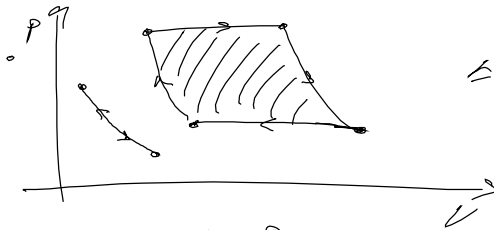


Orga • 5.7. 8<sup>00</sup>-10<sup>00</sup> EB 301  
 [12.7. " # 2013]  
 • 1. h.A. später

Wdh - Arbeit  $dW = p dV$

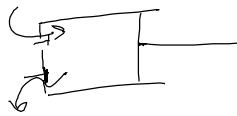
↑  
 Berechnung invariabler Differential (auch  $\delta W = d'W$ )



$$\Delta W = \oint p(V) dV$$

↑  
 ist in Kreisproz. keine  
 exak. Fkt von V

Freie Expansion - Prozess



spezifische Wärmekapazität

•  $\Delta Q = n \cdot C_{p/V} \cdot \Delta T$   
 ↑  
 Druck / Volumen konstant

$$C_{p/V} = n \cdot C_{p/V}^{\text{mol}} = n \cdot C_{p/V}^{\text{mol}}$$

• Nullter WS: 2 Systeme sind in GG  $\Leftrightarrow$  ihre Temp. gleich

$$C_V(T) \approx C_V$$

$$T = \frac{n_1 \cdot C_V^1 T_1 + n_2 \cdot C_V^2 T_2}{n_1 C_V^1 + n_2 C_V^2}$$

• 1. Hauptsatz: Energie-Erhaltung

$$dU = dQ - dW$$

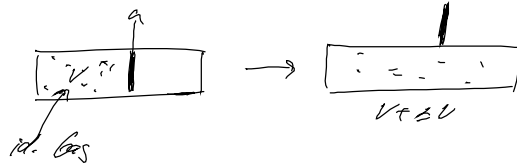
↑ ↑ (+) ↑  
 innere Energie Wärme Arbeit

hier: Arbeit, welche das System an  
 die Umgebung verrichtet

Konvention

↑  
 Überstrichversuch von Gay-Lussac

inver. Zustandsänderung

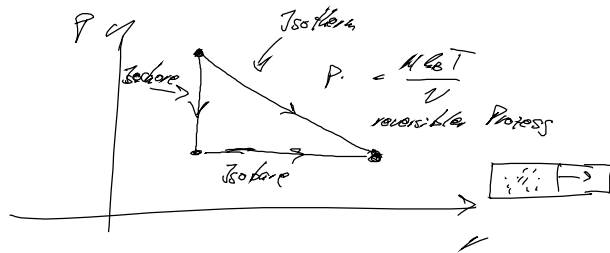


$$dU = \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT \quad u(T, V)$$

Experiment:  $\Delta T = 0$   
 kein Energieaustausch (keine Wärme)  
 keine Arbeit }  $\Delta U = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

$\Rightarrow$  für ideales Gas gilt  
 $U = U(T)$

Unterschied zu rev. Prozess



$C_V < C_P$  Diff. der  $U, H$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = n \cdot C_V = n \cdot C_V^{\text{mol}}$$

Wk bei konst Volumen Material konstanten

bei konst. Druck:

neue Zustandsgröße Enthalpie  $H = U + p \cdot V$

+ extensiv

$$dH = dU + p dV + V dp$$

$$= dQ + V dp \xrightarrow{\text{isobare Proz.}} dQ_{\text{rev}}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = n \cdot C_P = n \cdot C_P^{\text{mol}}$$

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$U(T, P)$   $U(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \cdot dP$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right]$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\Rightarrow \boxed{C_P - C_V = \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}$$

Diff. der WK

speziell id. Gas  $C_P - C_V = P \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = N \cdot k_B = n \cdot R$

$$\boxed{C_P^{\text{mol}} - C_V^{\text{mol}} = R}$$

für ideales Gas

o Realität: gut für reale Gase erfüllt

o Adiabatenbeziehungen des id. Gases

$$dQ_{\text{ad}} = 0 \Rightarrow du = -dW = -p \cdot dV$$

$$u(T) \Rightarrow n \cdot C_V^{\text{mol}} = C_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

$$du = n \cdot C_V^{\text{mol}} \cdot dT = -p \cdot dV$$

↑  
laut Def. der WK

$$\text{aus ZGL: } nR \cdot dT = p \cdot dV + V dp$$

→ dividiere dT

$$dT = \left[ -\frac{p}{n \cdot C_V^{\text{mol}}} \cdot dV = \frac{p}{n \cdot R} dV + \frac{V}{n \cdot R} dp \right] \quad \frac{n}{p \cdot V}$$

$$\Rightarrow 0 = \frac{dp}{p} + \frac{C_P^{\text{mol}}}{C_V^{\text{mol}}} \frac{dV}{V} = \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V}$$

↑  
"Adiabatenindex"

$$\boxed{\gamma > 1}$$

$$\ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) = -\gamma \cdot \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

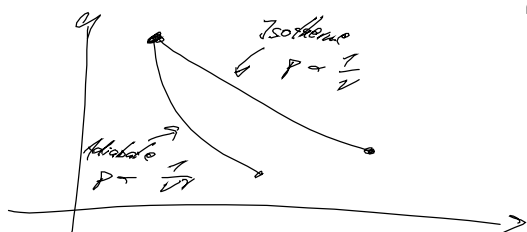
$$= \ln \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \right]$$

$$\boxed{p \cdot V^\gamma = \text{const}}$$

Poisson-Gl. der adiab. Zustandsänderung

analog:  $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{const}$

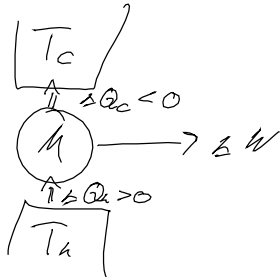
$$T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}$$



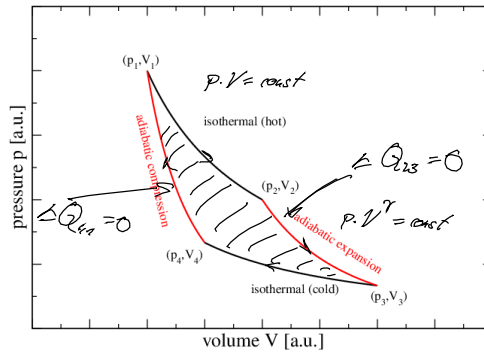
o Carnot 1824

Carnot-Prozess zu idealen Gas

o 2 Reservoirs  $T_C < T_H$



2 Isothermen + 2 Adiabaten



Isothermen:  $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$   
 $p_3 \cdot V_3 = p_4 \cdot V_4$

Adiabaten:  $p_2 \cdot V_2^\gamma = p_3 \cdot V_3^\gamma$   
 $p_4 \cdot V_4^\gamma = p_1 \cdot V_1^\gamma$

Exemplarisch:  $1 \rightarrow 2 \quad \Delta W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \cdot R \cdot T_H}{V} dV = n \cdot R \cdot T_H \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

analog  $3 \rightarrow 4$

$2 \rightarrow 3 \quad \Delta W_{23} = C \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{C}{\gamma-1} \left[ \frac{1}{V_3^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right]$

$C = p_2 \cdot V_2^\gamma = p_3 \cdot V_3^\gamma \quad p_4 \cdot V_4^\gamma = p_1 \cdot V_1^\gamma$

analog  $4 \rightarrow 1 \quad \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

$\Rightarrow \Delta W = \Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41}$   
 $= n \cdot R \cdot (T_H - T_C) \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$  *wachsend*

Effizienz:  $\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_H}$

$\Delta Q_{12} = n \cdot R \cdot T_H \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

Carnot-Effizienz

o Wichtigkeit des idealen Gases

+  $0 \leq \eta_{\text{Carnot}} \leq 1$  *wg.  $T_C < T_H$*

+ *erstaunlich: universelle Abhängigkeit von  $T_C$  &  $T_H$*

+ Otto/Diesel (Stirling)... *alle  $\Delta W = \oint p dV$*

+ Carnot-Effizienz kann nicht übertraffen werden

+ in Carnot-Prozess ist alles reversibel

+ Dampfmaschine  $T_c = 293\text{K}$   
 $T_h = 393\text{K}$  }  $\eta_{\text{Carnot}} \approx 21\%$

+ Wärmepumpe

$$\text{COP}_{\text{heat}} = \frac{-\Delta Q_h}{(-\Delta W)} \xrightarrow{\text{Carnot}} \frac{T_h}{T_h - T_c} > 1$$

coeff. of performance

+  $\text{COP} > 0(4)$  für Kond. gegen Verbrennung

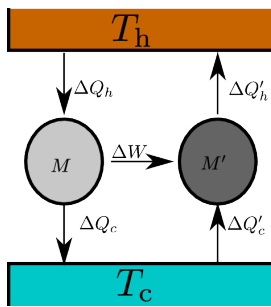
+  $\text{COP}_{\text{real}}$  ist kleiner

+ Kältemaschine  $\text{COP}_{\text{cool}} = \frac{\Delta Q_c}{(-\Delta W)} \xrightarrow{\text{Carnot}} \frac{T_c}{T_h - T_c} = \frac{1}{\frac{T_h}{T_c} - 1} > 0$

$\Rightarrow$  Kühlschrank besser in kalter

### 1.6.3. Der 2. HS

Claim: Wärme kann nicht von selbst von einer kalten Res. zu einer warmen Res. fließen



M: Wärmekraftmaschine  
M': Kältemaschine

$$\eta' < \eta$$

$$\frac{\Delta W}{\Delta Q_h} = \eta' < \eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_h}$$

$$\Rightarrow |\Delta Q_h| < |\Delta Q'_h| \Rightarrow \frac{\Delta W}{\Delta Q_h} \geq \eta$$

Annahme  $\eta' > \eta$  würde M' als WKM und als KKM

$$\Rightarrow \boxed{\eta = \eta'}$$

Carnot-Effizienz ist unabhängig von Arbeitsmedium