheitsgrade „aufgetaut“, so steigt C_V entsprechend.



b) Bei der *isobaren* Erwärmung gilt $\Delta Q = n \cdot \frac{f+2}{2} R \cdot \Delta T$ und damit $C_p = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = n \cdot \frac{f+2}{2} R = n \cdot \frac{f}{2} R + n \cdot R$.

Die Wärmekapazität ist hier also um $n \cdot R$ größer als im isochoren Fall, weil ein Teil von ΔQ abge-

zweigt wird. Im Verhältnis der Werte beträgt $\frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f} = \kappa$ findet man den Adiabatenexponenten.

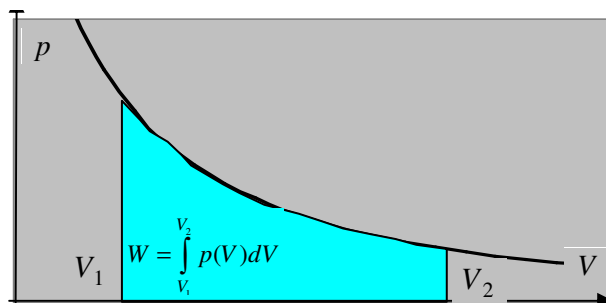
c) Die *isotherme* Wärmezufuhr ΔQ wird als Expansionsarbeit durchgeleitet. Eine Temperaturerhöhung findet nicht statt. D.h. $\Delta T / \Delta Q = 0$.

d) Weil bei der *adiabatischen* Zustandsänderung keine Wärme zu- oder abgeführt wird ($\Delta Q = 0$), gilt hier $C_{ad} = \Delta Q / \Delta T = 0$.

9. Berechnung der Kompressions- bzw. Expansionsarbeit von Tabelle 7f

Für die isobare, isotherme und adiabatische Kompression bzw. Expansion entspricht der Wert der aufgewandten bzw. gewonnenen Arbeit dem Flächeninhalt unter der Druckkurve $p = p(V)$.

Graphische Darstellung der umgesetzten Arbeit als Flächeninhalt



a) Isochor: $\Delta W = 0$. Hier ändert sich *aber* ΔU : $\Delta U = \Delta Q = n \cdot (f/2) \cdot R \cdot \Delta T$

b) Isobar: $\Delta p = 0 \Rightarrow p = p_0 = const \Rightarrow \Delta W = p_0 \cdot (V_2 - V_1) = nR \cdot (T_2 - T_1)$

c) Isotherm: $\Delta W = -nR \cdot T \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nR \cdot T (\ln V_1 - \ln V_2) = nR \cdot T \ln \frac{V_1}{V_2}$

d) Adiabatisch: Mit $\Delta W = \Delta U$ und $U = n \cdot \frac{f}{2} \cdot R T$ erhält man: $\Delta W = \Delta U = n \cdot \frac{f}{2} \cdot R \cdot \Delta T$

10. Kreisprozesse, Wärmekraftmaschinen

Wärmekraftmaschinen durchlaufen eine zyklische Zustandsänderung, welche sich im V - p -Diagramm als geschlossene Linie darstellt. Der Zyklus einer idealen Maschine besteht aus vier getrennten Takten.

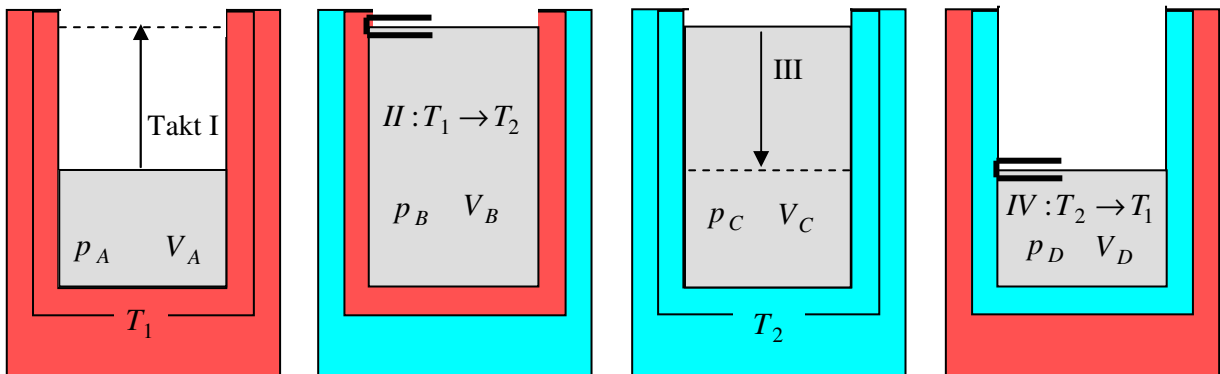
Wärme­kraft­ma­schinen	Takt I	Takt II	Takt III	Takt IV
	<i>Expansion</i>	<i>Übergang</i>	<i>Kompression</i>	<i>Übergang</i>
Stirling (Heißluftmotor)	isotherm	isochor	isotherm	Isochor
Carnot (Dampfmaschine)	isotherm	adiabatisch	isotherm	adiabatisch
Otto*	adiabatisch	isochor(Aufpuff)	adiabatisch	isochor(Zündung)
Diesel*	adiabatisch	isochor(Aufpuff)	adiabatisch	isobar(Zündung)

* Der zusätzliche Ansaugtakt beim Otto bzw. Diesel ist hier weggelassen.

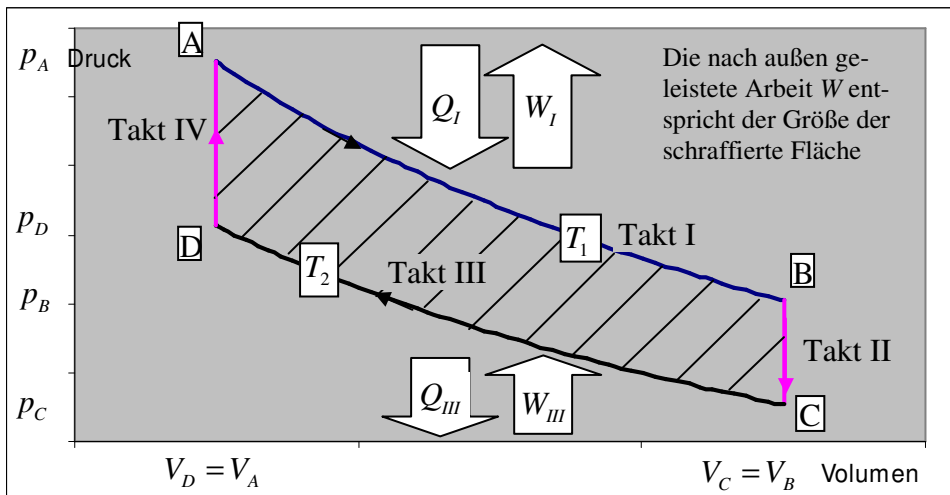
Man kann die vier Takte mit dem Zusammendrücken und dem Entspannen einer Spiralfeder vergleichen: Wir beginnen mit Takt III. Hier drückt man die Spiralfeder zusammen, um sie in Takt I wieder zurückkommen zu lassen. Dabei gewinnt man natürlich insgesamt keine Energie. Das geschieht erst, wenn man die Feder nach dem Zusammendrücken blitzartig *härten* könnte, sodass sie mit höherer Federkonstante zurück schnell. Könnte man die Feder nach der Expansion wieder auf „weich“ umschalten, so würde die anschließende Kompression mit vergleichsweise geringem Arbeitsaufwand erfolgen. Insgesamt hätte man dann einen Energiegewinn. Die Takte IV bzw. II entsprechen dem Umschalten auf „hart“ bzw. „weich“. Bei der Wärme­kraft­ma­schine erfolgt das „Umschalten“ durch Erhitzung, Verbrennung oder adiabatische Kompression bzw. Kühlung, Auspuff oder adiabatische Expansion.

a) Der Stirling'sche Kreisprozess, Heißluftmotor (isotherm , isochor)

Takt I ist eine isotherme Expansion (Kap. 5), bei der Wärme zu 100% in Arbeit umgewandelt wird. Das Gas fungiert hier quasi als „Energiekatalysator“; es verwandelt Wärme in Arbeit, ohne energetisch selbst davon betroffen zu sein ($\Delta U = 0$). Takt III ist eine isotherme Kompression, bei der umgekehrt Arbeit zu 100% in Wärme rückverwandelt wird. In Takt II kühlt man auf $T_2 < T_1$ ab, so dass die anschließende isotherme Kompression des Taktes III weniger Arbeit erfordert, als der Takt I zuvor geliefert hat. In Takt IV erhitzt man auf $T_1 > T_2$, damit die Expansion Schwung bekommt.



Stirlingscher Kreisprozess: Die vier Skizzen zeigen Zylinder und Kolben an den vier Übergangspunkten A, B, C und D. Die vier Takte I, II, III, IV sind durch Pfeile angedeutet. Diese zeigen die Veränderung während der Takte. Die Klammern symbolisieren das konstante Volumen während der Takte II und IV.



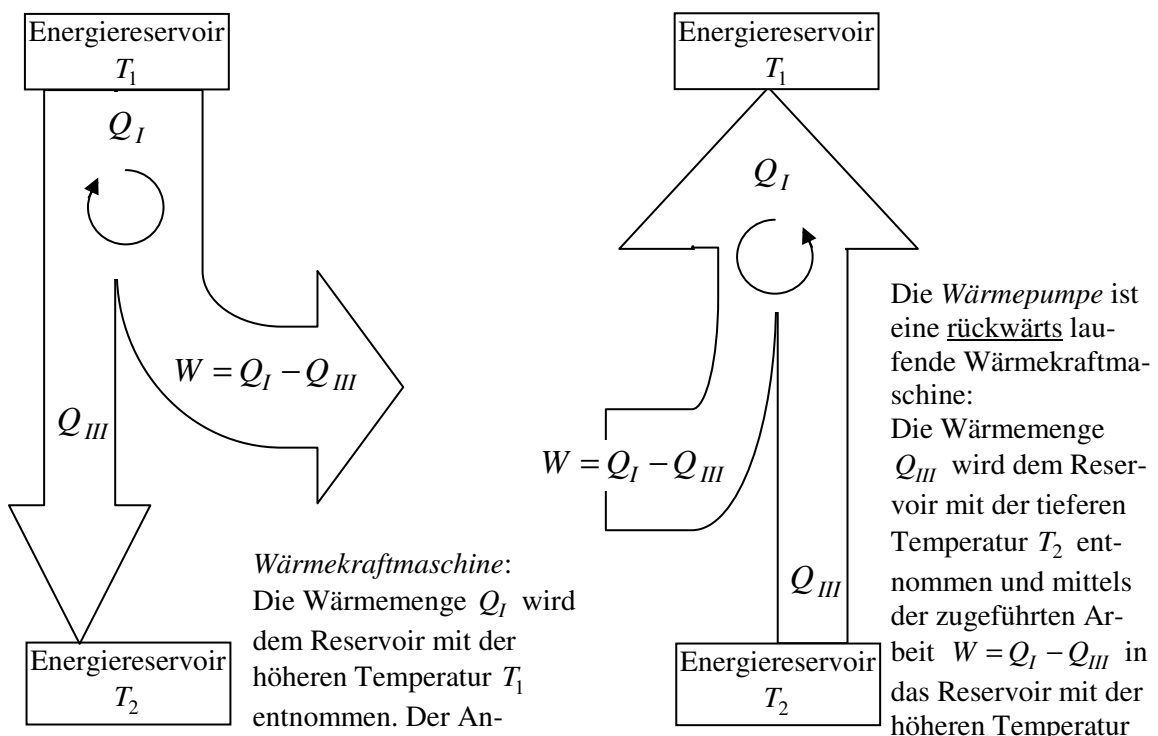
Die Takte II und IV dienen dem Schließen des Kreisprozesses, sie sind zusammen energetisch neutral.

Die bei der Kompression entstehende (adiabatische) Wärme (Tennisschlägereffekt) wird als Q_{III} nach außen abgegeben, damit Takt III

- Takt I: $A \rightarrow B$: *isotherm*
 Fktgl. des Graphen: $p(V) = nRT_1 / V$ $\Delta U = 0$
 $Q_I = nRT_1 \cdot \ln(V_B / V_A) > 0$; $W_I = -Q_I < 0$
- Takt II: $B \rightarrow C$: *isochor*
 Fktgl. des Graphen: $V = V_B = \text{const}$ $\Delta W = 0$
 $Q_{II} = \Delta U = n \cdot f / 2 \cdot R(T_2 - T_1) < 0$
- Takt III: $C \rightarrow D$: *isotherm*
 Fktgl. des Graphen: $p(V) = nRT_2 / V$ $\Delta U = 0$
 $Q_{III} = nRT_2 \cdot \ln(V_A / V_B) < 0$; $W_{III} = -Q_{III} > 0$
- Takt IV: $D \rightarrow A$: *isochor*
 Fktgl. des Graphen: $V = V_2 = \text{const}$ $\Delta W = 0$
 $Q_{IV} = \Delta U = n \cdot f / 2 \cdot R(T_1 - T_2) > 0$

Wirkungsgrad $\eta = \frac{W}{Q_I + Q_{IV} + Q_{II}} = \frac{nR \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln(V_B / V_A)}{nRT_1 \cdot \ln(V_B / V_A)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

Da die Takte *II* und *IV* für die Energiebilanz nichts bringen, ist die bei einem Zyklus nach außen abgegebene Arbeit gleich der Differenz der Wärmemengen $Q_I - Q_{III}$. Einen Überblick des gesamten energetischen Umsatzes veranschaulicht das Energieflussdiagramm.

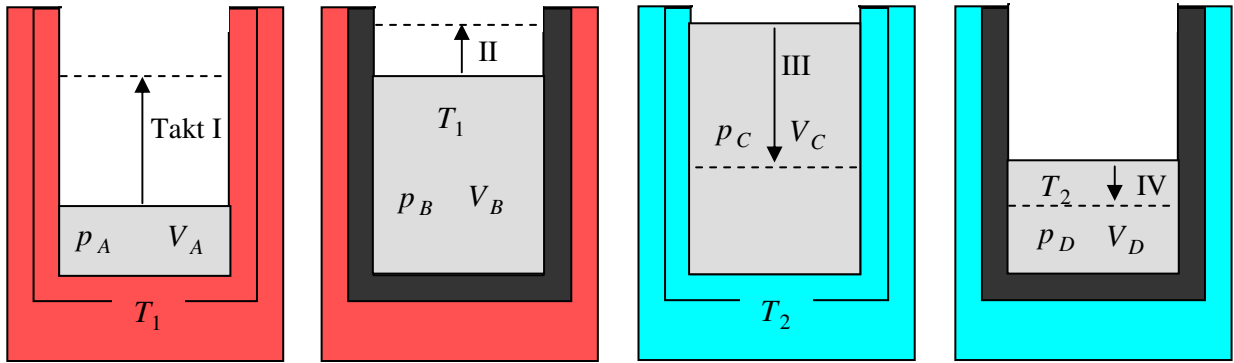


wird auf das Reservoir mit der tieferen Temperatur T_2 übertragen und nur die Differenz $W = Q_I - Q_{III}$ als Arbeit nach außen abgegeben. Der Wirkungsgrad ist deshalb stets kleiner als 1, denn es gilt $W < Q_I$

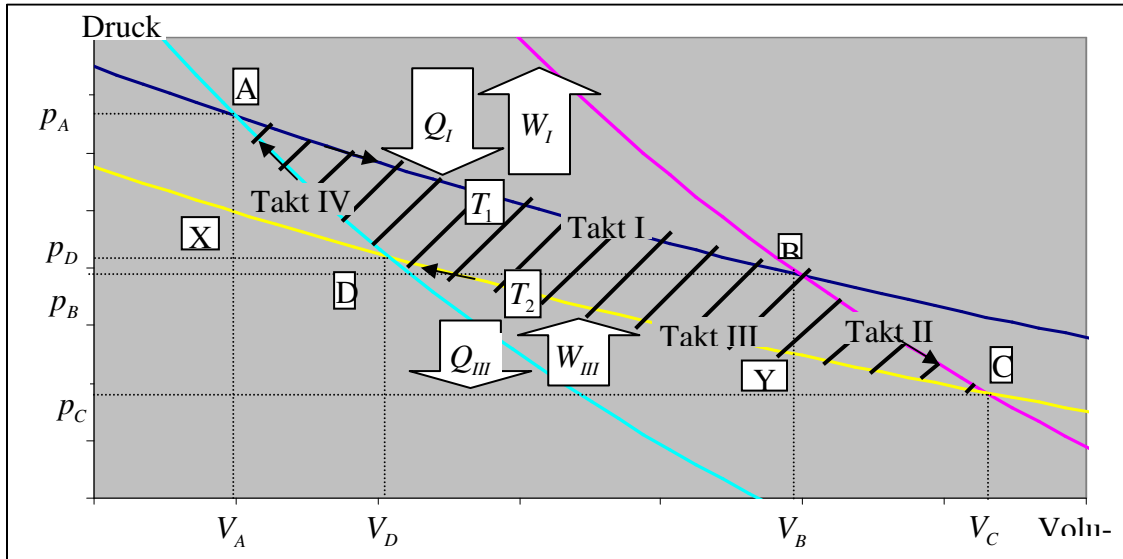
Details zum Stirling'sche Heißluftmotor: Siehe Metzler S. 161.

b) Der *Carnot'sche* Kreisprozess, Dampfmaschine (isotherm; adiabatisch)

Die meisten Maschinen arbeiten mit Adiabaten, so auch die Dampfmaschine, deren Kreisprozess als erster von Carnot erforscht. Bei ihm sind die Arbeitstakte isotherm, die Zwischentakte hingegen adiabatisch, weshalb diese für sich energetisch neutral sind. ($\Delta Q = 0$). Durch längere Rechnungen kann man zeigen, dass beide Maschinen den gleichen Wirkungsgrad besitzen. Er hängt auch hier wieder ausschließlich von den beiden Temperaturen ab, zwischen denen die Maschine arbeitet.



Carnotscher Kreisprozess: Vier Übergangspunkte A, B, C, D und vier Takte I, II, III, IV



Takt I: $A \rightarrow B$: isotherm ; Fktgl. des Graphen: $p(V) = nRT_1 / V$; $\Delta U = 0$:
 $Q_I = nRT_1 \cdot \ln(V_B / V_A) > 0$; $W_I = -Q_I < 0$

Takt II: $B \rightarrow C$: adiabatisch $\Delta Q = 0 \Rightarrow Q_{II} = 0$; Fktgl. des Graphen: $p(V) = \frac{nRT_1}{V_B^{1-\kappa}} \cdot \frac{1}{V^\kappa}$

Takt III: $C \rightarrow D$: isotherm ; Fktgl. des Graphen: $p(V) = nRT_2 / V$; $\Delta U = 0$
 $Q_{III} = nRT_2 \cdot \ln(V_D / V_C) = nRT_2 \cdot \ln(V_A / V_B) > 0$; s.u. $\Rightarrow W_{III} = -Q_{III} < 0$

Takt IV: $D \rightarrow A$: adiabatisch $\Delta Q = 0 \Rightarrow Q_{IV} = 0$; Fktgl. des Graphen: $p(V) = \frac{nRT_1}{V_A^{1-\kappa}} \cdot \frac{1}{V^\kappa}$

Die während eines Umlaufes nach außen abgegebene Arbeit W entspricht der schraffierte Fläche. Sie ist aber auch gleich der Differenz der Flächen unter Takt I und Takt III, also

$W = \text{Fläche}(V_A, A, B, V_B) - \text{Fläche}(V_D, D, C, V_C)$, denn in Takt I wird die Arbeit W_I nach außen abgegeben und in Takt III wird W_{III} zurückgewonnen. Aus obiger Rechnung sieht man, dass W_{II} und W_{IV} entgegengesetzt gleich groß sind. Da der Zylinder während dieser Takte isoliert ist, wird die ab- und zugeführte Energie nur zwischenzeitlich in der Schwungmasse gespeichert. Durch ein paar Rechnungen kann man zeigen, dass $\text{Fläche}(V_B, Y, C, V_C) = \text{Fläche}(V_A, X, D, V_D)$ gilt. Deshalb

folgt wie bei Stirling $W = nRT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV - nRT_2 \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = nR \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$.

Somit folgt für den Wirkungsgrad $\eta = \frac{W}{Q_I} = \frac{nR \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln(V_B / V_A)}{nRT_1 \cdot \ln(V_B / V_A)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

Der ideale Stirlingmotor, wie auch die ideale Carnotmaschine, besitzen den höchstmögliche Wirkungsgrad, den eine periodische Wärmekraftmaschine überhaupt haben kann.

Laufen die Maschinen rückwärts, so werden sie zu *Wärmepumpen*, bzw. *Kühlmaschinen*.

Wenn Rückwärtslauf möglich ist, heißen die zugehörigen Prozesse *reversibel*.

11. Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre

Da bei einem Kreisprozess nach jeder Expansion wieder eine Kompression folgen *muss*, wird nur ein Teil der zugeführten Wärme in mechanische Arbeit verwandelt. Der Rest wird zu „Abwärme“. (Siehe Kühler beim Verbrennungsmotor, Kühlturm beim Kraftwerk, usw.). Stets gilt $\eta < 1$.

Die *ungeordnete* Bewegung der Teilchen kann *grundsätzlich höchstens* mit dem Wirkungsgrad $\eta = (T_1 - T_2) / T_1$ zu einer *geordneter* Kolbenbewegung werden. Niemals wird man einen Stein, unter Abkühlung, plötzlich empor fliegen sehen. Die Wärmekraftmaschine bewirkt dieses „Wunder“ immerhin mit dem Wirkungsgrad η : Die Motorwinde zieht, unter Abkühlung der beiden Reservoire zusammen, den Stein empor. (Siehe Metzler S.162)

In komplexen Systemen der organischen Chemie beobachtet man häufig Strukturbildungen (chemische Uhren, usw.). Die Voraussetzung dafür, dass aus *Chaos Ordnung* wird, ist stets, dass sich ein zyklischer Prozess zwischen Wärmereservoirs unterschiedlicher Temperatur herausbildet, welcher letztlich die Temperaturdifferenz „verbraucht“. In biologischen Systemen kommt noch ein Materiedurchfluss hinzu.

12. Entropie

Der Wirkungsgrad berechnet sich nach $\eta = W / Q_I = (Q_I + Q_{III}) / Q_I$. Das Ergebnis war für beide Kreisprozesse $\eta = (T_1 - T_2) / T_1$. Setzt man gleich, so erhält man nach Zerlegung der Brüche

$$1 + \frac{Q_{III}}{Q_I} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{und nach Umformung} \quad \frac{Q_I}{T_1} + \frac{Q_{III}}{T_2} = 0.$$

Die Quotienten nennt man *Entropie S*. Es gilt also $S_I + S_{III} = 0$.

Was ergibt sich für die entsprechenden Entropieanteile beim Stirlingmotor für Takt II und IV?

Hier ändert die zugeführte Wärme die Temperatur kontinuierlich, sodass man nicht einfach

$S_{II} = Q_{II} / T$ schreiben kann. Es muss integriert werden. Für die Differentiale gilt aber

$dQ = dU = n \cdot f / 2 \cdot R \cdot dT$. Für Takt II bzw. IV ergibt sich damit:

$$S_{II} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = n \cdot f / 2 \cdot R \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n \cdot f / 2 \cdot R \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad \text{bzw.} \quad S_{IV} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{dQ}{T} = n \cdot f / 2 \cdot R \cdot \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right).$$

Diese beiden Terme sind aber entgegengesetzt gleich groß, so dass ihre Summe null ist.

Damit ergibt sich für den gesamten Kreisprozess $S_I + S_{II} + S_{III} + S_{IV} = 0$. Beim Carnotprozess ist die Entropiesumme ebenfalls null, weil für Takt II und IV ohnehin $\Delta Q_{II} = \Delta Q_{IV} = 0$ gilt.

Ein Kreisprozess mit der Eigenschaft $\Delta S = \oint 1/T dQ = 0$ heißt *reversibel*. Das gilt für Systeme, die bei ihren Änderungen im thermodynamischen Gleichgewicht verbleiben, sie können auch rückwärts ablaufen. Ist das innere Gleichgewicht nicht gegeben, so liegt *Irreversibilität* vor und es gilt $\Delta S > 0$.

Erkenntnis:

- Durchläuft man einen reversiblen *Kreisprozess* und addiert auf der Wegstrecke die jeweiligen Wärmemengen Q_i , so erhält man die verrichtete Arbeit: $Q_I + Q_{II} + Q_{III} + Q_{IV} = W$.
- Addiert man hingegen die ΔS -Werte, so ergibt sich *null*. Damit hat man die Entropie als neue *Zustandsgröße* entdeckt. Jedem Punkt im V, p, T -Raum kann somit ein S -Wert zugeordnet werden. Da nur zwei der nun vier Größen unabhängig sind, transformiert man in der theoretischen Thermodynamik mit großem Nutzen für weitere Einsichten je nach Bedarf in die die V, S -, p, S - oder T, S -Darstellung.

Den jeweiligen S -Wert erhält man z.B., indem man von einem Referenzpunkt $P_0(V_0, p_0)$ längs *irgend-*

eines Weges zum Untersuchungspunkt $P(V | p)$ „hin integriert“:

$$S(V, p) = \int_{P_0}^{P(V, p)} \frac{1}{T} dQ$$

Wie in Kap 0) erläutert, bedeutet Entropie „Unordnung“. Noch heute wird an diesem, auch für die System- und Informationstheorie wichtigen Grundbegriff geforscht. Auch ist die Entropie z.B. eine entscheidende Größe bei der Hawking-Strahlung, die beim Verdampfen Schwarzer Löcher auftritt.

Anhang Berechnung der Entropiedifferenz ΔS für ein ideales Gas zwischen $P_0(V_0|p_0)$ und $P(V|p)$.
Für eine beliebige Zustandsänderung stellt man den 1. Hauptsatz wie in 7d) nach ΔQ um, verwandelt die

Differenzen in Differentiale, formt um und integriert: $dQ = dU - dW = \frac{f}{2} d(nRT) + p dV =$

$= \frac{f}{2} d(p \cdot V) + p dV = \frac{f}{2} (p dV + V dp) + p dV = \frac{f}{2} V dp + \left(\frac{f}{2} + 1\right) p dV$. Hieraus gewinnt man all-

gemein nach Division durch dV : $\Delta Q = \int_{V_1}^{V_2} \left\{ \frac{f}{2} V \cdot \frac{dp(V)}{dV} + \left(\frac{f}{2} + 1\right) p(V) \right\} dV$. Wir wollen die Formel je-

doch für die Entropie nutzen. $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{f}{2} \frac{V}{T} dp + \left(\frac{f}{2} + 1\right) \frac{p}{T} dV = \frac{f}{2} \frac{nR}{p} dp + \left(\frac{f}{2} + 1\right) \frac{nR}{V} dV =$

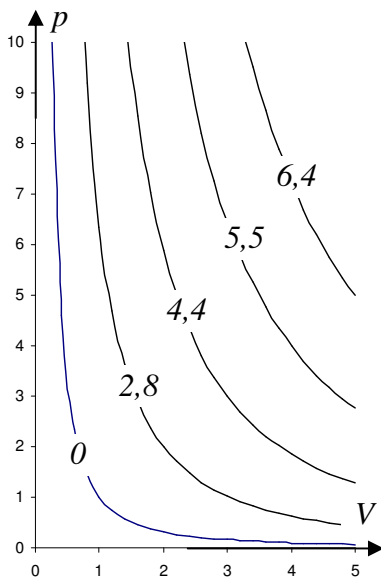
$= nR \left\{ \frac{f}{2} \frac{dp}{p} + \left(\frac{f}{2} + 1\right) \frac{dV}{V} \right\} = nR d \left\{ \frac{f}{2} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + \left(\frac{f}{2} + 1\right) \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} = nR d \left\{ \ln \left[\left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{f}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{f}{2} + 1} \right] \right\}$

Damit ergibt sich durch Integration die allgemeine Formel

$$\Delta S = \frac{p_0 V_0}{T_0} \ln \left[\left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{f}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{f}{2} + 1} \right]$$

Fälle:

a) *Adiatisch*: Aus $\frac{p}{p_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2+f}{f}}$ folgt $\Delta S_{ad} = nR \ln \left[\left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2+f}{f}} \right)^{\frac{f}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{f}{2} + 1} \right] = nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^0 = 0$



Druck in bar, Volumen in m^3 , Entropiedifferenz gegen $V_0 = 1 m^3$,

$p_0 = 1 \text{ bar}$ $T_0 = 100 \text{ K}$ in kJ/K

Die Adiabaten sind Linien *konstanter* Entropie.

Je weiter man vom Ursprung entfernt ist, desto größer wird die Entropie. Wie ist das zu erklären? Man kommt nur zu einer weiter außen liegenden Adiabaten, indem man z.B. das Volumen durch isotherme Expansion vergrößert. Dabei führt man aber Wärme zu und Arbeit ab, während $\Delta U = 0$ bleibt: Es wird also Energie durchgeleitet.

Merke:

Mit jedem Wärmefluß geht ein Entropiefluß einher. Auch wenn die innere Energie konstant bleibt. Die Entropie (Unordnung) steigt bei isothermer Expansion. Siehe b)

b) *Isotherm*: Aus $\frac{p}{p_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-1}$ folgt $\Delta S_{isoth} = nR \ln \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{f}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{f}{2} + 1} \right] = nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = \frac{p_0 V_0}{T_0} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$

c) *Isobar*: Aus $p = p_0$ folgt $\Delta S_{isob} = nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{f}{2} + 1} = \frac{p_0 V_0 (f + 2)}{2 T_0} \ln \frac{V}{V_0}$

d) *Isochor*: Aus $V = V_0$ folgt $\Delta S_{isoch} = \frac{nR f}{2} \ln \frac{p}{p_0} = \frac{p_0 V_0 f}{2 T_0} \ln \frac{p}{p_0}$