

## Kapitel 2

- Kapitel 2: 1. Hauptsatz der Thermodynamik
  - 2.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik
    - 2.1.1 Für geschlossene Systeme (Wärme und Arbeit)
    - 2.1.2 Für stationäre Fließprozesse (Enthalpie, technische Arbeit)
  - 2.2 Anwendungen des 1. Hauptsatzes
  - 2.3 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase
    - 2.3.1 Isobar
    - 2.3.2 Isochor
    - 2.3.3 Isotherm
    - 2.3.4 Reversibel adiabat
    - 2.3.5 Polytrop

## 2.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

- In der Mechanik wird der Energieerhaltungssatz eingeführt als  $E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \text{const.}$
- Der Energieerhaltungssatz ist ein **Axiom**, also eine nicht beweisbare Erfahrungstatsache
- Die Mechanik erfasst jedoch nicht das ganze thermodynamisch (und technisch) relevante Spektrum von Energieformen
  - Insbesondere die im Inneren von Materie gespeicherte Energie wird nicht berücksichtigt
  - Die Thermodynamik muss den Energieerhaltungssatz der Mechanik daher erweitern
- Für die Erweiterung des Energieerhaltungssatzes ist eine strenge Unterscheidung zwischen **Zustandsgrößen** und **Prozessgrößen** notwendig
  - Zustandsgrößen:  $E_{\text{kin}}, E_{\text{pot}}, U, p, V$
  - Prozessgrößen: Arbeit  $W$ , Wärme  $Q$
- Prozessgrößen beschreiben Energieformen, die im Verlauf eines Prozesses die Systemgrenze überschreiten
- Bei Prozessen in offenen Systemen ist auch der Massenstrom eine Prozessgröße

## 2.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik in Worten:

Einem System in Form von Wärme oder Arbeit  
zugeführte Energie findet sich im energetischen  
Zustand des Systems wieder – Energie kann  
weder erzeugt noch vernichtet werden

Julius Robert von Mayer  
(1842)



John Prescott Joule  
(1843)



Hermann von Helmholtz  
(1847)



## 2.1.1 Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme

- Beschreibung in Form von Prozess- und Zustandsgrößen für geschlossene Systeme ( $m = \text{const.}$ )

$$W_{12} + Q_{12} = (U_2 - U_1) + (E_{\text{kin},2} - E_{\text{kin},1}) + (E_{\text{pot},2} - E_{\text{pot},1})$$

$$W_{12} + Q_{12} = \Delta U_{12} + \Delta E_{\text{kin},12} + \Delta E_{\text{pot},12}$$

- Mit den bekannten Termen für die kinetische Energie und die potentielle Energie im Erdschwerefeld (prinzipiell können hier auch andere Felder eine Rolle spielen) folgt

$$W_{12} + Q_{12} = (U_2 - U_1) + \underbrace{\frac{m}{2} \cdot (c_2^2 - c_1^2) + mg(z_2 - z_1)}_{\text{mechanische Zustandsgrößen}}$$

### 1. Hauptsatz der Thermodynamik

- Sofern Reaktionen stattfinden muss auch die chemisch gebundene Energie berücksichtigt werden

## 2.1.1 Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme: Wärme und Arbeit

- 1. Hauptsatz der Thermodynamik

$$W_{12} + Q_{12} = (U_2 - U_1) + \underbrace{\frac{m}{2} \cdot (c_2^2 - c_1^2) + mg(z_2 - z_1)}_{\text{mechanische Zustandsgrößen}}$$

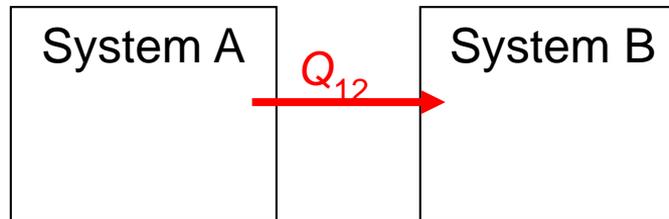
bzw. spezifisch  $w_{12} + q_{12} = (u_2 - u_1) + \frac{1}{2} \cdot (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1)$

- Die innere Energie  $U$  wurde (für ideale Gase) bereits diskutiert
- Die mechanischen Zustandsgrößen (kinetische und potentielle Energie) sind aus der Mechanik bekannt

## 2.1.1 Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme

### Egoistische Vorzeichenregel

Prozessgrößen (Arbeit und Wärme, später aber auch Massenstrom) sind positiv, wenn sie dem System zugeführt werden

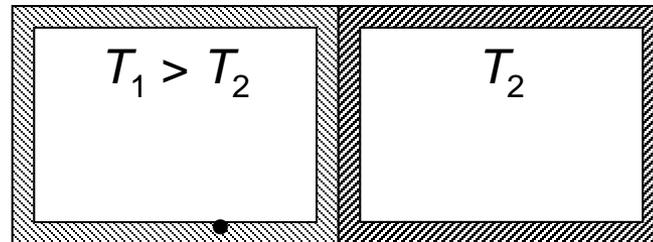


- Im Zeitraum 1 – 2 wird von **System A** die Wärmemenge  $Q_{12}$  an **System B** abgegeben
  - ⇒ Für **System A** ist  $Q_{12}$  negativ,  $Q_{12} < 0$
  - ⇒ Für **System B** ist  $Q_{12}$  positiv,  $Q_{12} > 0$

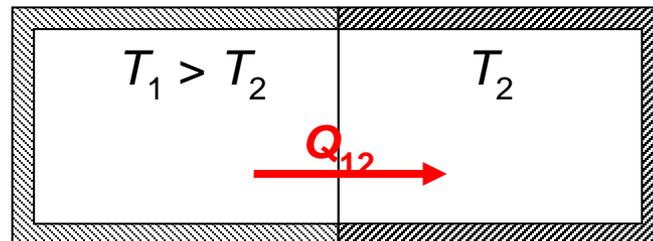
## 2.1.1 Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme: Wärme und Arbeit

- Was sind Wärme und Arbeit?

### Wärme



- Zwei **abgeschlossene Systeme** verschiedener Temperatur stehen miteinander in räumlichem Kontakt



- Zum Zeitpunkt  $\tau = 0$  wird die trennende Wand durch eine **Wärme** leitende Wand ersetzt

## 2.1.1 Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme: Wärme und Arbeit

- $T_1$  sinkt  $\Rightarrow \Delta U_{\text{System 1}} < 0$
- $T_2$  steigt  $\Rightarrow \Delta U_{\text{System 2}} > 0$
- Aus der Energiebilanz um das gesamte System

$$\Delta U_{\text{System 1}} + \Delta U_{\text{System 2}} = 0$$

- Die Energieform, die **allein aufgrund** einer **Temperaturdifferenz** die Systemgrenze überschreitet, ist die **Wärme**  $Q$

$$\text{System 1: } Q_{12} = U_{1,2} - U_{1,1} \quad (\text{negativ, weil abgegeben})$$

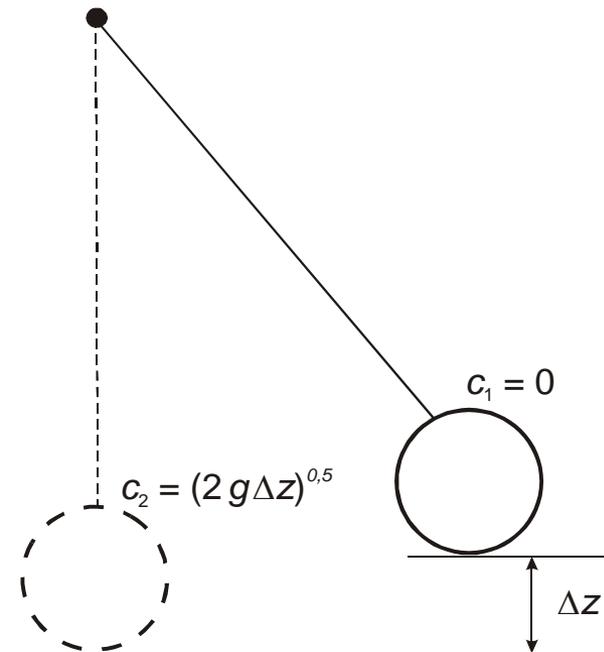
$$\text{System 2: } Q_{12} = U_{2,2} - U_{2,1} \quad (\text{positiv, weil aufgenommen})$$

- Nähert sich das System dem thermischen Gleichgewicht ( $T_A = T_B$ ), kommt die Wärmeübertragung zum Erliegen

## 2.1.1 Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme: Wärme und Arbeit

- Bevor der Begriff der **Arbeit** eingeführt werden kann, sind noch die Begriffe **reversibel** und **irreversibel** notwendig
- **Definition:** Ein **reversibler Prozess** kann rückgängig gemacht werden, ohne dass in der Umgebung irgendeine Veränderung zurückbleibt

### Ideales Pendel im Vakuum



- Zustand 1: potentielle Energie
- Zustand 2: kinetische Energie
- 1 → 2: Reversible Umwandlung von potentieller Energie in kinetische Energie
- Prozess lässt sich ohne Veränderung in der Umgebung umkehren
  - ⇒ ungedämpfte Schwingung
- Reale Pendel werden durch Reibung in Luft und Faden gedämpft
- In der Umgebung bleibt eine Veränderung (Erwärmung) zurück, der Prozess ist **irreversibel**

## 2.1.1 Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme: Wärme und Arbeit

- Es wird zwischen dem **reversiblen** und dem **irreversiblen, dissipierten** Anteil der Arbeit unterschieden
- Äußere Arbeit ist der Teil der Arbeit, der sich in einer Veränderung der mechanischen Zustandsgrößen wiederfindet
- Die weitere Betrachtung zielt auf die **innere Arbeit** ab
- Für Arbeit und Wärme gilt die **egoistische Vorzeichenregel**

$$\underbrace{\left( W_{12}^{außen} \right)_{rev} + \left( W_{12}^{innen} \right)_{rev} + \left( W_{12} \right)_{diss}}_{W_{12}} + Q_{12} = (U_2 - U_1) + \underbrace{\frac{m}{2} \cdot (c_2^2 - c_1^2) + mg(z_2 - z_1)}_{\text{mechanische Zustandsgrößen}}$$

Was ist im geschlossenen System die reversible innere Arbeit?

- Aus der Mechanik ist für die (reversible) Arbeit folgende Definition bekannt

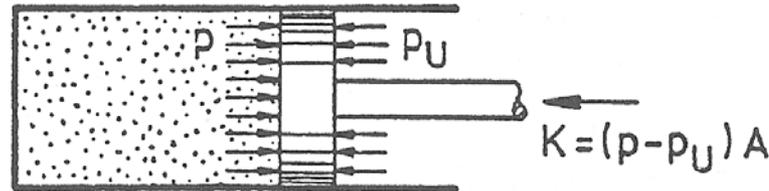
$$W_{12} = \int_1^2 \vec{K}(r) d\vec{r}$$

- Ist die Kraft  $K$  konstant und in Richtung des zurückgesetzten Weges gerichtet, ergibt sich die einfache Form

$$\text{Arbeit} = \text{Kraft} \cdot \text{Weg}$$

## 2.1.1 Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme: Wärme und Arbeit

- Bzgl. der (reversiblen) Arbeit in einem geschlossenen System folgt daraus für die



... innere Arbeit (**Volumenänderungsarbeit**)

$$\left(W_{12}^{\text{innen}}\right)_{\text{rev}} = \int_1^2 K^{\text{innen}} dx = - \int_1^2 p \cdot A dx = - \int_1^2 p dV$$

bzw. in spezifischer Schreibweise

$$\left(w_{12}^{\text{innen}}\right)_{\text{rev}} = \frac{\left(W_{12}^{\text{innen}}\right)_{\text{rev}}}{m} = - \int_1^2 p \cdot \frac{dV}{m} = - \int_1^2 p dv$$

... **Verschiebearbeit** auf der Außenseite

$$W_{12}^U = \int_1^2 K^U dx = \int_1^2 p_U \cdot A dx = p_U \cdot (V_2 - V_1)$$

## 2.1.1 Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme: Wärme und Arbeit

- Im  $p, v$ -Diagramm ist die **Volumenänderungsarbeit** (die reversible Arbeit im geschlossenen System) die Fläche unter der Zustandsänderung

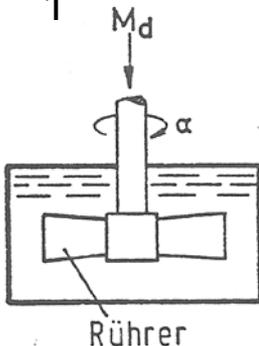
- Die Summe der beiden ist

$$\left(W_{12}^{\text{innen}}\right)_{\text{rev}} + W_{12}^{\text{U}} = -\int_1^2 (p - p_U) dV$$

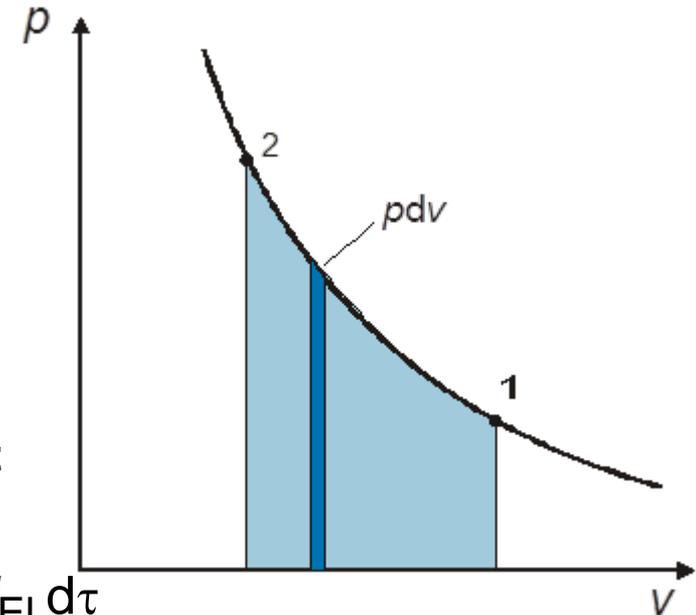
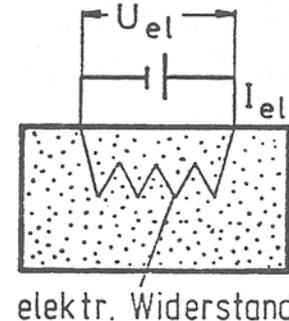
- Es gibt auch andere Formen von Arbeit, die einem geschlossenen System zugeführt werden können

z.B. **Wellenarbeit** oder **elektrische Arbeit**

$$W_{12}^{\text{W}} = \int_1^2 M_d 2\pi n_d d\tau$$



$$W_{12}^{\text{EI}} = \int_1^2 U_{\text{EI}} dQ_{\text{EI}} = \int_1^2 U_{\text{EI}} \cdot I_{\text{EI}} d\tau$$



## 2.1.1 Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme: Dissipation

- Diese Formen von Arbeit sind (für geschlossene Systeme) mit einem hohen Grad an **Irreversibilität** verbunden
- Mit den Mitteln, die hier bisher zur Verfügung stehen, kann die **dissipierte Arbeit** nur definiert werden als

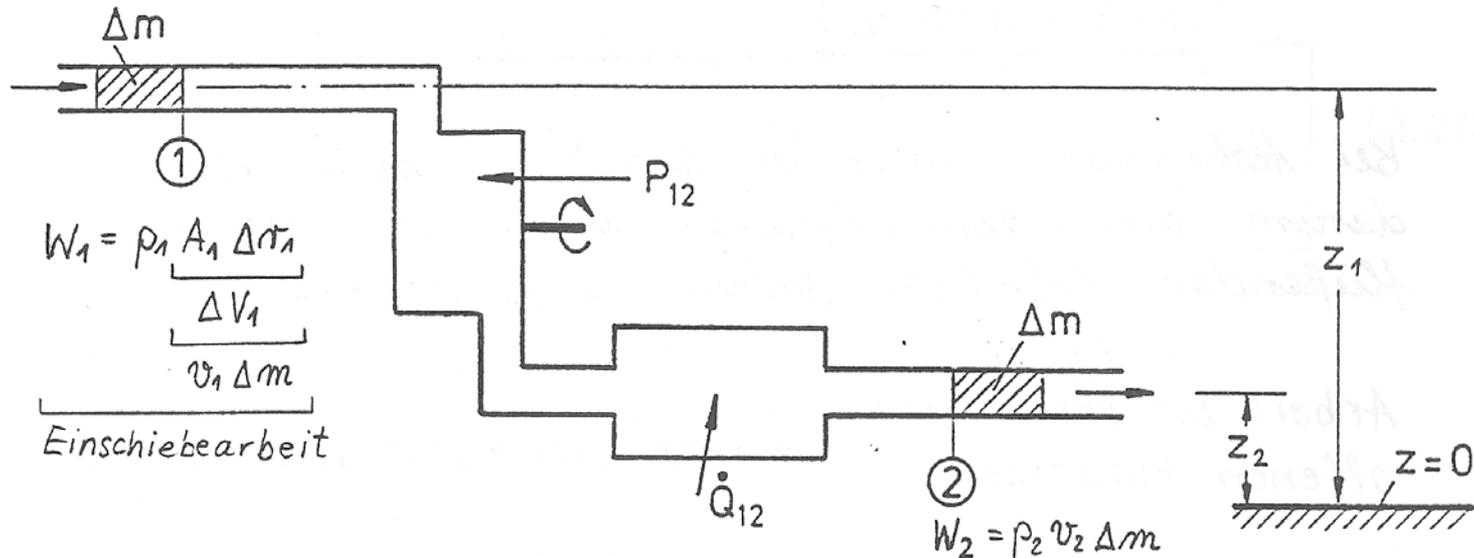
$$(W_{12})_{\text{diss}} = W_{12} - (W_{12}^{\text{innen}})_{\text{rev}} - (W_{12}^{\text{außen}})_{\text{rev}} \quad \text{bzw.}$$

$$(w_{12})_{\text{diss}} = w_{12} - (w_{12}^{\text{innen}})_{\text{rev}} - (w_{12}^{\text{außen}})_{\text{rev}}$$

## 2.1.2 Erster Hauptsatz für Fließprozesse

- Die meisten technischen Systeme sind nicht geschlossen
- Viel häufiger strömt ein Fluid durch einen Apparat oder eine Maschine und durchläuft dabei einen Prozess, bzw. eine Abfolge von Prozessen

↪ **offenes System,  
 Fließprozess**



## 2.1.2 Erster Hauptsatz für Fließprozesse

- Ziel eines technischen Fließprozesses ist i.d.R.
  - ⇒ die Gewinnung von Wellen- bzw. technischer Arbeit  $W_t$
  - ⇒ eine Zustandsänderung des Fluids (Druckerhöhung, Temperaturänderung)
- **Stationär** ist ein solcher Prozess, ...
  - ⇒ wenn weder die Prozess- noch Zustandsgrößen von der Zeit abhängen
  - ⇒ wenn die Masse bzw. Substanzmenge im System konstant ist

$$\Delta m_{\text{zu}} = -\Delta m_{\text{ab}}, \quad \dot{m}_{\text{zu}} = -\dot{m}_{\text{ab}}$$

Der **Massenstrom** ist eine **Prozessgröße**

- ⇒ In einem Fließprozess verliert das Volumen an Bedeutung, an seine Stelle tritt neben der Temperatur der Druck

## 2.1.2 Erster Hauptsatz für stationäre Fließprozesse: Enthalpie

- Energiebilanz für das dargestellte offene System über den Zeitraum  $\Delta\tau$

$$\underbrace{\Delta E_{\text{System}} = 0}_{\text{stationär}} = \underbrace{Q_{12}}_{\Delta\tau \cdot \dot{Q}_{12}} + \underbrace{W_{t12}}_{\Delta\tau \cdot P_{12}} + \underbrace{\Delta m_1}_{\Delta\tau \cdot \dot{m}_1, > 0} \cdot \left( u_1 + p_1 v_1 + \frac{1}{2} c_1^2 + g z_1 \right) + \underbrace{\Delta m_2}_{\Delta\tau \cdot \dot{m}_2, < 0} \cdot \left( u_2 + p_2 v_2 + \frac{1}{2} c_2^2 + g z_2 \right)$$

- Mit dem Massenstrom  $|\dot{m}_1| = |\dot{m}_2| = \dot{m}$  und Division durch  $\Delta\tau$  folgt

$$\dot{Q}_{12} + P_{12} = \dot{m} \cdot \left( (u_2 + p_2 v_2) - (u_1 + p_1 v_1) + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1) \right)$$

- Der Term  $u + pv$  ist beim offenen System, bzw. beim Fließprozess das Analogon zur inneren Energie des geschlossenen Systems
- Zur Vereinfachung wird die **Enthalpie**  $H$  bzw.  $h$  definiert

$$H \equiv U + pV$$

bzw.

$$h \equiv u + pv$$

- Die Enthalpie ist die zentrale thermodynamische Größe für energetische Betrachtungen technischer Prozesse

## 2.1.2 Erster Hauptsatz für stationäre Fließprozesse

- Die Enthalpie entspricht der Summe aus innerer Energie und der Arbeit, die notwendig ist, um ein Fluid in das System einzubringen
- Mit Einführung der Enthalpie lautet der 1. Hauptsatz für einen stationären Fließprozess

$$\dot{Q}_{12} + P_{12} = \dot{m} \cdot \left( h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1) \right)$$

$\dot{Q}_{12}$ : Wärmestrom [W = J/s]      $P_{12}$ : technische Leistung, mit  $P_{12} = \dot{m} \cdot w_{t12}$

- In spezifischer Schreibweise (spez. Form des 1. HS gilt nur für  $\dot{m} = \text{const.}$ )

$$q_{12} + w_{t12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1)$$

- Das Analogon zur Volumenänderungsarbeit beim geschlossenen System ist beim offenen System die **technische Arbeit**,  $W_{t12}$  bzw.  $w_{t12}$

## 2.1.2 Erster Hauptsatz für Fließprozesse: Technische Arbeit

- Bei Vernachlässigung der potentiellen und der kinetischen Energieänderung gilt

$$q_{12} + w_{t12} = \underbrace{u_2 - u_1}_{=q_{12} + w_{12}^V} + p_2 v_2 - p_1 v_1$$

$$\Rightarrow (w_{t12})_{\text{rev}} = (w_{12}^V)_{\text{rev}} + p_2 v_2 - p_1 v_1 = -\int_1^2 p dv + p_2 v_2 - p_1 v_1$$

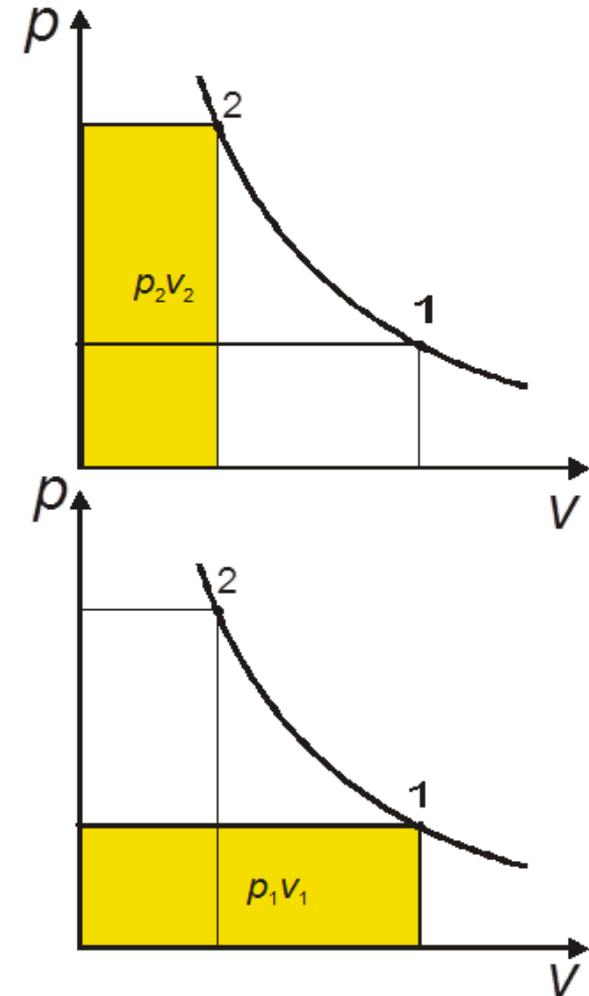
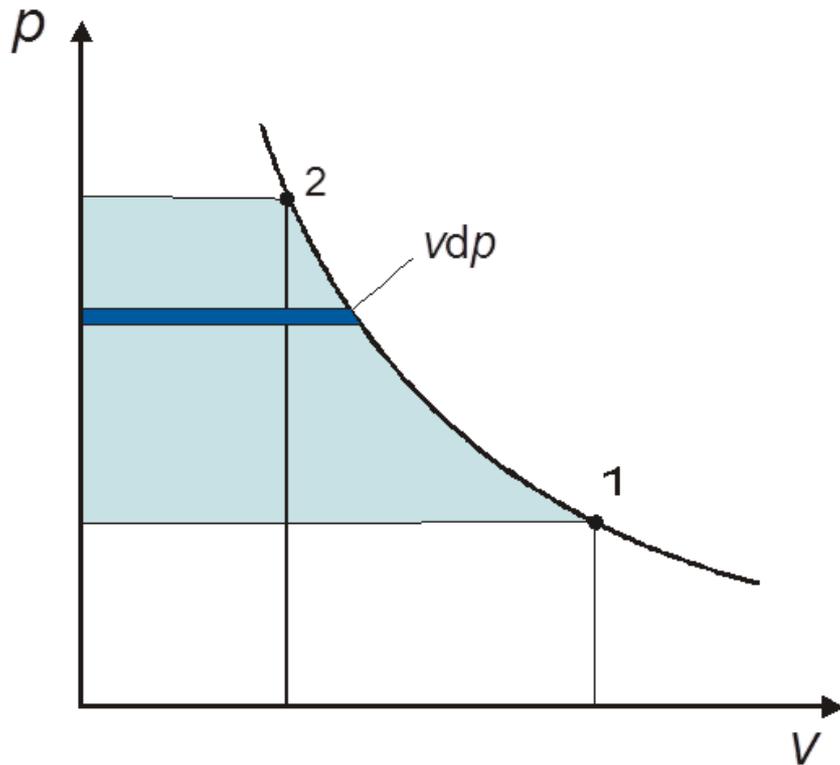
$$-\int_1^2 p dv + p_2 v_2 - p_1 v_1 = -\int_1^2 p dv + \int_1^2 d(pv) = -\int_1^2 p dv + \int_1^2 p dv + \int_1^2 v dp$$

$$\Rightarrow (w_{t12})_{\text{rev}} = \int_1^2 v dp \quad \text{spez. technische Arbeit}$$

- Beim offenen System wird die **Arbeitskoordinate Volumen** durch die **Arbeitskoordinate Druck** ersetzt

## 2.1.2 Erster Hauptsatz für Fließprozesse: Technische Arbeit

Anschauliche Darstellung im  $p, v$ -Diagramm



## 2.1.2 Erster Hauptsatz für Fließprozesse: Enthalpie und isobare Wärmekapazität

- **Technische Arbeit** und **Dissipation**: Ohne Veränderung von kinetischer und potentieller Energie (also ohne äußeren Arbeitsanteil) gilt

$$w_{t12} = (w_{t12})_{\text{rev}} + (w_{t12})_{\text{diss}} = \int_1^2 v dp + (w_{t12})_{\text{diss}}$$

- Für offene Systeme tritt die **isobare Wärmekapazität  $c_p$**  an die Stelle der isochoren Wärmekapazität

$$h = h(T, p) \Rightarrow dh = \underbrace{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p}_{\equiv c_p} dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$$

- Für isobare Zustandsänderungen gilt  $h_2 - h_1 = \int_1^2 c_p(T, p) dT$
- Für die Enthalpie idealer Gase (und nur für ideale Gase) gilt

$$h^0 \equiv u^0(T) + pv = u^0 + RT \Rightarrow h^0 = h^0(T)$$

## 2.1.2 Erster Hauptsatz für Fließprozesse: isobare Wärmekapazität

- Für die **isobare Wärmekapazität** idealer Gase (und nur für ideale Gase) gilt

$$c_p^{\circ}(T) \equiv \left( \frac{\partial h^{\circ}(T)}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial (u^{\circ}(T) + RT)}{\partial T} \right)_p = c_v^{\circ}(T) + R$$

$$\Rightarrow c_p^{\circ}(T) = c_v^{\circ}(T) + R$$

- Alle Aussagen die für die kalorische Zustandsgleichung idealer Gase am geschlossenen System hergeleitet wurden, lassen sich leicht auf offene Systeme bzw. stationäre Fließprozesse übertragen

## 2.2 Spezielle Anwendungen des 1. Hauptsatzes

### Adiabate Arbeitsprozesse

- Adiabate Prozesse erfolgen ohne Zufuhr von Wärme

$$\Rightarrow q_{12} = 0$$

$$\Rightarrow 1. \text{ HS: } (w_{t,12})_{\text{adiabat}} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1)$$

- Bei Vernachlässigung von potentieller und kinetischer Energieänderungen folgt

$$(w_{t,12})_{\text{adiabat}} = h_2 - h_1$$

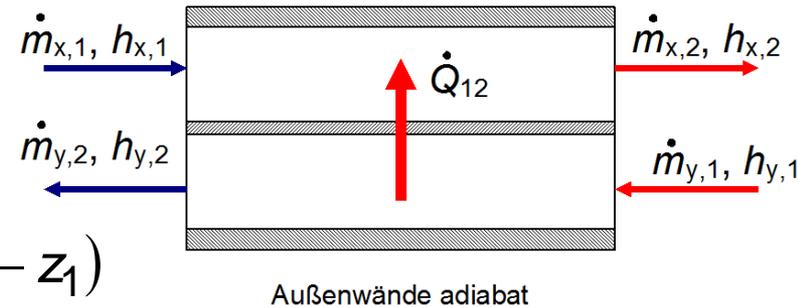
Die gesamte dem System zugeführte Arbeit findet sich dann beim adiabaten Arbeitsprozess in der Enthalpie des Arbeitsmediums wieder

## 2.2 Spezielle Anwendungen des 1. Hauptsatzes

### Strömungsprozesse mit Wärmeübertragung

- **Strömungsprozesse** sind Prozesse ohne Zufuhr von Arbeit  $\Rightarrow w_{t,12} = 0$

$$1. \text{ HS} \Rightarrow q_{12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1)$$



- Bei Vernachlässigung von potentieller und kinetischer Energie folgt  $q_{12} = h_2 - h_1$
- Ein technischer Strömungsprozess mit Wärmeübertragung ist der **Wärmeübertrager**
- Es gilt  $\dot{Q}_{x,12} = \dot{m}_x \cdot (h_{x,2} - h_{x,1}) = -\dot{Q}_{y,12} = -\dot{m}_y \cdot (h_{y,2} - h_{y,1})$
- Werden die Enthalpiedifferenzen über die isobaren Wärmekapazitäten berechnet, so lassen sich die Ein- und Austrittstemperaturen berechnen
 
$$\dot{m}_x \cdot c_{p,x} \Big|_{T_{x,1}}^{T_{x,2}} \cdot (T_{x,2} - T_{x,1}) = -\dot{m}_y \cdot c_{p,y} \Big|_{T_{y,1}}^{T_{y,2}} \cdot (T_{y,2} - T_{y,1})$$
- **Achtung:** Bei sturer Anwendung des 1. Hauptsatzes kann  $T_{x,2}$  größer werden als  $T_{y,1}$ 
  - $\Rightarrow$  der 1. Hauptsatz macht keine Aussage darüber, ob ein Prozess möglich ist

## 2.2 Spezielle Anwendungen des 1. Hauptsatzes

### Adiabate Strömungsprozesse

- Adiabat  $\Rightarrow q_{12} = 0$ , Strömungsprozess  $\Rightarrow w_{t,12} = 0$   
 $\Rightarrow$  1. HS:  $0 = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1)$

### Reversibel adiabate Strömungsprozesse

- $h = u + pv$ , innere Energie bleibt konstant weil der Prozess reversibel adiabat ist
- Für **inkompressible** Fluide,  $v_2 = v_1 = v_0$ , gilt  
 $\Rightarrow 0 = p_2 v_0 - p_1 v_0 + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1)$   
 $\Rightarrow$  Multiplikation mit  $\rho_0$  ergibt:  $p + \frac{\rho_0}{2} c^2 + \rho_0 g z = \text{const.}$
- Diese Beziehung ist in der Strömungsmechanik als **Bernoulli-Gleichung** bekannt
- Die Bernoulli-Gleichung ist eine Formulierung des 1. Hauptsatzes für eine reversible (reibungsfreie), adiabate Strömung inkompressibler Fluide

## 2.3 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase

- Für Zustandsänderungen idealer Gase unter Vernachlässigung kinetischer und potentieller Energieänderungen stehen als Werkzeuge die Beziehungen für die reversible Arbeit, der 1. Hauptsatz sowie die thermische und kalorische Zustandsgleichung (ZGL) idealer Gase zur Verfügung

### Ideales Gas

Thermische ZGL:  $p v = R T$

Kalorische ZGL:  $\Delta u_{12}^0 = c_v^0 \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1)$  bzw.  $\Delta h_{12}^0 = c_p^0 \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1)$

1. Hauptsatz:  $w_{12} + q_{12} = u_2 - u_1$  bzw.  $w_{t,12} + q_{12} = h_2 - h_1$

Reversible Arbeit:  $(w_{12})_{rev} = - \int_1^2 p dv$  bzw.  $(w_{t,12})_{rev} = \int_1^2 v dp$

⇒ Damit lassen sich allgemeingültige Aussagen über Zustandsänderungen von idealen Gasen machen

## 2.3.1 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Isobar

### Isobare Zustandsänderung ( $p = \text{const.}$ )

- Thermische ZGL für Zustände 1 und 2

$$pv_1 = RT_1 \quad \text{und} \quad pv_2 = RT_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

### Geschlossenes System

- Volumenänderungsarbeit

$$(w_{12})_{rev} = -\int_1^2 p dv = -p \cdot (v_2 - v_1)$$

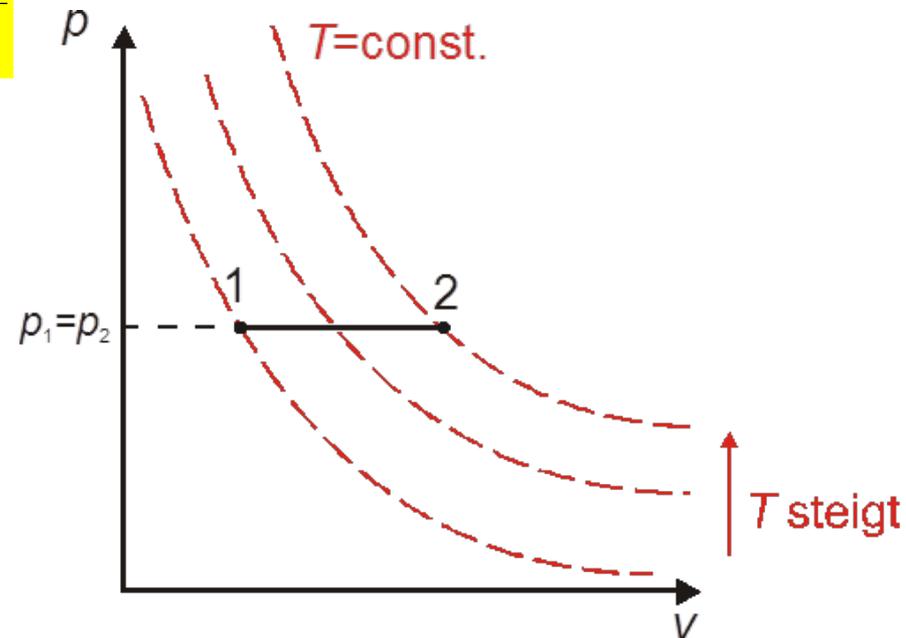
- Spezifische Wärme

$$q_{12} + (w_{12})_{rev} = u_2 - u_1$$

$$\Rightarrow q_{12} = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1) = h_2 - h_1$$

$$\Rightarrow q_{12} = c_p^0 \Big|_{T_1}^{T_2} \cdot (T_2 - T_1)$$

- Auch für geschlossene Systeme hängt die spezifische Wärme bei isobaren Prozessen von der isobaren Wärmekapazität ab



## 2.3.1 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Isobar

### Stationärer Fließprozess

- Technische Arbeit

$$(w_{t,12})_{rev} = \int_1^2 v dp = 0$$

↪ Technische Arbeit erfordert immer eine Druckänderung

- Spezifische Wärme

$$q_{12} + 0 = h_2 - h_1 \quad \Rightarrow \quad q_{12} = c_p^o \Big|_{T_1}^{T_2} \cdot (T_2 - T_1)$$

## 2.3.2 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Isochor

### Isochore Zustandsänderung ( $v = \text{const.}$ )

- Thermische ZGL für Zustände 1 und 2

$$p_1 v = RT_1 \quad \text{und} \quad p_2 v = RT_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

### Geschlossenes System

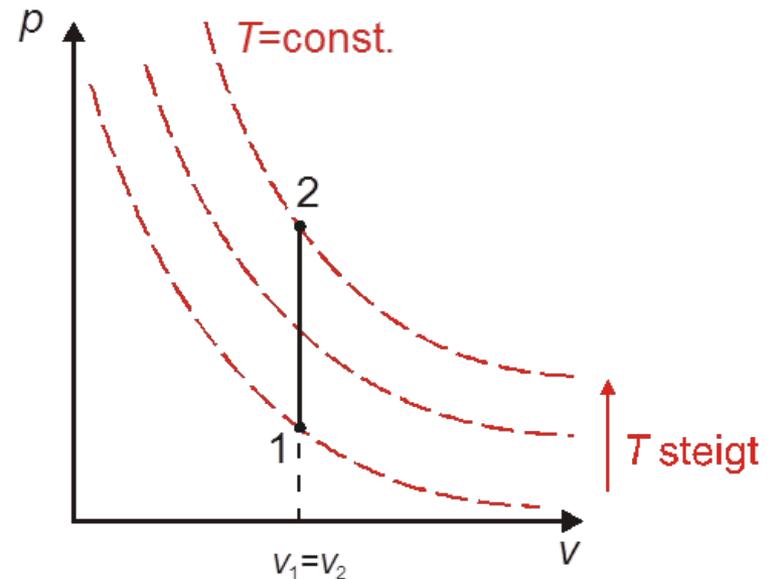
- Volumenänderungsarbeit

$$(w_{12})_{rev} = -\int_1^2 p dv = 0$$

- Spezifische Wärme

$$q_{12} + 0 = u_2 - u_1$$

$$\Rightarrow q_{12} = c_v^o \Big|_{T_1}^{T_2} \cdot (T_2 - T_1)$$



## 2.3.2 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Isochor

### Stationärer Fließprozess

- Technische Arbeit

$$(w_{t,12})_{rev} = \int_1^2 v dp = v(p_2 - p_1) = R(T_2 - T_1)$$

- Spezifische Wärme

$$q_{12} + (w_{t,12}) = h_2 - h_1$$

$$q_{12} = c_p^o \Big|_{T_1}^{T_2} \cdot (T_2 - T_1) - R(T_2 - T_1)$$

$$q_{12} = \underbrace{\left( c_p^o \Big|_{T_1}^{T_2} - R \right)}_{c_v^o \Big|_{T_1}^{T_2}} \cdot (T_2 - T_1)$$

**Beachte:**

In stationären Fließprozessen kommen isochore Zustandsänderungen praktisch nie vor

## 2.3.3 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Isotherm

### Isotherme Zustandsänderung ( $T = \text{const.}$ )

- Thermische ZGL für Zustände 1 und 2

$$p_1 v_1 = RT \quad \text{und} \quad p_2 v_2 = RT \quad \Rightarrow \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{v_1}{v_2}$$

### Geschlossenes System

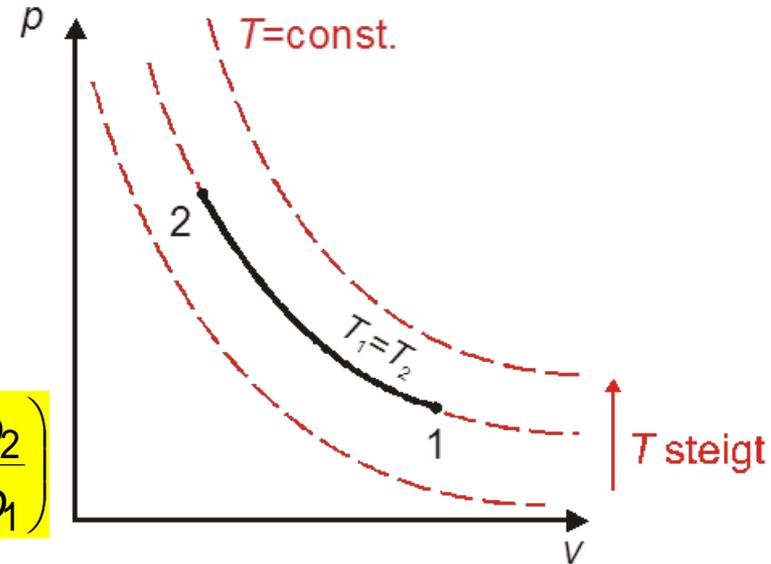
- Volumenänderungsarbeit

$$(w_{12})_{rev} = -\int_1^2 p dv = -\int_1^2 \frac{RT}{v} dv = -RT_1 \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = RT_1 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

- Spezifische Wärme

$$q_{12} + (w_{12})_{rev} = u_2 - u_1 \quad \underbrace{=}_{u^0 = u^0(T)} \quad 0$$

$$q_{12} = -(w_{12})_{rev} = RT_1 \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = -RT_1 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$



## 2.3.3 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Isotherm

### Stationärer Fließprozess

- Technische Arbeit

$$(w_{t,12})_{rev} = \int_1^2 v dp = \int_1^2 \frac{RT}{p} dp = RT_1 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -RT_1 \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

- Spezifische Wärme

$$q_{12} + (w_{t,12})_{rev} = h_2 - h_1 \underbrace{=}_h 0$$

$h^0 = h^0(T)$

$$q_{12} = -(w_{t,12})_{rev} = RT_1 \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = -RT_1 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

- Bei der isothermen Zufuhr von Arbeit muss stets die gleiche Menge an Energie in Form von Wärme abgeführt werden

## 2.3.4 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Reversibel adiabat

### Reversibel adiabate Zustandsänderung (**s = const.**)

- 1. HS für geschlossene Systeme  $q_{12} + \underbrace{(w_{12})_{rev}}_2 = u_2 - u_1$   
 $\underbrace{q_{12}}_{=0} - \int_1^2 p dv$

- differentiell

$$-p dv = c_V^0 dT \quad \Rightarrow \quad \frac{RT}{v} dv + c_V^0 dT = 0 \quad \Rightarrow \quad \underbrace{R}_{c_p^0 - c_V^0} \frac{dv}{v} + c_V^0 \frac{dT}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \left( \frac{c_p^0}{c_V^0} - 1 \right) \frac{dv}{v} + \frac{dT}{T} = 0$$

- Zur Vereinfachung sei angenommen, dass  $c_p^0$  und  $c_V^0$  unabhängig von der Temperatur sind

$$\Rightarrow \left( \frac{c_p^0}{c_V^0} - 1 \right) \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right) + \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = 0$$

## 2.3.4 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Reversibel adiabat

Exponentieren

$$T_2 V_2^{\left(\frac{c_p^0}{c_v^0} - 1\right)} = T_1 V_1^{\left(\frac{c_p^0}{c_v^0} - 1\right)} \quad \text{mit} \quad T = \frac{pV}{R} \quad \Rightarrow \quad p_2 V_2^{\left(\frac{c_p^0}{c_v^0}\right)} = p_1 V_1^{\left(\frac{c_p^0}{c_v^0}\right)} \quad \Rightarrow \quad p_2 V_2^{\kappa^0} = p_1 V_1^{\kappa^0}$$

- $\kappa^0 \equiv c_p^0 / c_v^0$  ist der **Isentropenexponent** eines idealen Gases

- Typische Werte von  $\kappa^0$  für ...

... einatomige Gase:  $c_v^0 = 3/2 R$ ,  $c_p^0 = 5/2 R \Rightarrow \kappa^0 = 1,67$

... zweiatomige Gase (nur Trans. + Rot.):  $c_v^0 = 5/2 R$ ,  $c_p^0 = 7/2 R \Rightarrow \kappa^0 = 1,40^*$

... zweiatomige Gase (inkl. Schwingung):  $c_v^0 = 7/2 R$ ,  $c_p^0 = 9/2 R \Rightarrow \kappa^0 = 1,29$

... vielatomige Gase:  $\kappa^0 = \kappa^0(T) \leq 1,3$

\* typisch z.B. für Luft im Umgebungszustand

- Die so genannte **Isentropenbeziehung der reversibel adiabaten Zustandsänderung** gilt auch für reale Fluide

$$p \cdot v^{\kappa} = \text{const.}$$

## 2.3.4 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Reversibel adiabat

- Für reale Fluide gilt aber  $\kappa = \kappa(T, p) \neq c_p / c_v$
- Für ideale Gase, bzw. näherungsweise für reale Gase bei geringer Dichte, wird oft angenommen, dass  $\kappa^o$  nicht von der Temperatur abhängt,  $\kappa^o \neq \kappa^o(T)$
- Da  $c_p^o$  und  $c_v^o$  in gleicher Weise von  $T$  abhängen, stimmt diese Annahme besser als die Annahme, dass  $c_p^o$  und  $c_v^o$  temperaturunabhängig sind
- Um den Verlauf der reversibel adiabaten Zustandsänderung – der **Isentrope** – im  $p, v$ -Diagramm darstellen zu können, ist eine Aussage zur Steigung notwendig

$$p_1 \cdot v_1^{\kappa^o} = p_2 \cdot v_2^{\kappa^o} = \text{const.}$$

$$p = \text{const.} \cdot v^{-\kappa^o}, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\text{rev.ad.}} = \underbrace{-\text{const.}}_{= -pv^{\kappa^o}} \cdot \kappa^o \cdot v^{-\kappa^o-1} \Rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\text{rev.ad.}} = -\kappa^o \frac{p}{v}$$

- ⇒ Die reversibel adiabate Zustandsänderung verläuft um den Faktor  $\kappa^o$  steiler als die isotherme Zustandsänderung

## 2.3.4 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Reversibel adiabat

- Thermische ZGL für Zustände 1 und 2

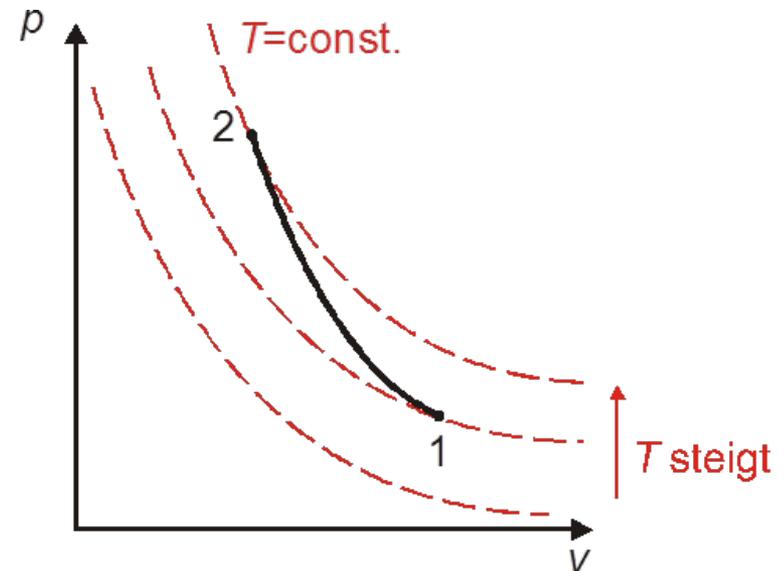
$$p_1 v_1^{\kappa^0} = p_2 v_2^{\kappa^0}$$

- der Herleitung der Isentropenbeziehung ergibt sich

$$p v^{\kappa^0} = \text{const.}$$

$$\Rightarrow T_2 v_2^{\kappa^0 - 1} = T_1 v_1^{\kappa^0 - 1}$$

$$\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa^0 - 1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa^0 - 1}{\kappa^0}}$$



## 2.3.4 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Reversibel adiabat

Geschlossenes System: Volumenänderungsarbeit

$$\underbrace{q_{12}}_{=0} + (w_{12})_{rev} = u_2 - u_1 = c_v^{\circ} \cdot (T_2 - T_1) \quad \text{mit} \quad c_v^{\circ} = \frac{R}{\kappa^{\circ} - 1} \quad \text{und} \quad T_1 = \frac{p_1 v_1}{R}$$

$$\Rightarrow (w_{12})_{rev.ad.} = \frac{p_1 v_1}{\kappa^{\circ} - 1} \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = \frac{p_1 v_1}{\kappa^{\circ} - 1} \left( \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa^{\circ} - 1} - 1 \right) = \frac{RT_1}{\kappa^{\circ} - 1} \left( \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa^{\circ} - 1}{\kappa^{\circ}}} - 1 \right)$$

Stationärer Fließprozess: Technische Arbeit

$$\underbrace{q_{12}}_{=0} + (w_{t,12})_{rev} = h_2 - h_1 = c_p^{\circ} \cdot (T_2 - T_1) \quad \text{mit} \quad c_p^{\circ} = \frac{\kappa^{\circ} R}{\kappa^{\circ} - 1}$$

$$\Rightarrow (w_{t,12})_{rev.ad.} = \frac{\kappa^{\circ} RT_1}{\kappa^{\circ} - 1} \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = \frac{\kappa^{\circ} p_1 v_1}{\kappa^{\circ} - 1} \left( \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa^{\circ} - 1} - 1 \right) = \frac{\kappa^{\circ} RT_1}{\kappa^{\circ} - 1} \left( \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa^{\circ} - 1}{\kappa^{\circ}}} - 1 \right)$$

## 2.3.5 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Polytrop

- Praktisch lassen sich sowohl isotherme als auch adiabate Zustandsänderungen kaum realisieren
  - ⇒ Einführung der so genannten **polytropen Zustandsänderung**

### Reversibel polytrope Zustandsänderung

- Für isotherme und reversibel adiabate Zustandsänderungen gilt

$$p \cdot v^1 = \text{const.} \quad (\text{reversibel isotherm})$$

$$p \cdot v^\kappa = \text{const.} \quad (\text{reversibel adiabat})$$

- Um „Mittelwege“ beschreiben zu können, ist die **reversibel polytrope Zustandsänderung** wie folgt definiert

$$p \cdot v^n = \text{const.} \quad \text{mit} \quad 1 \leq n \leq \kappa$$

- Der Exponent  $n$  wird als **Polytropenexponent** bezeichnet, der den Verlauf der Zustandsänderung charakterisiert
- Analog zur Isentropenbeziehung gilt auch die **Polytropenbeziehung** sowohl für ideale als auch für reale Gase

## 2.3.5 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Polytrop

- Analog zur reversibel adiabaten Zustandsänderung gilt

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} \Rightarrow \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{n-1}{n} \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \Rightarrow n = \frac{1}{1 - (\ln(T_2/T_1)/\ln(p_2/p_1))}$$

- Für gegebene Werte von  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $p_1$  und  $p_2$  kann für jede reale Zustandsänderung ein Polytropenexponent berechnet werden

Die reversible Arbeit ist analog zur reversibel adiabaten Zustandsänderung

Geschlossenes System: Volumenänderungsarbeit

$$(w_{12})_{rev.pol.} = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left( \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1} - 1 \right) = \frac{RT_1}{n-1} \left( \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right)$$

Offenes System: Technische Arbeit

$$(w_{t,12})_{rev.pol.} = \frac{np_1 v_1}{n-1} \left( \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1} - 1 \right) = \frac{nRT_1}{n-1} \left( \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right)$$

## 2.3.5 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase: Polytrop

- Im Gegensatz zur reversibel adiabaten Zustandsänderung wird bei der polytropen Zustandsänderung auch Wärme zu- oder abgeführt

Spezifische Wärme

Geschlossenes System

$$q_{12} = c_v^o \cdot (T_2 - T_1) - w_{12} \Rightarrow q_{12} = \left( c_v^o - \frac{R}{n-1} \right) \cdot (T_2 - T_1)$$

Offenes System

$$q_{12} = c_p^o \cdot (T_2 - T_1) - w_{t,12} \Rightarrow q_{12} = \left( c_p^o - \frac{nR}{n-1} \right) \cdot (T_2 - T_1)$$

- Steigung der Polytropen, analog zur Isentropen

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\text{rev.pol.}} = -n \frac{p}{v}$$

## 2.3.5 Reversible Zustandsänderungen idealer Gase

### Kompression im $p, v$ -Diagramm

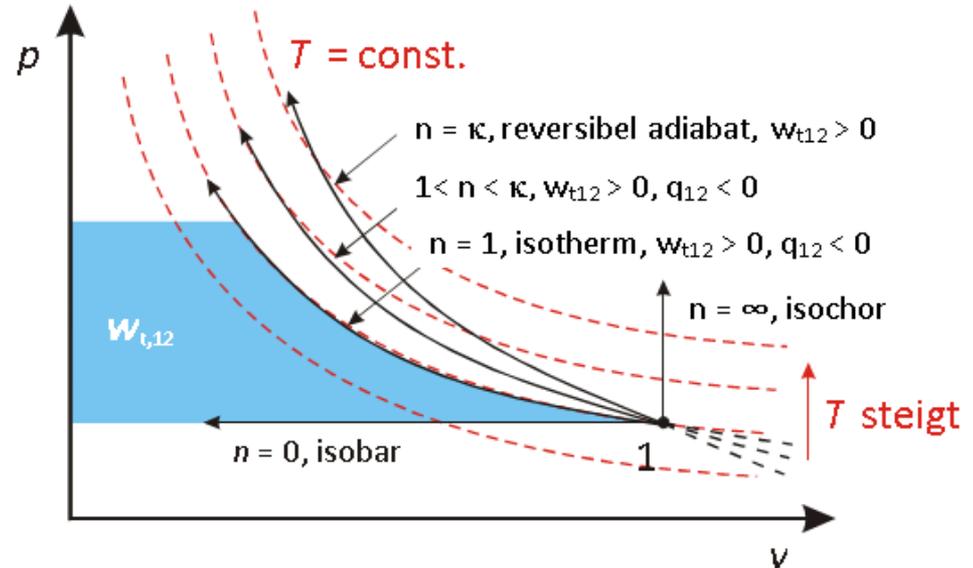
Mit der polytropen Zustandsänderung ( $p \cdot v^n = \text{const.}$ ) lassen sich theoretisch alle möglichen Zustandsänderungen beschreiben.

Für die technische Arbeit gilt

$$(w_{t,12})_{\text{rev.isoth.}} < (w_{t,12})_{\text{rev.ad.}}$$

Für die abzuführende Wärme gilt

$$(q_{12})_{\text{rev.isoth.}} < 0$$



- ⇒ Zustände links von der reversibel adiabaten Zustandsänderung (der Isentropen) lassen sich nicht ohne Abfuhr von Wärme erreichen
- ⇒ Wird Arbeit abgeführt (Expansion), liegen die isotherme und die polytrophe Zustandsänderung (die mit Zufuhr von Wärme verbunden ist) rechts von der reversibel adiabaten Zustandsänderung

## Kapitel 2: Verständnisfragen

- Was ist eine adiabate Zustandsänderung?
- Sind Arbeit und Wärme Zustandsgrößen?
- Führt Wärmezufuhr immer zu einer Temperaturerhöhung?
- Welche verschiedenen Formen von Arbeit gibt es und wie sind diese definiert?
- Die innere Energie tritt im 1. Hauptsatz nur als Differenz auf. Deshalb können auch nur Differenzen der Energie gemessen werden. Dies hat Folgen für Angaben von Absolutwerten der Energie. Worauf beruhen diese Angaben zu Absolutwerten der Energie stets?
- Worin unterscheidet sich der erste Hauptsatz für offene und geschlossene Systeme? Wie können diese Schreibweisen in einander umgeformt werden?
- Erläutern Sie den Unterschied zwischen  $c_p$  und  $c_v$ . Für welche Stoffe sind diese Größen konstant?
- Von welchen Variablen hängt die Enthalpie ab? Geben Sie die Abhängigkeit an für reale Fluide, für ideale Gase und für inkompressible Flüssigkeiten.
- Was versteht man unter einer polytropen Zustandsänderung? Welche Zustandsgrößen können sich bei dieser Zustandsänderung ändern?