

Thermodynamik II

Studiengang

Computational Engineering Science

B. Binninger

Institut für Technische Verbrennung

„Eine Theorie ist desto eindrucksvoller, je größer die Einfachheit ihrer Prämissen ist, je verschiedenartigere Dinge sie verknüpft und je weiter ihr Anwendungsbereich ist.

Deshalb der tiefe Eindruck, den die klassische Thermodynamik auf mich machte.

Es ist die einzige physikalische Theorie allgemeinen Inhalts, von der ich überzeugt bin, daß sie im Rahmen der Anwendbarkeit ihrer Grundbegriffe niemals umgestoßen werden wird (zur besonderen Beachtung der grundsätzlichen Skeptiker).“

Albert Einstein

Literatur

- Bosnjakovic, F. & Knoche, K. F.: *Technische Thermodynamik Teil I und II*. Steinkopff, Darmstadt
- Becker, Richard: *Theorie der Wärme*. Heidelberger Taschenbücher, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1975
- Wark Jr., K.: *Advanced Thermodynamics for Engineers*. McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering, McGraw-Hill Inc.
- Wedler, Gerd: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim
- Atkins, Peter W.: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim
- Lüdecke C., Lüdecke D.: *Thermodynamik. Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik*. Springer Verlag Berlin Heidelberg 2000

Inhalt von Thermodynamik II

- 1. Beziehungen zwischen Zustandsgrößen**
- 2. Chemische Stoffumwandlungen**
- 3. Mehrkomponentensysteme**
- 4. Eindimensionale Gasdynamik**
- 5. Thermodynamik der Wärmestrahlung**

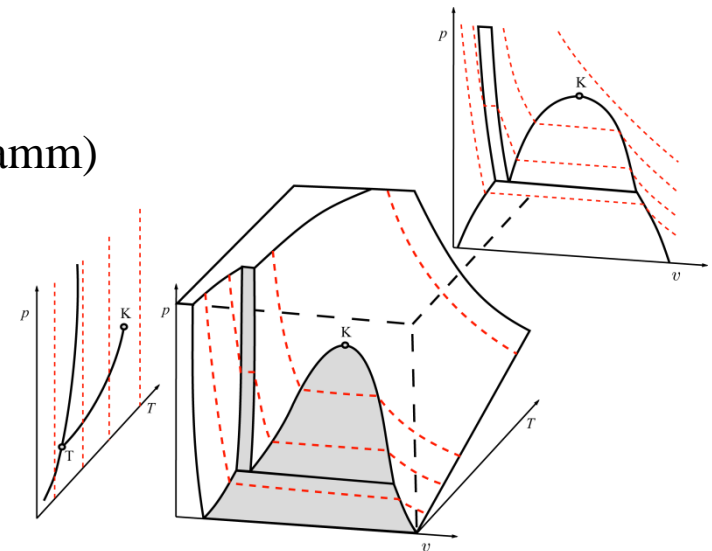
Kap. 1 Beziehungen zwischen Zustandsgrößen

Zustandspostulat

Der Zustand eines einfachen kompressiblen Systems ist durch die Vorgabe von **zwei unabhängigen intensiven Zustandsgrößen** eindeutig bestimmt.

1.1 Thermische Zustandsgleichungen

Beispiel: Thermische Zustandsgleichung (p, v, T -Diagramm)



Bemerkung:

Die thermische Zustandsgleichung spielt eine herausragende Rolle, da diese *leicht messbare* physikalische Größen miteinander verknüpft.

Ziel:

**Andere Zustandsgleichungen schwieriger zu messender Zustandsgrößen
zum Beispiel**

$$u, h, s, \dots$$

sollen aus der Kenntnis der Funktion $f(p, v, T) = 0$ berechnet werden.

Allgemeine Formulierung der thermischen Zustandsgleichung:

Funktionale Verknüpfung von p , T und v :

$$f(p, v, T) = 0$$

Beispiele:

- Zustandsgleichung idealer Gase
- Van-der-Waalssche Zustandsgleichung

Realgasverhalten: Theoretische Beschreibung

Ausgangspunkt:

Zustandsgleichung für ein ideales Gas:

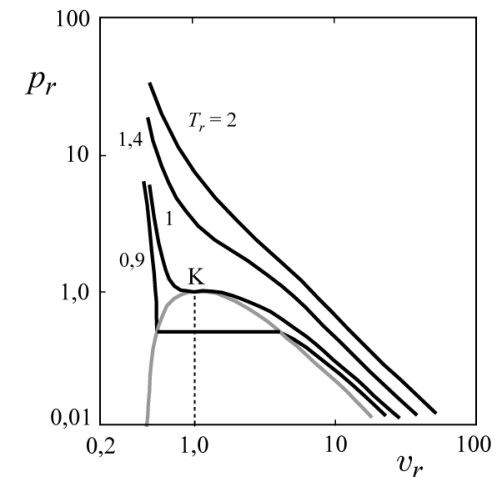
$$\frac{p v}{R T} = 1$$

1. Virialzustandsgleichung mit Realgasfaktor $Z \neq 1$:

$$\frac{p v}{R T} = Z$$

Entwicklung:
$$Z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots$$

Die Koeffizienten B , C werden so bestimmt werden, dass spezielle Bedingungen erfüllt sind.



Die Grafik zeigt das p, v -Diagramm eines realen Fluids, wie es in einem Experiment gemessen werden könnte.

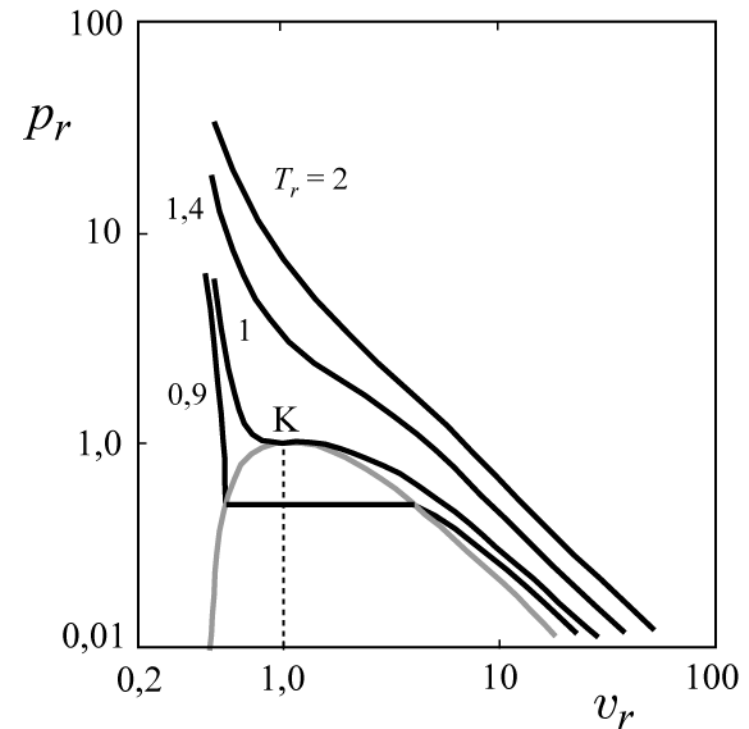
Alle Zustandsvariablen sind auf Größen im kritischen Zustand K bezogen.

$$p_r = \frac{p}{p_K}, \quad v_r = \frac{v}{v_K}, \quad T_r = \frac{T}{T_K}$$

Im kritischen Punkt K gilt:

$$\left. \frac{\partial p_r}{\partial v_r} \right|_{T_r=1} = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 p_r}{\partial v_r^2} \right|_{T_r=1} = 0$$



Dies sind zwei Bedingungen für zwei freie Parameter.

2. Van-der-Waals-Gleichung (1873) (vergl. Thermodynamik I)

1. Schritt:

Korrektur für endliches Volumen der Atome

$$v = v_{\text{real}} = v_{\text{ideal}} + b, \quad p = p_{\text{ideal}}$$

Die Größe b wird **Kovolumen** genannt.

Mit

$$p_{\text{ideal}} v_{\text{ideal}} = RT$$

folgt eine Realgasgleichung der Form:

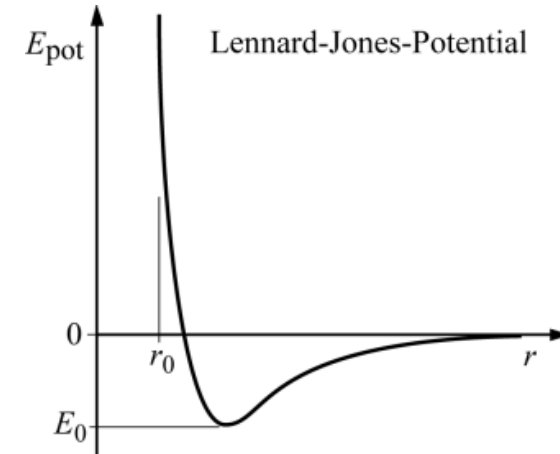
$$p (v - b) = RT$$

2. Van-der-Waals-Gleichung (kont.)

2. Schritt (zusätzlich)

Korrektur für Anziehungskräfte zwischen den Atomen

(← Lennard-Jones-Potential) hervorgerufen durch unsymmetrische Ladungsverteilungen in der Elektronenhülle:



$$p_{\text{real}} = p_{\text{ideal}} - \frac{a}{v^2}$$

Die Größe a heißt Binnen- oder Kohäsionsdruck (Van-der-Waals-Bindung).

Zustandsgleichung $p_{\text{real}} = \frac{RT}{v_{\text{real}} - b} - \frac{a}{v_{\text{real}}^2}$ oder

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Anwendung der Van-der-Waals-Kräfte in der belebten Natur:

Geckos benutzen diese Anziehungskräfte, um sich an glatten Oberflächen zu halten.

Gecko

Ein Beispiel für eine Anwendung der Van-der-Waals-Kräfte in der Natur

Geckos benutzen die Van-der-Waals-Kräfte, um sich an glatten Wänden Glas zu halten.



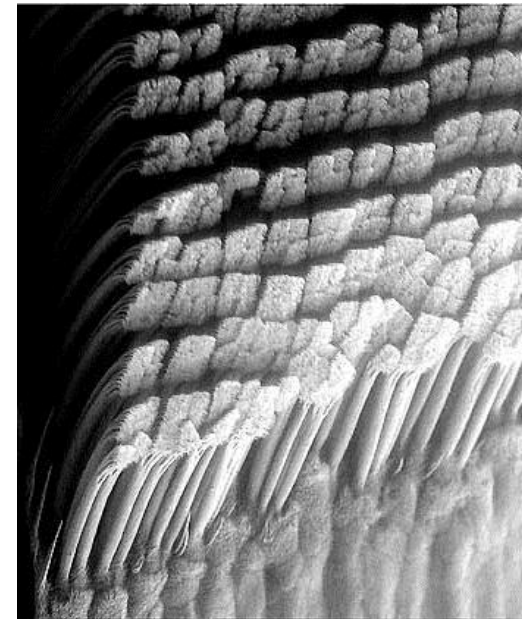
Dazu sind ihre Füße mit feinsten Härchen besetzt, die eine große Kontaktfläche ermöglichen, sich kleinsten Unebenheiten des Untergrundes anpassen und so eine sehr große Kontaktfläche ermöglichen.

Trotzdem bleibt kein Staub an den Füßen haften, der die Behaarung wirkungslos machen würde.

Geckos putzen ihre Füße nicht!

Erklärung des Mechanismus:

"Proc. of the Nat. Acad, of Sciences" (Bd. 102, 2005, S. 385)



Die freien Parameter der Van-der-Waals-Gleichung werden aus den Bedingungen am kritischen Zustand ermittelt. Aus den Bedingungen

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T_K} = \frac{-RT_K}{(v_K - b)^2} + \frac{2a}{v_K^3} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{T_K} = \frac{2RT_K}{(v_K - b)^3} - \frac{6a}{v_K^4} = 0$$

folgt:

$$a = \frac{9}{8} RT_K v_K, \quad b = \frac{1}{3} v_K$$

Damit ist die Van-der-Waals-Gleichung für jedes reale Gas aus dessen Daten am kritischen Punkt angebar:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{mit} \quad a = \frac{9}{8} RT_K v_K, \quad b = \frac{1}{3} v_K$$

Diskussion der Van-der-Waals-Zustandsgleichung

1. Vergleich mit der Virialzustandsgleichung:

$$\frac{p v}{R T} = Z$$

Van-der-Waals-Zustandsgleichung am kritischen Punkt K:

$$p_K = \frac{R T_K}{v_K - b} - \frac{a}{v_K^2} \quad \text{mit} \quad a = \frac{9}{8} R T_K v_K, \quad b = \frac{1}{3} v_K$$

Einsetzen von a und b liefert:

$$p_K = \frac{3 R T_K}{8 v_K} \quad \Rightarrow \quad Z_K = \frac{3}{8} = 0,375$$

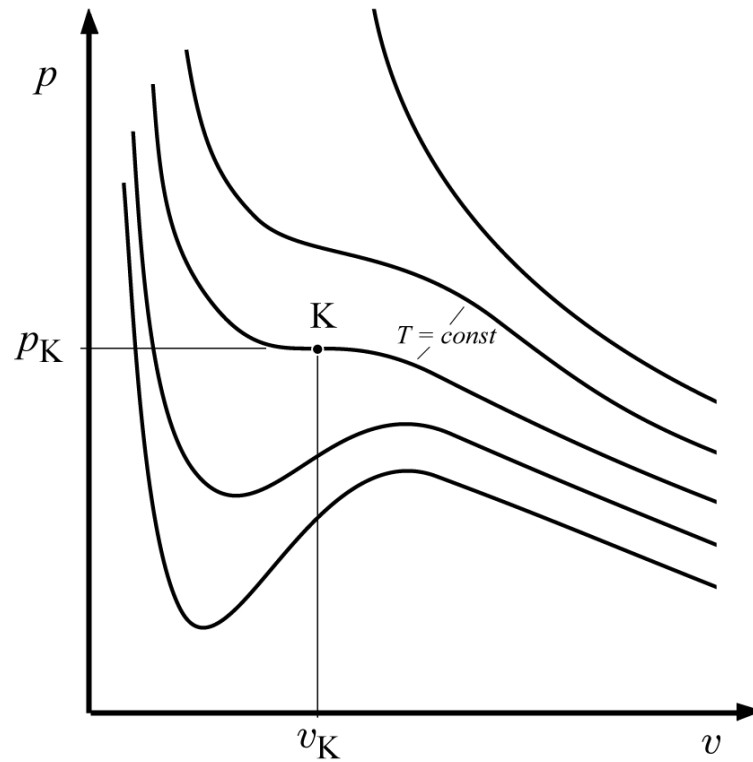
Vergleich mit Messwerten für verschiedene Gase:

$$Z_{K,\text{exp}} \approx 0,22 - 0,3$$

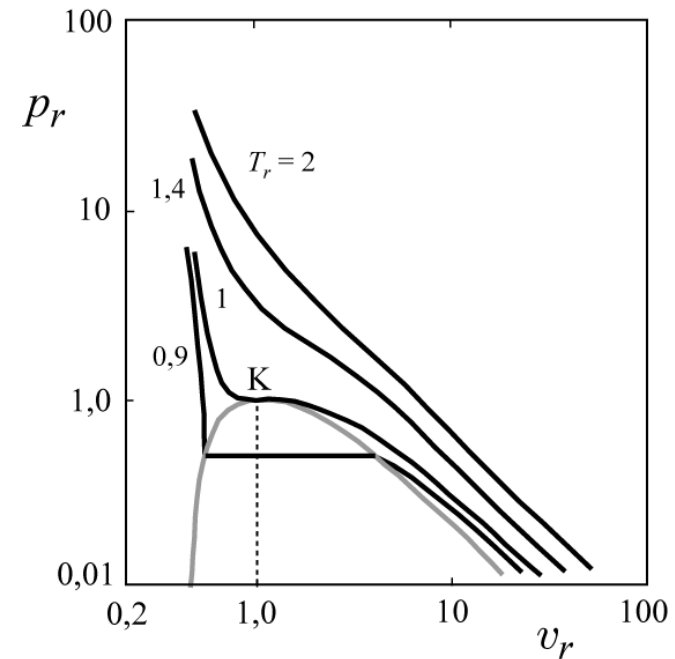
Übereinstimmung quantitativ nicht befriedigend

⇒ Viele andere Zustandsgleichungen wurden entwickelt.

2. Isothermen nach der Van-der-Waals-Gleichung im p, v -Diagramm



Experiment zum Vergleich:

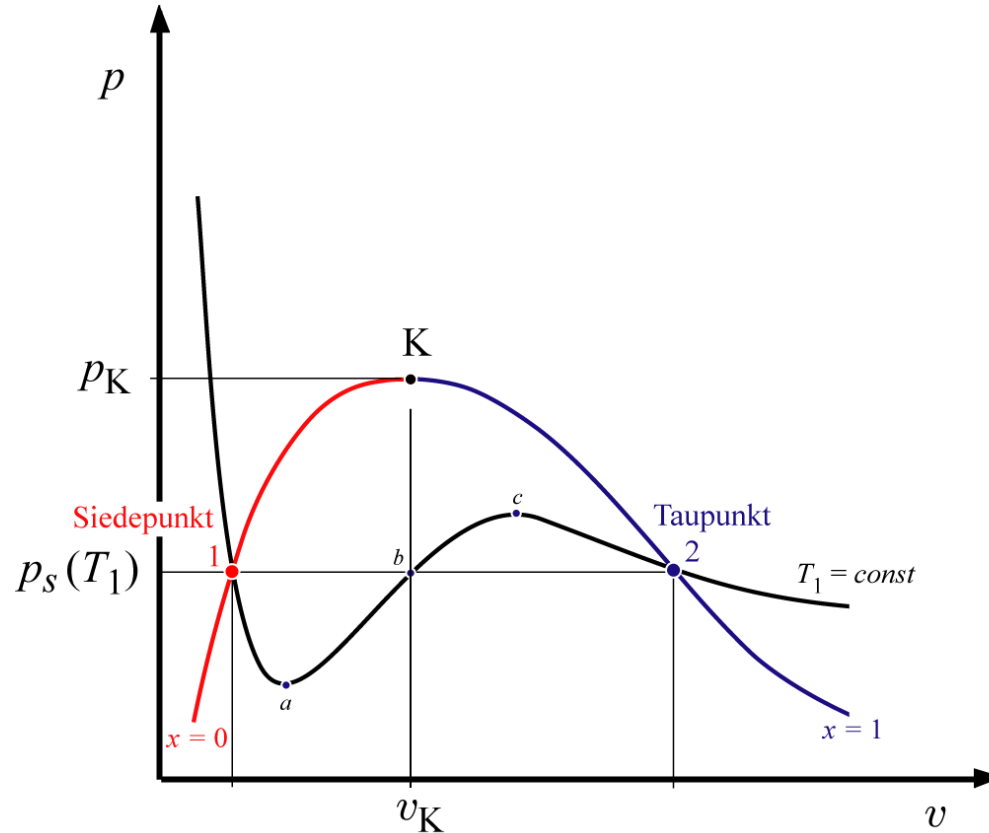


Der Verlauf der Isothermen im Nassdampfgebiet entspricht nicht dem Experiment.

- Isobare und Isothermen fallen im Nassdampfgebiet nicht zusammen!
- Die Grenzen des Nassdampfgebietes (Siede- und Taulinie) sind nicht erkennbar.

3. Unterkühlter Dampf und überhitztes Wasser

Verlauf der Isothermen nach der Zustandsgleichung von Van-der-Waals



Im Widerspruch mit der Alltagserfahrung fallen im Zweiphasengebiet bei der Van-der-Waals-Gleichung Isotherme und Isobare nicht zusammen.

Die Zustände auf der Van-der-Waal-Isothermen zwischen Siede- und Taupunkt sind **metastabil** oder **instabil**.

Zustände zwischen 1 und a (überhitzte Fl.) und zwischen 2 und c (unterkühlter Dampf) sind bei sorgfältigsten, störungsfreien Versuchsbedingungen darstellbar.

Kleinste Störungen (Erschütterungen, **Kondensationskeime**)

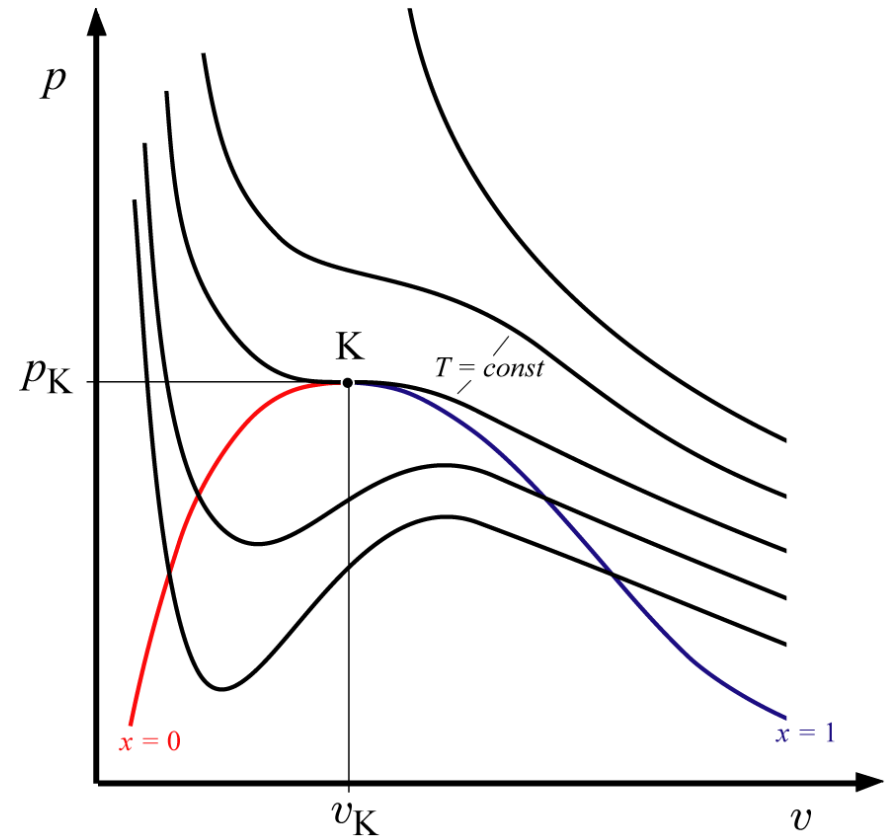
⇒ Zustände zerfallen in sehr kurzem Zeitraum in die beiden Phasen trockener Dampf und siedende Flüssigkeit (z.B. **Siedeverzug**).

Bei Zuständen auf dem Kurvenast a über b nach c steigt das Volumen unphysikalisch mit zunehmendem Druck.

Diese Zustände werden experimentell tatsächlich nicht beobachtet.

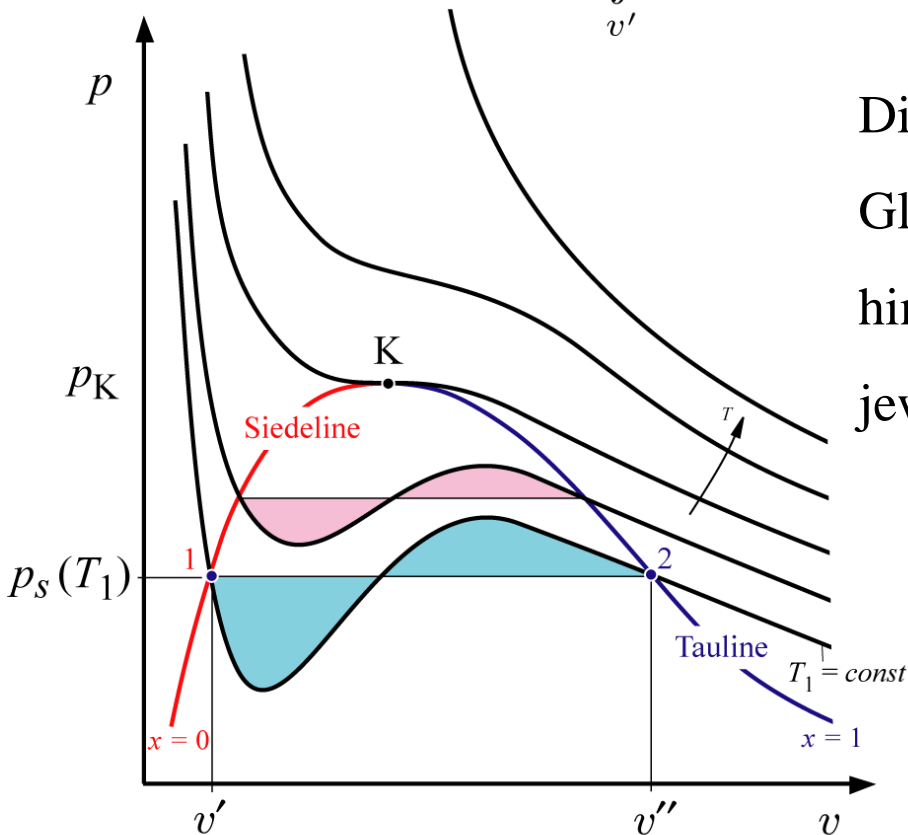
4. Konstruktion von Siede- und Taulinie

Der Kurvenverlauf der van-der-Waalsschen Zustandsgleichung ermöglicht trotzdem die Festlegung von Siede- und Taupunkt auf der Isothermen und damit die **Konstruktion der Siede- und Taulinie.**



Es gilt für isobaren Phasenübergang ($dp = 0$) bei konstanter Temperatur ($T = \text{const}$):

$$T \int_{v'}^{v''} v dp \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{part. Int.} \Rightarrow \quad p (v'' - v') \Big|_T - T \int_{v'}^{v''} p dv = 0$$



Diese Bedingung ist gleichbedeutend mit der Gleichheit der im Diagramm farbig hinterlegten Flächen über- und unterhalb der jeweiligen Isothermen (Maxwell-Clausius):

$$\Rightarrow \quad p_s (v'' - v') \Big|_{T_1} = T_1 \int_{v'}^{v''} p dv$$

\Rightarrow Konstruktion von Siede- und Taupunkt auf der Van-der-Waals-Isothermen möglich.

Ziel:

**Andere Zustandsgleichungen schwieriger zu messender Zustandsgrößen
zum Beispiel**

$$u, h, s, \dots$$

sollen aus der Kenntnis der Funktion $f(p, v, T) = 0$ berechnet werden.

Dazu werden im Folgenden einige mathematische Hilfsmittel bereitgestellt.

Mathematischer Exkurs:

Funktionale Beziehung $z = f(x, y)$ zwischen drei Variablen

Funktionswerte an den Punkten

x, y und $x+dx, y+dy$.

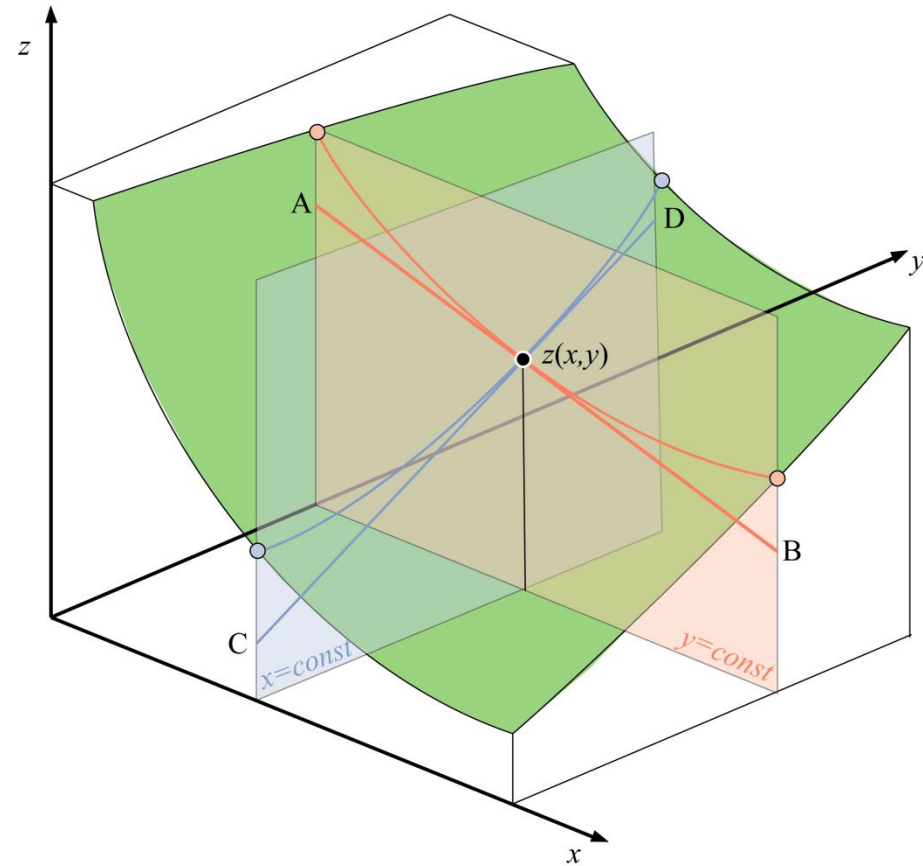
Wir erhalten:

$$z = f(x, y) \text{ und } z+dz = f(x+dx, y+dy)$$

Steigungen der Geraden A-B und C-D:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$$

$$\Rightarrow dz = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$



Der Ausdruck

$$dz = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

für die Funktion $z = f(x, y)$ heißt für mehrfach stetig differentierbare Funktion f **vollständiges Differential** der Funktion f .

Die partiellen Ableitungen sind i. A. wieder Funktionen von x und y :

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad \text{und} \quad N(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$$

Falls $M(x,y)$ und $N(x,y)$ stetig differenzierbar \Rightarrow **Satz von Schwarz**

Vertauschbarkeit der Reihenfolge der Ableitungen:

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right)_y$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

Umkehrung der Argumentation:

Ein linearer Ausdruck der Form $dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy$ stellt ein vollständiges Differential dar, falls gilt:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

Bemerkung:

Zwischen dem Wert der Funktion z und der Funktion f wird, um die Anzahl an Formelzeichen gering zu halten, in der Thermodynamik nicht unterschieden.*)

Schreibweise: $z = z(x, y)$ und $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$

Analoge Bildungen bei anderer Wahl der unabhängigen Variablen:

$$x = x(y, z) \quad \text{und} \quad dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

$$y = y(z, x) \quad \text{und} \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx$$

*) Stattdessen werden die unabhängigen Variablen, nach denen nicht abgeleitet wird, zusätzlich notiert.

Beispiele

1. Bestimmen Sie das vollständige Differential der thermischen Zustandsgleichung

$$p = p (v, T) !$$

Lösung: Voraussetzung ist, dass wir uns in einem einfachen Zustandsgebiet befinden, d.h. der Stoff besitzt eine einheitliche Phase .

Das vollständige Differential der thermischen Zustandsgleichung bei der Wahl von v und T als unabhängige Variablen lautet dann:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT$$

Es gilt ferner die Beziehung:
$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right)_v = \left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right)_T$$

2. Zeigen Sie, dass die spezifische Volumenänderungsarbeit kein vollständiges Differential darstellt!

Lösung: Die spezifische Volumenänderungsarbeit ist durch die differentielle Beziehung

$$dw = -pdv$$

definiert. Vergleich mit einem Ausdruck der Form $dw = M(p, v) dv + N(p, v) dp$

liefert:

$$M(p, v) = -p \quad \text{und} \quad N(p, v) = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial M}{\partial p} \right)_v = -1 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial v} \right)_p = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial M}{\partial p} \right)_v \neq \left(\frac{\partial N}{\partial v} \right)_p$$

Die Volumenänderungsarbeit ist kein vollständiges Differential !

Wir benutzen deshalb die Schreibweise (δ statt d):

$$\delta w = -pdv$$

Die Volumenänderungsarbeit ist eine **Prozessgröße**!

Zyklische Beziehung zwischen Zustandsgrößen

Gegeben: Zustandsfunktion

$$z = z(x, y)$$

Zustandsfunktionen besitzen ein vollständiges Differential

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

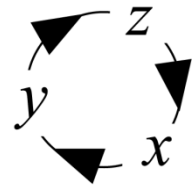
Wir wollen dx und dy so wählen, dass $z = \text{const}$ also: $dz \stackrel{!}{=} 0$

Dann gilt:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}$$

oder in zyklischer Schreibweise:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1$$



Wechsel von Variablen

Gegeben: Zustandsfunktion

$$z = z(x, y)$$

Zustandsfunktionen besitzen ein vollständiges Differential

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

Wir wollen die Änderung von z zum Beispiel mit x betrachten, wenn eine weitere, andere Zustandsvariable ζ konstant gehalten wird.

Dann gilt:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_\zeta = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_\zeta$$

Beispiel zum Wechsel von Variablen

Es seien folgende Abhängigkeiten der Inneren Energie u gesucht:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T$$

Leichter messbar sind die Abhängigkeiten der Inneren Energie von Temperatur und Volumen statt von Temperatur und Druck.

$$u = u(T, v) \quad \Rightarrow \quad du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

(Diese Beziehungen sind Ausdruck der Kettenregel der Differentialrechnung.)

Beispiel zum Wechsel von Variablen

Es seien folgende Abhängigkeiten der Inneren Energie u gesucht:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T$$

Leichter messbar sind die Abhängigkeiten der Inneren Energie von Temperatur und Volumen statt von Temperatur und Druck.

Lösung: Ausgangspunkt deshalb:

$$u = u(T, v) \quad \Rightarrow \quad du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

Die gesuchten partiellen Ableitungen lassen sich dann wegen $u=u(T, v(T, p))$ durch

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

ausdrücken, wobei die fehlenden Ableitungen die Kenntnis der therm. Zustandsgl. erfordern.

1.2 Fundamentale Beziehungen für reine Substanzen

Ziel:

**Andere Zustandsgleichungen schwieriger zu messender Zustandsgrößen
zum Beispiel**

$$u, h, s, \dots$$

sollen aus der Kenntnis der Funktion $f(p, v, T) = 0$ berechnet werden.

Betrachte realen, verlustbehafteter Prozess von 1 nach 2 in einem Zustandsraum für geschlossenes System.

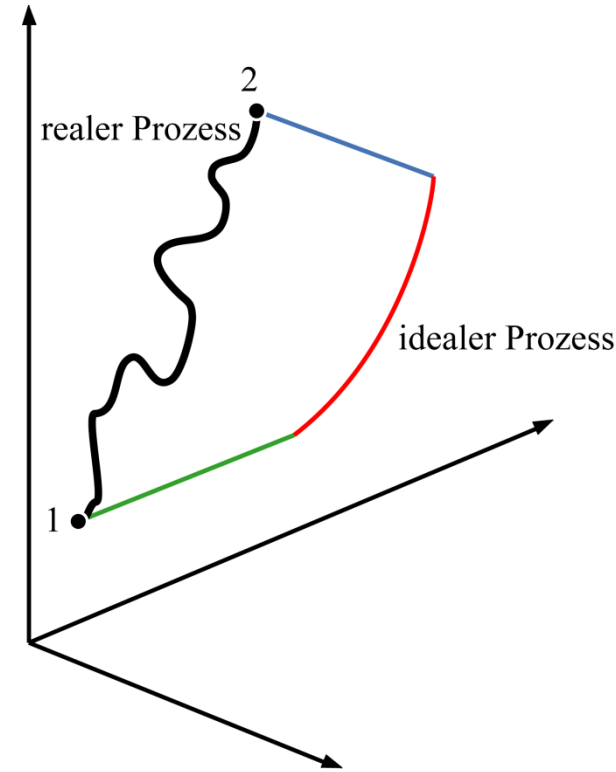
Die gleiche Zustandsänderung soll durch eine Folge idealer **verlustloser** Prozesse erreicht werden.

Erster Hauptsatz

$$\delta q + \delta w = du$$

Wärme und Arbeit sollen **reversibel** ausgetauscht werden.

$$\delta q \stackrel{!}{=} \delta q_{\text{rev}} \quad \text{und} \quad \delta w \stackrel{!}{=} \delta w_{\text{rev}} \equiv \delta w^V = -p dv$$



Fundamentale Beziehungen für reine Substanzen (kont.)

Aussage des **Ersten Hauptsatzes**:

$$\delta q_{\text{rev}} - p \, dv = du$$

Mit der Definition der Entropie oder dem **Zweiten Hauptsatz**:

$$\delta q_{\text{rev}} = T \, ds$$

Kombination \Rightarrow **Fundamentalgleichung für die Innere Energie**

$$du = T \, ds - p \, dv$$

Die innere Energie ändert sich nicht bei Prozesses in geschlossenen Systemen, bei denen Entropie und Volumen konstant bleiben.

Fundamentale Beziehungen für reine Substanzen (kont.)

Andere:

Enthalpie in geschlossenen Systemen:

Wegen $h = u + p v$ gilt der Erste Hauptsatz in der Form:

$$\delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}}^t = dh \quad \text{mit} \quad \delta w_{\text{rev}}^t = v dp$$

⇒ Fundamentalgleichung für die Enthalpie

$$dh = T ds + v dp$$

Die Enthalpie ändert sich nicht bei Prozesses in geschlossenen Systemen, bei denen Entropie und Druck konstant bleiben.

Beispiele zur Anwendung von Fundamentalgleichungen

1. a) Steigung der Isobaren im h,s -Diagramm!
- b) Funktionaler Verlauf der Isobaren für ideale Gase mit $c_p = \text{const}$!

Lösung:

a) Voraussetzung ist, dass wir uns in einem einfachen Zustandsgebiet befinden, d.h. der Stoff besitzt eine einheitliche Phase .

Erster Hauptsatz für idealen Prozess:

$$dh = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}}^t = \delta q_{\text{rev}} + v dp$$

Definition der Entropie:

$$\delta q_{\text{rev}} = T ds$$

⇒ Fundamentalgleichung für die Enthalpie: $dh = T ds + v dp$

⇒ Vollständiges Differential: $h = h(s, p)$ und $dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p ds + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s dp$

Beispiele zur Anwendung von Fundamentalgleichungen (kont.)

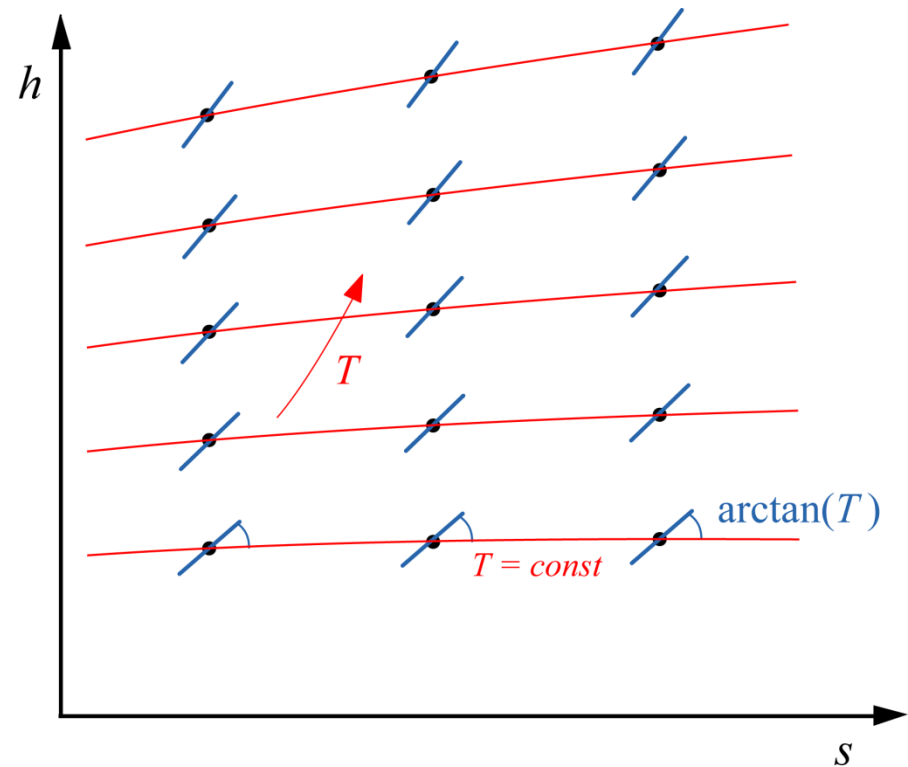
Isobare Zustandsänderung: $dp \stackrel{!}{=} 0$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p = T$$

Die Steigung der Isobaren ist gleich der Thermodynamischen Temperatur T .

\Rightarrow Richtungsfeld für die Funktion

$$h = h(s) \text{ bei } p = \text{const}$$



Dieses Ergebnis gilt offensichtlich für *alle* reinen Stoffe!

Beispiele zur Anwendung von Fundamentalgleichungen (kont.)

b) Verlauf der Isobare (Integration):

$$\int^p dh = \int^p T ds$$

Wir benötigen $T(s)$, um integrieren zu können.

Spezialfall: Ideale Gase mit $c_p = \text{const}$

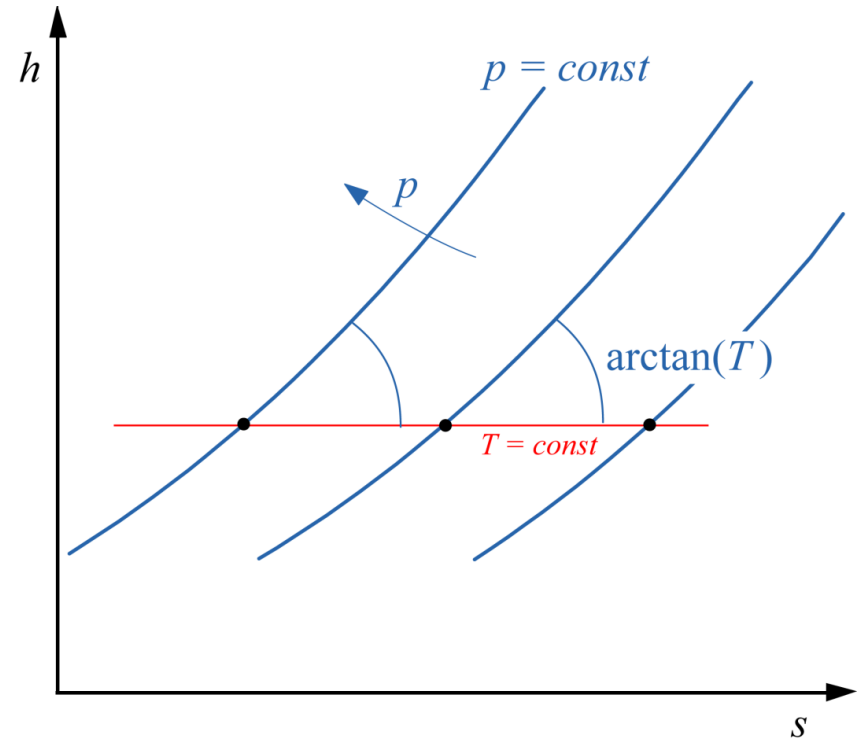
Aus Fundamentalgleichung für $dp = 0$:

$$dh = T ds \quad \text{und ferner} \quad dh = c_p dT$$

$$\Rightarrow T(s) \stackrel{c_p = \text{const}}{=} T_0 \exp\left(\frac{s - s_0}{c_p}\right)$$

Analytische Darstellung des Kurvenverlaufs:

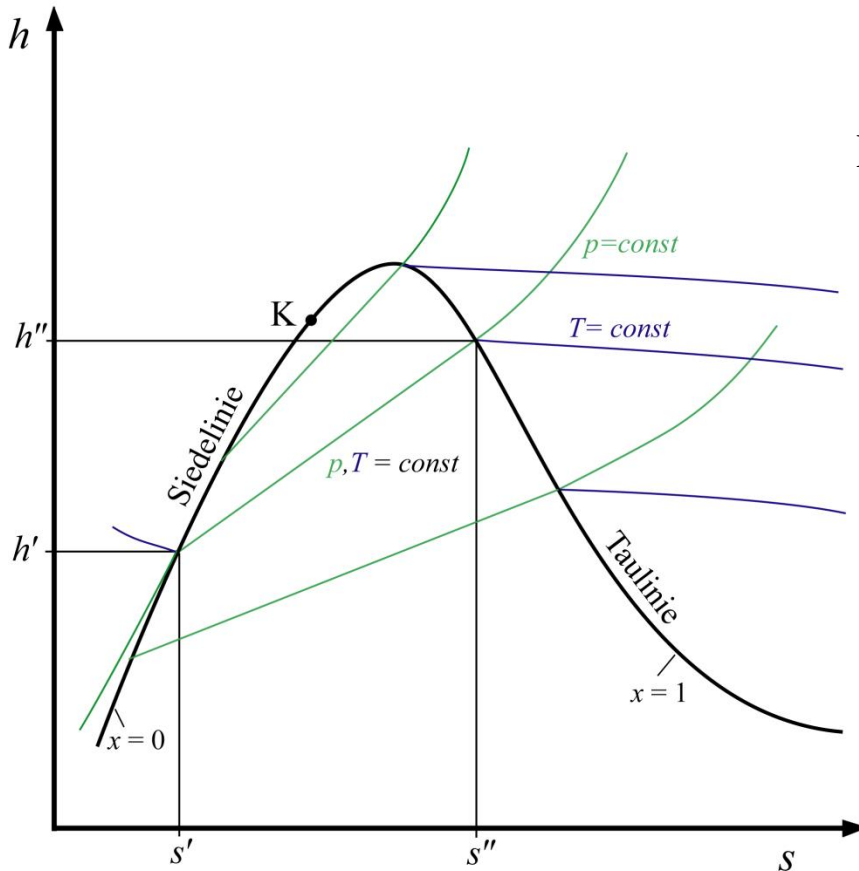
$$\frac{h}{h_0} = \exp\left(\frac{s - s_0}{c_p}\right)$$



2. Zweiphasengebiet einer reinen Substanz:

Zusammenhang zwischen Verdampfungsenthalpie und -entropie

Erster und Zweiter Hauptsatz (Fundamentalgleichung):



$$dh = T ds + v dp$$

Reversibler Phasenübergang mit $dp = 0$, $dT = 0$:

$$dh = T ds$$

Integration für $T = const$ liefert Zusammenhang zwischen Verdampfungsenthalpie und -entropie:

$$T = const \Rightarrow h'' - h' = T (s'' - s')$$

Dies gilt für alle reinen Stoffe.

Fundamentale Beziehungen für reine Substanzen (kont.)

Besonders wichtige Zustandsfunktionen:

Freie Energie oder Helmholtz-Energie: $a = u - T s$

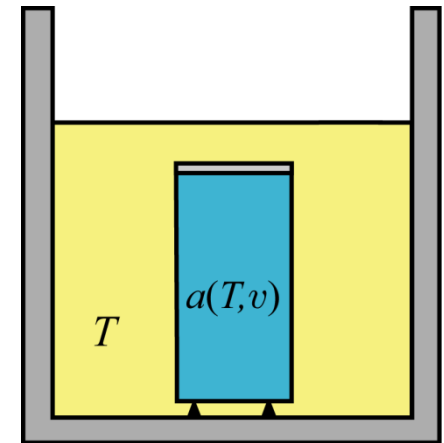
Fundamentalgleichung für die freie Energie

$$da = -s dT - p dv$$

Die freie Energie ändert sich nicht bei Prozesses in geschlossenen Systemen, bei denen **Temperatur** und **Volumen** konstant bleiben.

Temperatur und Volumen sind leicht kontrollierbare Größen!

(siehe experimentellen Aufbau).



Fundamentale Beziehungen für reine Substanzen (kont.)

Besonders wichtige Zustandsfunktionen:

Freie Enthalpie oder Gibbsche Enthalpie: $g = h - T s$

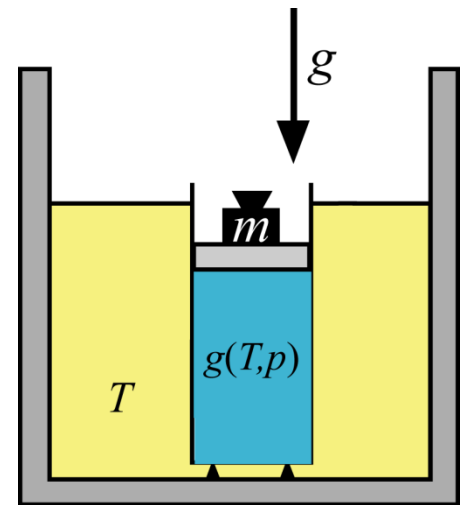
Fundamentalgleichung für die freie Enthalpie

$$dg = -s dT + v dp$$

Die freie Enthalpie ändert sich nicht bei Prozesses in geschlossenen Systemen, bei denen **Temperatur** und **Druck** konstant bleiben.

Temperatur und Druck sind leicht kontrollierbare Größen !

(siehe experimentellen Aufbau).



Zusammenfassung wichtiger Fundamentalgleichungen und Definitionen

Innere Energie u

$$du = T ds - p dv$$

Freie Energie $a = u - T s$

$$da = -s dT - p dv$$

Enthalpie

$$dh = T ds + v dp$$

Freie Enthalpie $g = h - T s$

$$dg = -s dT + v dp$$

1.3 Fundamentalgleichungen und der Begriff der natürlichen Variablen

Am Beispiel für die innere Energie:

Fundamentalgleichung: $du = T ds - p dv$

Vergleich mit dem vollst. Differential: $\Rightarrow u = u(s, v)$

\Rightarrow Entropie und Volumen als unabhängige Variablen

\Rightarrow natürliche Variablen s, v

$$du = T ds - p dv \quad \text{nat. Var.} \Rightarrow \boxed{s, v} \Rightarrow u = u(s, v)$$

Fundamentalgleichungen und der Begriff der natürlichen Variablen(kont.)

Entsprechendes folgt für die anderen Zustandsgrößen:

Fundamentalgleichung

$$du = +T ds - p dv \quad \text{nat.} \Rightarrow \text{Var.} \quad s, v \Rightarrow u = u(s, v)$$

$$da = -s dT - p dv \quad \text{nat.} \Rightarrow \text{Var.} \quad T, v \Rightarrow a = a(T, v)$$

$$dh = +T ds + v dp \quad \text{nat.} \Rightarrow \text{Var.} \quad s, p \Rightarrow h = h(s, p)$$

$$dg = -s dT + v dp \quad \text{nat.} \Rightarrow \text{Var.} \quad T, p \Rightarrow g = g(T, p)$$

Besonders wichtig, da T, p, v leicht experimentell kontrolliert werden können!

1.4 Natürliche Variablen, totales Differential und Fundamentalgleichungen 1.4-1

Wegen der besonderen Bedeutung von T, p, v konzentrieren wir uns auf Funktionen, die diese Größen als natürliche Variablen enthalten!

Freie Energie:

$$a = a(T, v) \Rightarrow \text{vollst. Diff.: } da = \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T dv$$

Vergleich mit Fundamentalgleichung: $da = -s dT - p dv$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v = -s \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T = -p$$

Natürliche Variablen, totales Differential und Fundamentalgleichungen (kont.)

Freie Energie: $a = a(T, v)$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v = -s \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T = -p$$

Anwendung:

Bei Vorgabe eines Modells $a = a(T, v)$ für die freie Energie sind die Entropiefunktion $s = s(T, v)$ und therm. Zustandsgl. $p = p(T, v)$ festgelegt!

Insbesondere experimentelle Daten für $p = p(T, v)$ können zur Bewertung des Modellansatzes $a = a(T, v)$ mit $\left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T$ verglichen werden!

Natürliche Variablen, totales Differential und Fundamentalgleichungen (kont.)

Analog:

Freie Enthalpie: $g = g(T, p) \Rightarrow$ vollst. Diff.: $dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T dp$

Vergleich mit Fundamentalgleichung: $dg = -s dT + v dp$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v$$

Bemerkung: Modellansätze für $g = g(T, p)$ für die freie Enthalpie sind von besonderem Interesse, da Druck und Temperatur besonders leicht kontrolliert werden können.

(Experimente unter konstantem Druck)

Übungen

1. Wie lauten die natürlichen Variablen für die Enthalpie? Wie können Temperatur bzw. Volumen aus der Vorgabe der inneren Energie in natürlichen Variablen berechnet werden?
2. Wie lauten die natürlichen Variablen für die freie Enthalpie? Wie können Entropie bzw. Volumen aus der Vorgabe der inneren Energie in natürlichen Variablen berechnet werden?

1.5 Maxwell'sche Relationen

Ausgangspunkt:

Thermodynamisches Potential ^{*)}	Char. Funktion	Fundamentalgleichung
Innere Energie:	$u(s, v)$	$u = h - pv$ $du = T ds - p dv$
Enthalpie:	$h(s, p)$	$h = u + pv$ $dh = T ds + v dp$
Freie Energie (Helmholtz):	$a(v, T)$	$a = u - Ts$ $da = -p dv - s dT$
Freie Enthalpie (Gibbs):	$g(p, T)$	$g = h - Ts$ $dg = v dp - s dT$

^{*)} Zustandsfunktionen, dargestellt jeweils in den natürlichen Variablen lt. Fundamentalgleichung, werden auch thermodynamische Potentiale genannt..

Fundamentalgleichung

$$du = T ds - p dv \quad \Rightarrow \quad T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v, \quad -p = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s$$

$$da = -p dv - s dT \quad \Rightarrow \quad -p = \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T, \quad -s = \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v$$

$$dh = T ds + v dp \quad \Rightarrow \quad T = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p, \quad v = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s$$

$$dg = v dp - s dT \quad \Rightarrow \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T, \quad -s = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p$$

Maxwell Relation

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p$$

$$- \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

Von besonderem Interesse sind die Relationen, nach denen kalorische Zustandsgrößen nur durch thermische ausgedrückt werden können (farbig markiert).

Zusammenfassung wichtiger Begriffe, Stichworte für das weitergehendes Studium:

Thermodynamische Potentiale	(engl.: thermodynamic potential)
Natürliche Variablen	(engl.: natural variables)
Charakteristische Funktionen	(engl.: characteristic functions)
Fundamentalgleichungen	(engl.: fundamental equations)
Legendre-Transformationen	(engl.: Legendre transformations)
Guggenheim-Quadrat	(engl.: Guggenheim square)
Maxwell-Relationen	(engl.: Maxwell relations)

Weiteres Beispiel zu Abschnitt 1.2 bis 1.5

Für die freie Energie eines realen Gases wird abweichend von der freien Energie des idealen Gases, Index iG, folgender Modellansatz eingeführt:

$$a = a(T, v) \text{ mit } a = a^{iG} - RT \ln \left(1 - \frac{c_1}{v} \right) - \frac{c_2}{v}, \quad c_1, c_2 = \text{const}$$

Welche thermische Zustandsgleichung und welche Zustandsgleichung für die Entropie besitzt dieses Gases?

Überprüfen Sie Ihre Ergebnisse mit einer geeigneten Maxwell-Relation!

Lösung:

Der Ansatz für die freie Energie ist in den natürlichen Variablen formuliert. Wir betrachten deshalb die Fundamentalgleichung der freien Energie

$$da = -s dT - p dv$$

und erhalten durch Vergleich mit dem vollständigen Differential: $\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T = -p$

Die freie Energie des idealen Gases konstanter Wärmekapazität

$$a(T, v)^{\text{iG}} = u^{\text{iG}} - T s^{\text{iG}} = c_v (T - T_0) - T \left(c_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) \right)$$

eingesetzt, lautet der Modellansatz

$$a(T, v) = c_v (T - T_0) - T \left(c_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) \right) - RT \ln \left(1 - \frac{c_1}{v} \right) - \frac{c_2}{v}$$

Die Auswertung der partiellen Ableitung liefert folgenden Ausdruck für den Druck:

$$p = \frac{RT}{v} + RT \left(\frac{c_1}{v(v - c_1)} \right) - \frac{c_2}{v^2}$$

Um Rechenfehler aufzufinden, sollte man an dieser Stelle prüfen, ob die Dimensionen des gefundenen Ausdrucks

$$p = \frac{RT}{v} + RT \left(\frac{c_1}{v(v - c_1)} \right) - \frac{c_2}{v^2}$$

korrekt sind. Jeder Term der Summe besitzt die Dimension eines Druckes. ✓

Wegen

$$\frac{c_1}{v(v - c_1)} = \frac{-1}{v} + \frac{1}{v - c_1}$$

ist dies die thermische Zustandsgleichung des Van-der-Waals-Gases:

$$p = \frac{RT}{v - c_1} - \frac{c_2}{v^2}$$

Die Konstanten c_1 und c_2 werden als Kovolumen und Binnendruck bezeichnet.

Für die Zustandsgleichung der Entropie nutzen wir

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v = -s$$

und erhalten unter der Annahme konstanter Wärmekapazität für die Entropie

$$s(T, v) = c_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{v - c_1}{v_0}\right)$$

Wir können unsere Rechnung mit der Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

überprüfen. Beide Ableitungen liefern tatsächlich

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{R}{v - c_1}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - c_1}$$

Beispielsweise:

Wahl von T und p als unabhängige Variablen für Entropie s und Enthalpie h mit dem Ziel p, v, T -Daten zu verwenden.

Vollständiges Differential von $s(T, p)$:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp$$

Fundamentalgleichung:

$$ds = \frac{dh - v dp}{T}$$

Ersetze dh :

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

$$\Rightarrow ds = \frac{dh - v dp}{T} = \frac{c_p dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] dp}{T}$$

Zwischenergebnis:

$$ds = \frac{dh - vdp}{T} = \frac{c_p dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] dp}{T}$$

Vergleich mit vollständigem Differential:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right]$$

Mit der Maxwell-Relation $\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$

kann die Druckabhängigkeit der Enthalpie aus folgender Beziehung berechnet werden:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

Verkürzte Herleitung der Kopplungsbeziehung:

Ausgehend von der Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = - \frac{1}{T} \left(\frac{T \partial s}{\partial p}\right)_T$$

und der Fundamentalgleichung

$$T ds = dh - v dp$$

folgt mit $s=s(T,p)$ und $h=h(T,p)$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v \right)$$

Übungsaufgabe

Zeigen Sie, dass für die Entropiefunktion in den Variablen T, v folgende Beziehungen gelten:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \right)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

Beispiel 1: Zustandsgleichung $u(T,v)$ und $s(T,v)$ für ein Van-der-Waals-Gas

Für ein Van-der-Waals-Gas mit $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$, $a, b = \text{const}$ sind die Zustandsgleichungen $u(T,v)$ und $s(T,v)$ zu bestimmen.

Lösung:

Vollständiges Differential der inneren Energie $du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$

Erste partielle Ableitung (Definition): $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v$

Zweite partielle Ableitung: $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$

Einschub:

Die Beziehungen $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$ (siehe vorstehende Übungsaufgabe) folgt aus:

Fundamentalgleichung:

$$du = T ds - p dv$$

Vollständigem Differential der Entropie $s=s(T,v)$:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$$

Maxwellbeziehung:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

Damit ergibt sich:

$$du = c_v dT + \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right) dv, \quad c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

Für das Van-der-Waals-Gas gilt (Ausrechnung der Ableitungen aus der therm. Zustandsgl.):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}, \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{a}{v^2}$$

Mit

$$du = c_v dT + \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right) dv, \quad c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

ergibt sich für die innere Energie:

$$u - u_0 = \int_{T_0}^T c_v dT + \int_{v_0}^v \frac{a}{v^2} dv = \int_{T_0}^T c_v dT - \left(\frac{a}{v} - \frac{a}{v_0}\right)$$

Mit diesen Zusammenhängen können auch die partiellen Ableitung im vollständigen Differential der Entropie ersetzt werden.

Für das Van-der-Waals-Gas gilt dann:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \Rightarrow ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{R}{v-b} dv \Rightarrow s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_v}{T} dT + \int_{v_0}^v \frac{R}{v-b} dv$$

$$= \int_{T_0}^T \frac{c_v}{T} dT + R \ln \left(\frac{v-b}{v_0-b} \right)$$

Übung

Zeigen Sie, dass für ein Gas mit der thermischen Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v - b}, \quad b = \text{const}$$

die Zustandsgleichung der Enthalpie

$$h - h_0 = \int_{T_0}^T c_p dT + b (p - p_0)$$

und die Zustandsgleichung der Entropie

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT - R \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

lautet.

Beispiel 2:**Modellansatz für die thermische und kalorische Zustandsgleichung eines Photonengases**

Für ein Photonengas werden für die thermische und kalorische Zustandsgleichungen folgende Modellansätze formuliert:

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V^\alpha} \quad \text{und} \quad U = b V^\beta T^4 \quad \text{mit} \quad b = \text{const.}$$

Ges.:

- a) Welcher Kopplungsbeziehung zwischen $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ müssen die Ansätze gehorchen?
- b) Für welche Wahl der Exponenten α und β wird die Kopplungsbeziehung erfüllt?

Lösung:

a) Die erste partielle Ableitung erfordert die Funktion $U = U(T, V)$ zu betrachten.

Für ihr vollständiges Differential gilt

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

Aus der Fundamentalgleichung

$$T dS = dU + p dV$$

erhält man mit dem vollständigen Differential

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

nach Einsetzen der Differentiale dU und dS in die Fundamentalgleichung das Zwischenergebnis:

$$\frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

In diesem Ausdruck

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right)$$

stört noch die Entropieableitung.

Die passenden Maxwell-Relation erhält man aus der freien Energie in natürlichen Variablen:

$$A = A(V, T), \quad dA = -pdV - SdT \Rightarrow -p = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T, \quad -s = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Damit lautet die Kopplungsbeziehung:

$$\frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

b) Vorgeschlagene Zustandsgleichungen: $p = \frac{1}{3} \frac{U}{V^\alpha}$ und $U = b V^\beta T^4$ mit $b = \text{const}$

Prüfen der Kopplungsbeziehung

$$\frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Ausrechnen der partiellen Ableitungen:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \beta b V^{\beta-1} T^4 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{4}{3} b V^{\beta-\alpha} T^3$$

Einsetzen und Gleichsetzen:

$$\beta b V^{\beta-1} T^3 + \frac{1}{3} b V^{\beta-\alpha} T^3 = \frac{4}{3} b V^{\beta-\alpha} T^3 \quad \rightarrow \quad \beta V^{\beta-1} + \frac{1}{3} V^{\beta-\alpha} = \frac{4}{3} V^{\beta-\alpha}$$

Die Beziehung

$$\beta V^{\beta-1} + \frac{1}{3} V^{\beta-\alpha} = \frac{4}{3} V^{\beta-\alpha}$$

wird einer Dimensionsanalyse unterzogen.

Der Exponentenvergleich liefert $\alpha = 1$, die Gültigkeit der Gleichung $\beta = 1$

Ergebnis: Vorgeschlagenes Modell für das Photonengas:

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad \text{und} \quad U = b V T^4$$

Die Konstante b kann zum Beispiel durch die Methode der Kreisprozesse bestimmt werden.

Es ergibt sich $b = 4 \sigma / c_0$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten σ und der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 .

(Vergleiche auch nachfolgende Übungsaufgabe zum Photonengas und die Kap. 5.6 und 5.7.)

Zahlenwerte zum Strahlungsdruck:

$$p_s = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c_0} T^4$$

Umgebungstemperatur auf der Erdoberfläche	$T = 300 \text{ K}$	$p_s = 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ bar}$
Sonnenscheibe	$T = 5780 \text{ K}$	$p_s = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$
Umgebungsdruck $p_u = 1 \text{ bar}$	$T = 141116 \text{ K}$	$p_s = 1 \text{ bar}$
Sonnenzentrum	$T = 1,5 \cdot 10^7 \text{ K}$	$p_s = 1,3 \cdot 10^8 \text{ bar}$
Ziel bei kontrollierter Kernfusion	$T = 4 \cdot 10^8 \text{ K}$	$p_s = 6,5 \cdot 10^{13} \text{ bar}$

In technisch erreichbarem Hochvakuum sind Drücke von 10^{-6} bis 10^{-10} bar möglich. Der Restdruck des Gases liegt demnach bei Umgebungstemperatur deutlich höher als der Strahlungsdruck von $2,0 \cdot 10^{-11}$ bar.

Man beachte dazu die Drehrichtung einer **Lichtmühle**.

Lichtmühle



Übung: Zustandsgleichungen für ein Photonengas

(siehe auch vorstehendes Beispiel 2)

Beobachtungen legen es nahe, dass der Druck eines Photonengases durch die reine Temperaturfunktion

$$p = C_0 T^4$$

mit einer Konstanten C_0 gegeben ist.

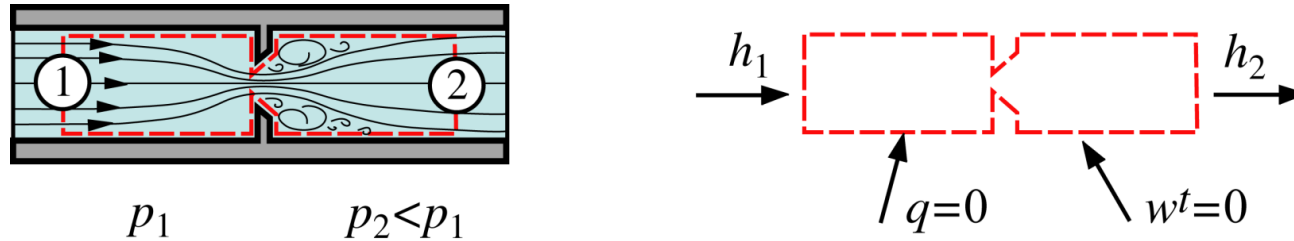
- a) Mit der **Methode der Kreisprozesse** soll zunächst die Zustandsgleichung für die Innere Energie $U=U(T,V)$ und anschließend die Zustandsgleichung für die Entropie S die Freie Energie A , die Freie Enthalpie G , die spezifischen Wärmekapazitäten C_v und C_p sowie den Isentropenexponenten κ des Photonengases abgeleitet werden.

Hinweis: Betrachten Sie dazu einen infinitesimalen **Carnotschen** Kreisprozess mit dem Photonengas als Arbeitsmedium, der zwischen den Drücken p und $p+dp$, den Temperaturen $T+dT$ und den Volumina V_{\min} und V_{\max} ablaufen soll. Bestimmen Sie für den Kreisprozess den thermischen Wirkungsgrad und vergleichen Sie diesen mit dem Carnotschen Wirkungsgrad.

- b) Welche fundamentalen physikalischen Konstanten bestimmen bis auf einen noch unbestimmten Zahlenwert die Konstante C_0 ?

Hinweis: Formulieren Sie C_0 als Produkt relevanter physikalischer Konstanten für Probleme elektromagnetischer Strahlung und führen Sie eine Dimensionanalyse aus.

Beispiel: Joule-Thomson-Effekt



Der Erste Hauptsatz für das Bilanzsystem liefert unabhängig vom strömenden Medium für adiabate Zustandsänderung bei vernachlässigten äußeren Energien:

Strömung konstanter Enthalpie:

$$h_1 = h_2$$

Frage:

Wie ändert sich die Temperatur mit dem Druck unter der Voraussetzung konstanter Enthalpie?

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h ?$$

Bekannt sei: $p = f(v, T)$

Lösung: Wegen der Vertauschungsregel

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h \left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_T = -1$$

und

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$$

gilt

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T$$

Mit $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - \frac{v}{T}$ und der Maxwell Relation $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

folgt eine Beziehung zwischen ausschließlich thermischen Zustandsgrößen!

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right]$$

Reale Gase: Mit $pv = Z RT$ folgt

$$\mu_{JT} = \frac{RT^2}{p c_p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p$$

Für ideale Gase ($Z = 1$): $\mu_{JT} = 0$

Für einen von Null verschiedenen Joule-Thomson-Koeffizient sind Anziehungs- oder Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen eines Gases verantwortlich.

Nimmt das spezifische Volumen bei Anwesenheit von Anziehungskräften zu, so muss das Gas gegen diese Kräfte Arbeit verrichten. Dies geht zu Lasten der mittleren kinetischen Energie der Moleküle, die Temperatur nimmt ab:

$$\mu_{JT} > 0$$

Im Falle von Abstoßungskräften liegt der gegenteilige Fall vor: $\mu_{JT} < 0$

Mit $pv = Z RT$

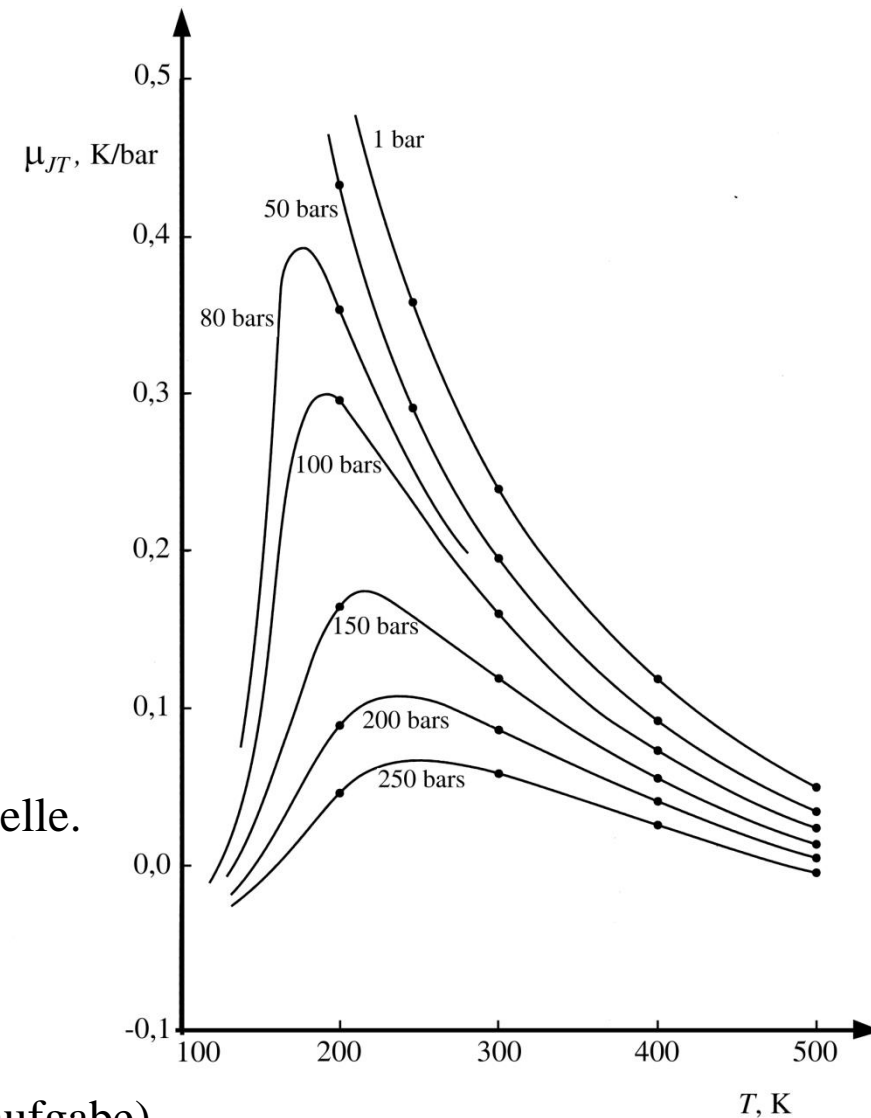
folgt
$$\mu_{JT} = \frac{RT^2}{p c_p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p$$

Für ideale Gase ($Z = 1$): $\mu_{JT} = 0$

Das Bild zeigt den Joule-Thomson-Koeffizient μ_{JT} für Luft.

In weiten Bereichen gilt $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h > 0$,
also Abnahme der Temperatur über die Drosselstelle.

Dieser Effekt wird beim [Linde-Verfahren zur Gasverflüssigung](#) genutzt (Beispiel und Übungsaufgabe).



Joule-Thomson- Koeffizient für Luft

Übung:

Berechnen Sie den Joule-Thomson-Koeffizienten für ein reales Gas, das hinreichend genau der Van-der-Waalsschen Zustandsgleichung genügen soll!

Leiten Sie eine Näherung für den Joule-Thomson-Koeffizienten für das überhitzte Gebiet ab, in dem das spezifische Volumen sehr große Werte annimmt!

Bei welcher Temperatur T_{inv} ändert der Joule-Thomson-Koeffizient sein Vorzeichen und wie groß ist das Verhältnis zwischen der Temperatur T_{inv} und der kritischen Temperatur T_K ?

Vergleichen Sie die Umgebungstemperatur mit der kritischen Temperatur für Wasserstoff und für Stickstoff oder Sauerstoff!

Welche Schlussfolgerung können Sie daraus für die Anwendbarkeit des Gasverflüssigungsverfahrens nach Linde ziehen?

1.8. Gasverflüssigung

1.8.1 Einleitende Betrachtungen zur Gasverflüssigung

Verflüssigung von Gasen mit sehr niedriger Siedetemperatur ist von großer technischer und wissenschaftlicher Bedeutung:

- Lufttrennung insbesondere Stickstoff und Sauerstoff
- Lagerung und Transport von Gasen
- Flüssiges Helium

Suprafluidität, Supraleitfähigkeit

Zielsetzung bei Gasverflüssigung:

Herabsetzung der Temperatur unter den kritischen Punkt

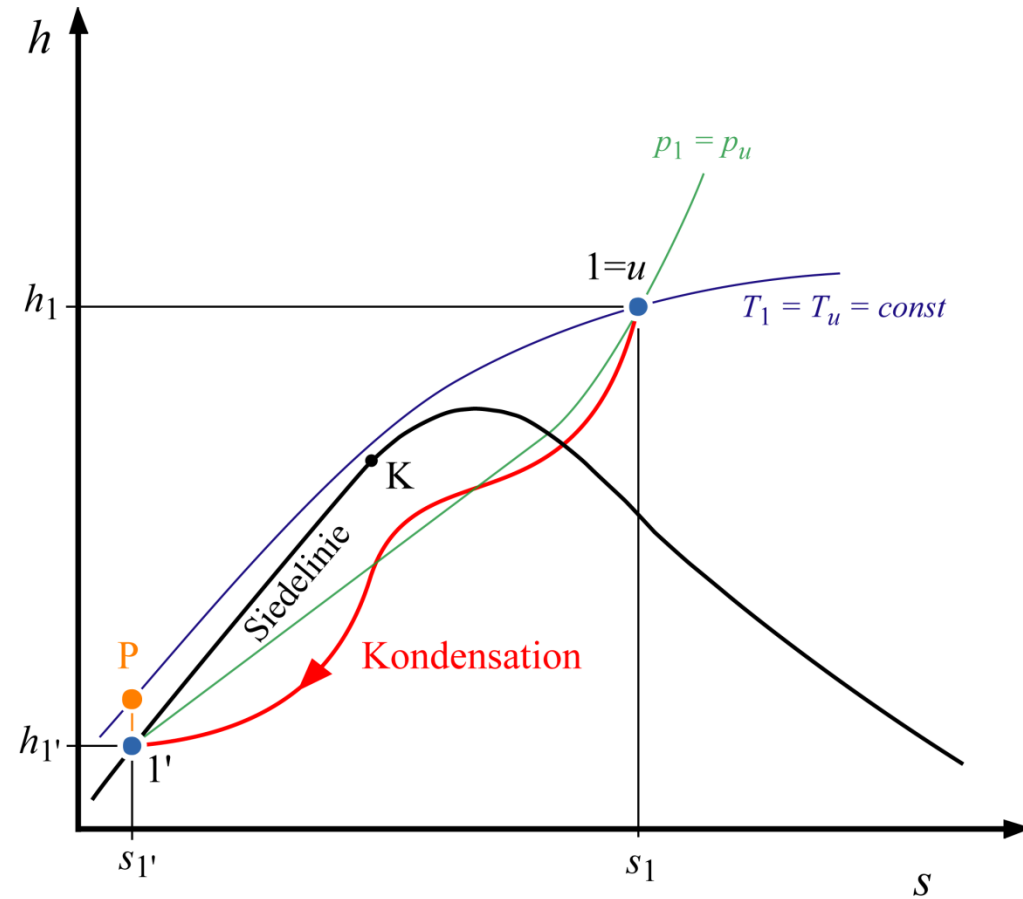
Zustandsänderung $1 \rightarrow 1'$

Gasverflüssigung ist nur in einem Kälteprozess denkbar.

Denn Wärme wird dem zu verflüssigenden Gas bei niedriger Temperatur entzogen (Abnahme der Entropie des Gases bei $T < T_u$)

und bei höherer Temperatur an ein Kühlmedium (Luft, Wasser) abgeführt:

→ linkslaufender Prozess.



Zustandsänderung $1 \rightarrow 1'$ und dazu notwendige Mindestarbeit

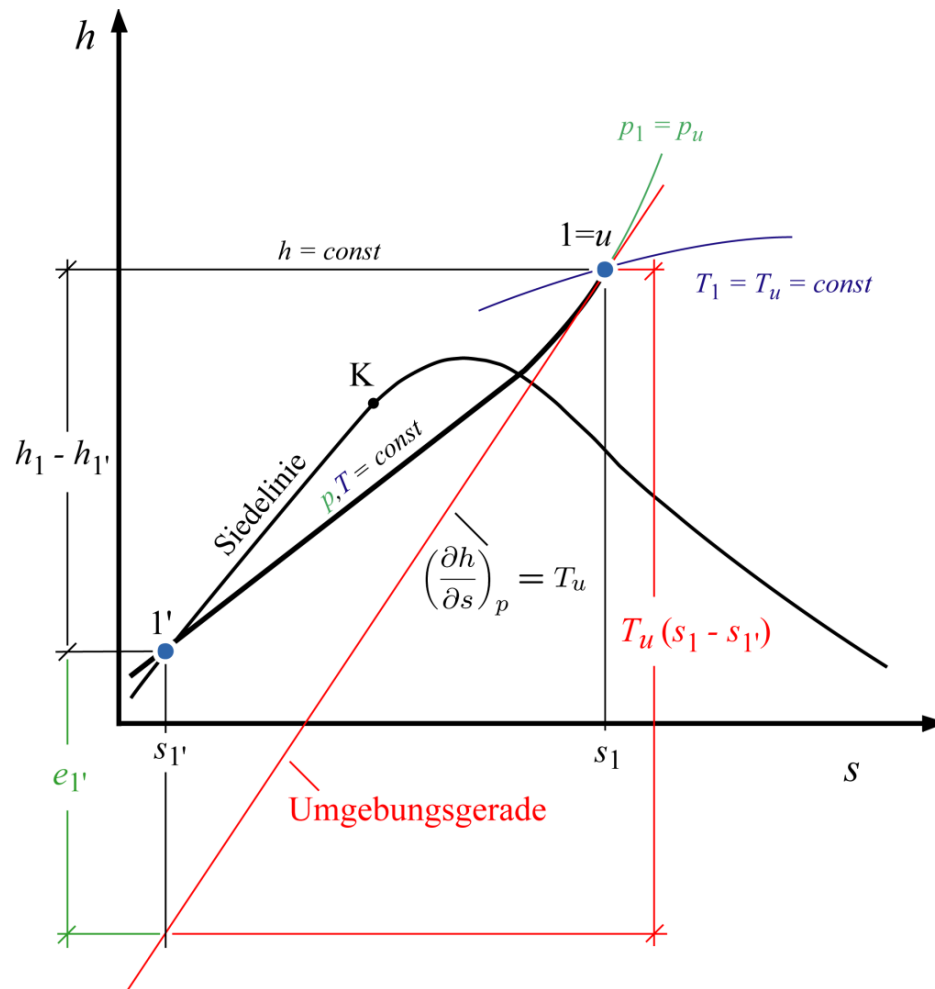
Wollte man vom Umgebungszustand $1 \equiv u$ isobar verflüssigen, entspräche die minimal aufzuwendende Arbeit dem Betrag der Exergie des Siedepunktes $1'$:¹⁾

$$w \geq w_{\min} = w_{\text{rev}}$$

$$w_{\text{rev}} = h_{1'} - h_1 - T_u (s_{1'} - s_1) = e_{1'}$$

Daten für Luft bei $T_1 = 300 \text{ K}$, $p_1 = 1 \text{ bar}$:

$$w_{\text{rev}} = 739 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 0,205 \frac{\text{kWh}}{\text{kg}}$$



¹⁾ Im Umgebungszustand $1 \equiv u$ hat das Gas keine Exergie. Am Siedepunkt $1'$ besitzt es die Exergie dieses Zustandes. Die minimal aufzubringende Arbeit ist genau diejenige, um diese Exergieänderung zu erzeugen.

Die Leistungsziffer ϵ für die reversible Luftverflüssigung ergibt sich aus

$$\epsilon = \frac{q_{ab}}{w_{rev}} = \frac{h_1 - h_{1'}}{h_1 - h_{1'} - T_u (s_1 - s_{1'})} = \frac{\frac{h_1 - h_{1'}}{s_1 - s_{1'}}}{T_u - \frac{h_1 - h_{1'}}{s_1 - s_{1'}}$$

Mit der thermodynamischen Mitteltemperatur

$$T_{11'} = \frac{h_1 - h_{1'}}{s_1 - s_{1'}}$$

wird:

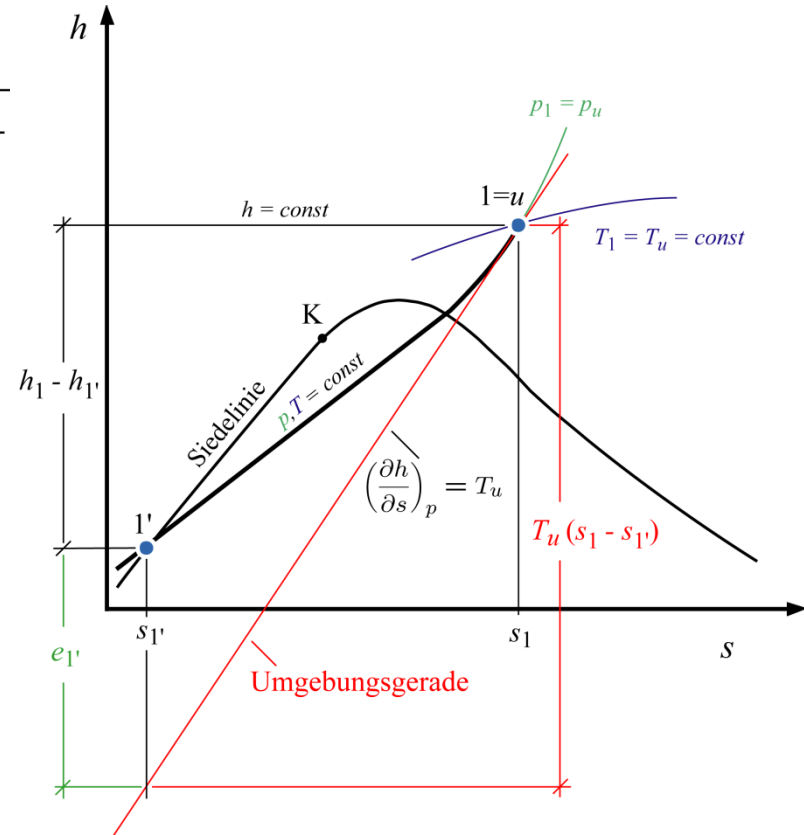
$$\epsilon = \frac{T_{11'}}{T_u - T_{11'}}$$

Für unser Zahlenbeispiel:

$$T_{11'} = 110 \text{ K} \Rightarrow \epsilon = \frac{110}{300 - 110} = 0,578$$

Min. aufzuwendende Arbeit:

$$w_{rev} = 1,73 q_{ab} = 1,73 (h_1 - h_{1'})$$



Folgender reversibler linkslaufender Kreisprozess ist denkbar um die Luftverflüssigung zu verwirklichen.

1 → P: isotherme Wärmeabfuhr

P → 1': isentrope Expansion

1' → 1'' → 1 : isobare Wärmezufuhr

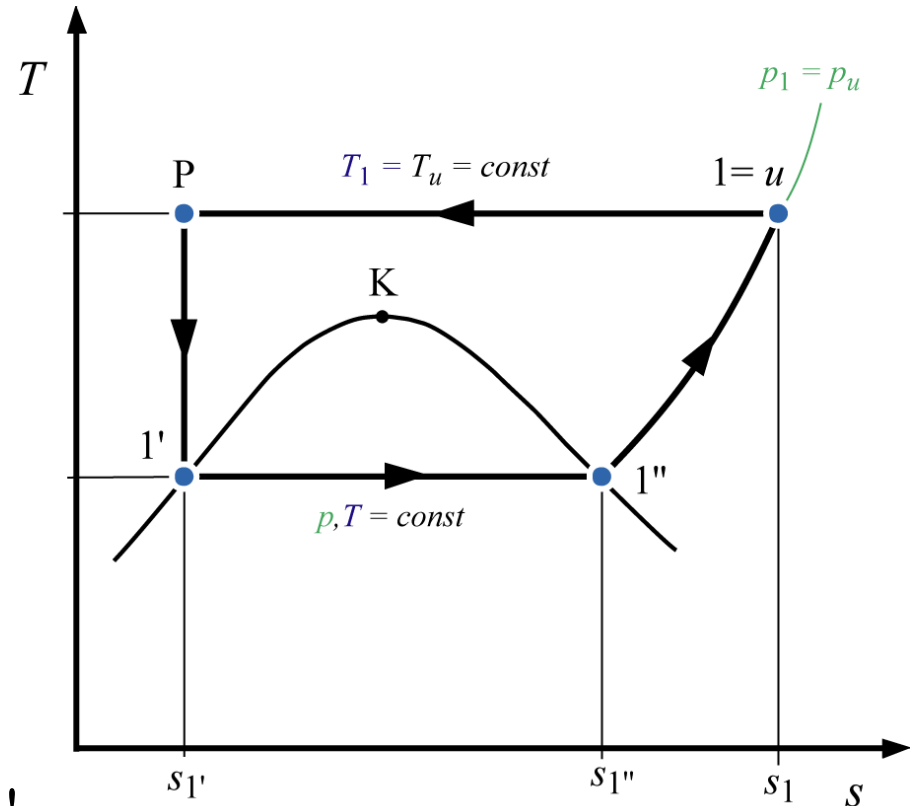
Der Verwirklichung steht für unser

Zahlenbeispiel im Wege, dass der Druck

im Punkt P sehr hohe Werte,

nämlich $p_P = 5 \cdot 10^5$ bar, annehmen würde!

Ein ganz anderer Weg unter Nutzung des Joule-Thomson-Effektes wurde für Luft von Linde vorgeschlagen.



1.8.2 Gasverflüssigung und Joule-Thomson-Effekt

Linde gelang es durch Ausnutzung des Realgasverhaltens von Luft einen wirtschaftlichen Weg zur Gasverflüssigung einzuschlagen.

Kernelement seiner Anlage ist ein Gegenstromwärmetauscher, Rekuperator, mit eingebauter Drossel.

Die Druckabnahme an einer adiabaten Drossel geht bei Luft mit einer Temperaturerniedrigung einher:

Joule-Thomson-Koeffizient $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h > 0$

Prinzipieller Aufbau der Anlage von Linde

1. Möglichst isotherme Kompression der Umgebungsluft
2. Rekuperator mit eingebauter Drossel, selbstverstärkende Kühlung der kompromierten Luft
 - Anfahrvorgang der ursprünglich warmen Anlage bei geschlossenem Entnahmeventil \Rightarrow kont. Temperaturabnahme durch Drosselung und einsetzende Vorkühlung im Rekuperator bis am Drosselaustritt ein Zustand im Nassdampfgebiet erreicht wird.
 - Stationärer Betrieb bei kontinuierlicher Entnahme flüssiger Luft und Abgabe des gesättigten Dampfes am Rekuperatoraustritt an die Umgebung.

