

Literatur:

- Baehr: Thermodynamik
- Elsner: Grundlagen der technischen Thermodynamik
- Bošnjaković: Technische Thermodynamik
- Ernst: Thermodynamik
- Környey: Termodinamika

Thermodynamik:

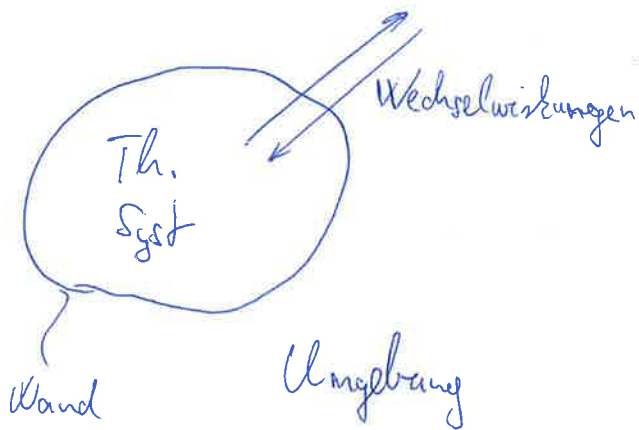
- Gleichgewicht \Rightarrow Thermostatik (kein Zeitabhängigkeit)
- Wärmelehre, vielmehr allgemeine Energielehre:
Energieformen zu unterscheiden, Energieumwandlungen,
gegenseitige Verknüpfung in den Energiebilanz
- Materialeigenschaften

Bemerkungen:

- klassische/phänomenologische Thermodynamik \leadsto
makroskopische Systeme \rightarrow statistischen Thermodynamik
- Zeitabhängigkeit \leadsto Nichtgleichgewichtsthermodynamik

Allgemeine Grundlagen

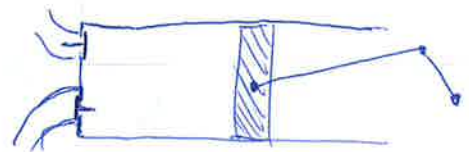
Thermodynamische Systemen: Gegenstand der thermodynamischen Untersuchung, endlicher, begrenzter Raumteil oder Materialteil, außerdem diesem Raumteil/Materialteil gibt es die Umgebung, die Umgebung und das thermodynamische System sind von einer Begrenzungsfläche / Wand (Systemgrenze) getrennt



Thermodynamisches System:

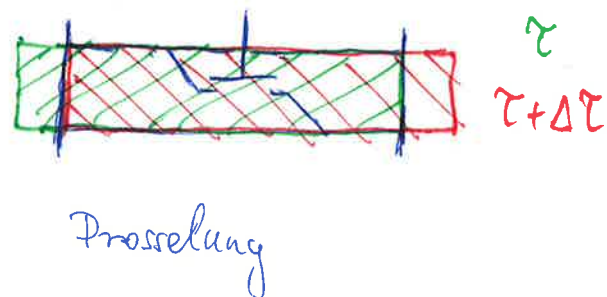
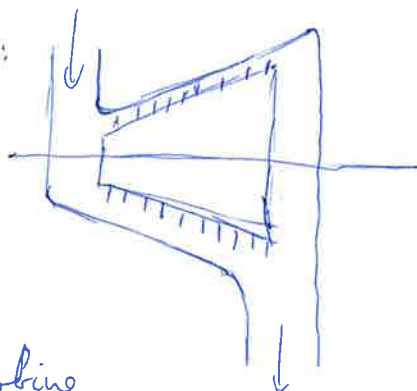
- | | |
|--|--|
| <p><u>offenes</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Raumanteil - Stoffmenge wechselt sich und - Wand ist durchlässig für Materie | <p><u>geschlossenes</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Materialteil - enthält die Stoffmenge - Wand ist undurchlässig für Materie |
|--|--|

Beispiele: geschlossene Systeme:

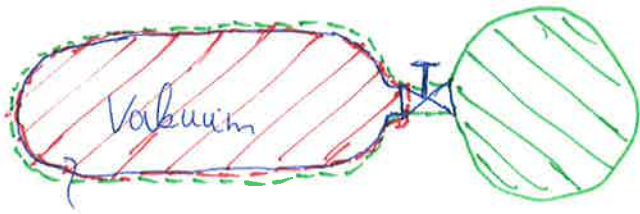


Zylinder eines Verbrennungsmotors während dem Hauptarbeitsprozess

offene Systeme:



Drosselung



$$\tau$$

$$2\Delta\tau$$

offene Systeme können nach geschlossenen Systemen konvertiert werden

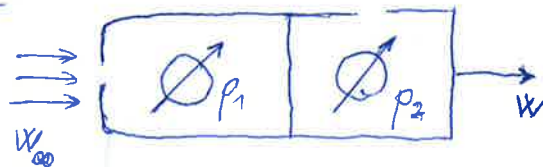
evakuierte Behälter (Leer)

Die Eigenschaften eines Systems ist von Variablen oder physikalische Größe (eingeschrieben) kenngezeichnet. \Rightarrow Nehmen die Variablen eines Systems feste Werte an \Rightarrow das System befindet sich in einem bestimmten Zustand \Rightarrow die Variablen, die den Zustand bestimmen, nennt man ~~alle~~ Zustandsgrößen

\downarrow
die wichtige Eigenschaften des thermodynamischen Systems

Zustandsgrößen: - sind nur in Gleichgewicht verstanden
- sind in mitbewegten Koordinatensystem verstanden

z.B.:



$$p_1 \neq p_2, \text{ aber } f_a^{M_1}$$

$$w_\infty = w \Rightarrow p_1 = p_2$$

in mitbewegten K.S. $w_\infty = w \Rightarrow p_1 = p_2$



Druck = statischer Druck in TD

- sind nur von Zustandsgrößen abhängig

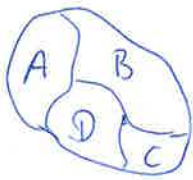
\Rightarrow Zustandsgleichung, z.B.: $p = p(v, T) = \frac{RT}{v}$

Zustandsgrößen:

- extensive \sim : proportional mit der Materialmenge (Masse), addierbar, die Summe der Zustandsgröße der Teilsystemen gibt den Wert der Zustandsgröße des Systems,

z.B.: Masse (m), Volumen (V), innere Energie (U), Enthalpie (H), ...

$$m = m_A + m_B + m_C + m_D$$



- intensiven: in Gleichgewicht haben sie eine homogene Verteilung, nicht additiv,

z.B.: Druck (p), Temperatur (T), chemisches Potential (μ), ...

(massen)spezifische extensive: $\frac{\text{extensive } zG}{\text{Masse}}$, z.B.: $v = \frac{V}{m}$, $u = \frac{U}{m}$, $h = \frac{H}{m}$, ...

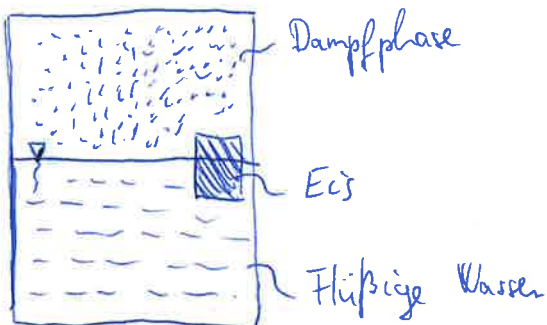
Dichten (oder Volumenspezifische extensive \sim): $\frac{\text{extensive } zG}{\text{Volumen}}$

z.B.: $\rho_{(m)} = \frac{m}{V}$, $\rho_U = \frac{U}{V}$, $\rho_H = \frac{H}{V}$, ...

in Gleichgewicht in einer Phase homogene Verteilung haben (~~in~~ in einer Phase wie die Intensiven)

z.B.:

1 bar
0 °C
H₂O



$\rho_D \neq \rho_E \neq \rho_F$, aber
in einer Phase homogen, z.B.

$$\rho_D(x, y, z, t) = \text{const}$$

Gleichgewicht: die intensive Zustandsgrößen haben homogene Verteilungen,
keine Prozesse laufen ab

↳ zeitliche Folge von Ereignissen, bei der die
vorangehenden Ereignisse die Nachfolgenden
bestimmen \Rightarrow Bei jedem Prozess ändert sich der
Zustand des Systems \Rightarrow Zustandsänderung durchläuft

Ausgleichsprozess: läuft von selbst ab, allgemein gültiger Erfahrungssatz:
ein sich selbst überlassenes (abgeschlossenes) System ^{zutrifft} einem
Gleichgewichtszustand \leadsto die Umkehrung eines Ausgleichs-
prozesses wurde nie beobachtet (Irreversibilität) ^{ich}

Gleichgewichtszustandsänderung: während des ganzen Prozesses sind die
Systeme in Gleichgewicht, der Prozess ist eine Reihe von Gleichgewichten,
das System ist in Gleichgewicht in allen Zeitpunkten. In Wahrheit
existiert nicht, $w=0 \leadsto \emptyset$ Prozess

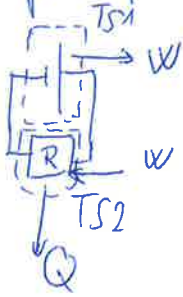
Zustand verändert durch Wechselwirkungen:

↳ Wärme }
↳ Arbeit } Energieübertragungsformen

Wärme (Q) = thermische Wechselwirkung \leadsto Energie durch
Temperaturdifferenz umwandelt wird

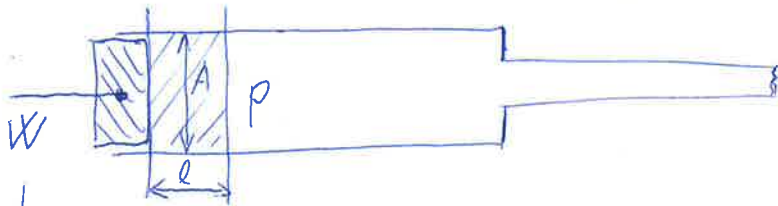
Arbeit (W oder L) = alle nicht-thermische Wechselwirkungen,
z.B.: mechanische, elektrische, magnetische, chemische, ...

Beispiel für Energieumwandlung:



Arbeit \rightarrow Wärme

• Verschiebearbeit / Verschiebeenergie



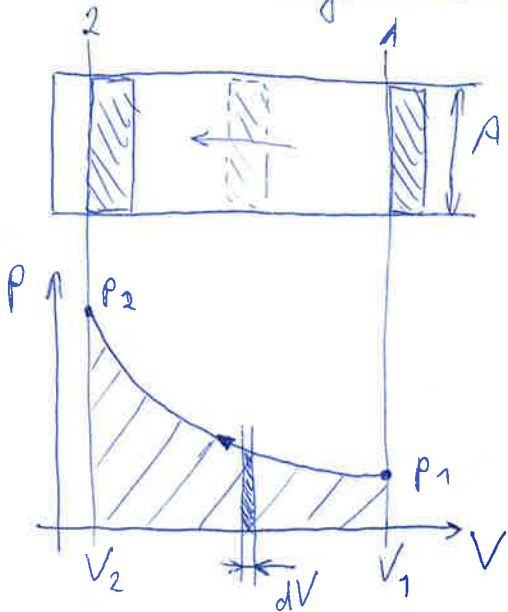
Arbeit nötig die Flüssigkeit mit l zu verschieben

$$W = Fl = (pA) \cdot l = pV \quad \rightsquigarrow \quad \text{Verschiebearbeit: } W = pV \quad \left. \begin{array}{l} \rightsquigarrow \text{ durch} \\ \text{eine} \\ \text{Kontrollfläche} \\ \text{fließende} \\ \text{Energie} \end{array} \right\}$$

- II energie

Flüssigkeit leidet keine Zustandsänderung, nur verschiebt

• Volumenänderungsarbeit



$$p = p(V)$$

$$F = pA$$

$$dW = F dx = p A dx = p dV$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \ominus \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Vorzeichenkonvention:

⊕ System nimmt Energie auf

⊖ System gibt Energie ab

Hauptsätze der Thermodynamik

0-ter Hauptsatz der TD: (nach Sommerfeld)

Es gibt eine Zustandsgröße, die Temperatur. Die Gleichheit der Temperaturen ist die Bedingung des thermischen Gleichgewichts zweier Systeme oder zweier Teile desselben Systems.

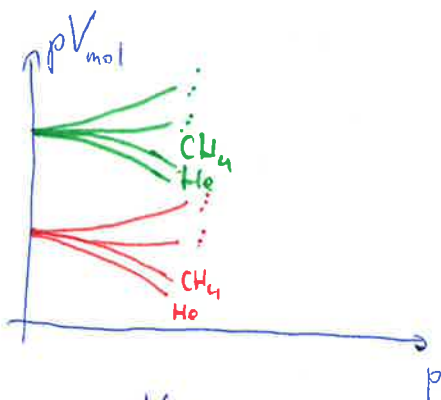
// Anders: es gibt eine intensive Zustandsgröße für alle (mechanische, thermische, ...) Wechselwirkungen, die Gleichheit dieser Zustandsgrößen ist die Bedingung des Gleichgewichts zweier Systeme. //

Gleichgewicht: - symmetrisch: $A \sim B \Leftrightarrow B \sim A$

- transitiv: $\left. \begin{array}{l} A \sim B \\ B \sim C \end{array} \right\} \Rightarrow C \sim A$

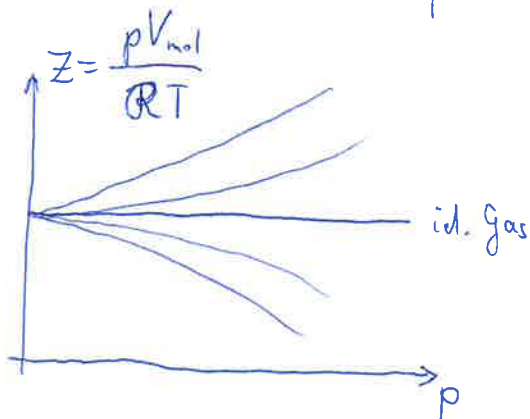
Temperaturmessen, Temperaturskalen

Kelvin - skala \rightarrow Wärmeausdehnung von Gasen



T_1 T_2

$$T_{[K]} = 273,16 \cdot \lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV_{mol})|_{T_1}}{(pV_{mol})|_{273,16K}}$$



ideales Gas: $pV_{mol} = RT$

\uparrow
universale Gaskonstante:

$$R = 8314,4 \frac{J}{K}$$

$$T_{[K]} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV_{mol}}{R}$$

$$R := \frac{Q}{M} \quad - \text{spezifische Gaskonstante}$$

↑
Molmasse

$$p \frac{V_{\text{mol}}}{M} = \frac{Q}{M} T \quad \leadsto \quad p \nu = RT \quad \leadsto \quad pV = mRT$$

$\underbrace{M}_{=0}$

Celsius-Skala: $T_{[^\circ\text{C}]} = T_{[\text{K}]} - 273,15$

Rankine-Skala: $T_{[\text{R}]} = \frac{9}{5} T_{[\text{K}]} = 1,8 T_{[\text{K}]}$

Fahrenheit-Skala: $T_{[^\circ\text{F}]} = 32 + 1,8 T_{[^\circ\text{C}]}$

Erster HS der Thermodynamik: Energieerhaltungsprinzip

Zweiter HS der TD: in der Natur existieren nur irreversible Prozesse. Definiert Entropie. Entropie wächst während eines irreversiblen Prozesses.

Dritter HS der TD: (Nernstsches Postulat) über die Entropie in der Nähe von absolut Nulltemperatur

Erster Hauptsatz der Thermodynamik

- Energieerhaltungsprinzip
- Energieinhalt eines Systems kann durch Wärme, Arbeit und mit der Stoffmenge transportierter Energie verändert werden.
- Energieformen:
 - innere Energie: kinetische + potenzielle + Bindungsenergie der Partikeln (makroskopische Durchschnitt)
 - kinetische Energie
 - potenzielle Energie

- geschlossenes, ruhendes System:

$$u_1 + q_{12} + l_{12} = u_2$$

$$\Delta u = u_2 - u_1 = q_{12} + l_{12}$$

↑ ↑
Endzustand Anfangszustand

$$l_{12} = - \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} p d\sigma + |l_R|$$

Reibungsarbeit \leadsto Gleichgewichtszustandsänderung:
 $l_R = 0$

- geschlossenes, bewegtes System:

- in festem Koordinatensystem:

$$\underbrace{\left(u_2 + \frac{w_2^2}{2} + g z_2 \right)}_{=: e_2} - \underbrace{\left(u_1 + \frac{w_1^2}{2} + g z_1 \right)}_{=: e_1 \text{ (Gesamtenergie)}} = q_{12} + l_{12,m} \quad (1)$$

- in mitbewegtem Koordinatensystem:

$$u_2 - u_1 = q_{12} + l_{12} \quad (2)$$

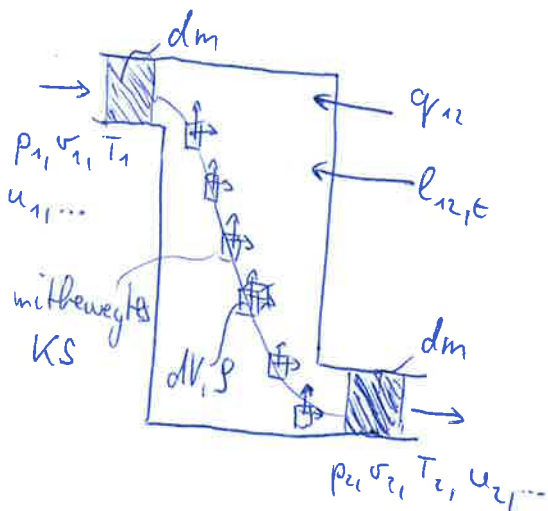
(1) - (2):

$$\frac{1}{2} (\omega_2^2 - \omega_1^2) + g(z_2 - z_1) = l_{12,m} - l_{12}$$

$$l_{12,m} = - \int_{v_1}^{v_2} p(v) dv + |l_{R}| + \frac{1}{2} (\omega_2^2 - \omega_1^2) + g(z_2 - z_1)$$

↳ gelieferte Arbeit an das bewegte System

• offenes, stationäres System



$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V \underbrace{\rho \left(u + \frac{\omega^2}{2} + gz \right)}_{=e} dV &= 0 \\ \frac{d}{dt} m &= 0 \end{aligned} \right\} \text{stationär}$$

Gesamtmasse

$$\underbrace{\left[\left(u_1 + \frac{\omega_1^2}{2} + gz_1 \right) + p_1 v_1 \right]}_{\text{Gesamtenergie beim Eintritt}} + q_{12} + l_{12,t} = \underbrace{\left[\left(u_2 + \frac{\omega_2^2}{2} + gz_2 \right) + p_2 v_2 \right]}_{\text{Gesamtenergie beim Austritt}} dm$$

$$h := u + pv, \quad H := U + pV \quad \leadsto \text{Enthalpie}$$

$$\left(h_2 + \frac{\omega_2^2}{2} + gz_2 \right) - \left(h_1 + \frac{\omega_1^2}{2} + gz_1 \right) = q_{12} + l_{12,t} \quad (3)$$

- in mitbewegtem Koordinatensystem:

$$u_2 - u_1 = q_{12} + l_{12} \quad (4)$$

(3) - (4)

$$\underbrace{\left(h_2 - u_2 + \frac{w_2^2}{2} + gz_2 \right)}_{= p_2 v_2} - \underbrace{\left(h_1 - u_1 + \frac{w_1^2}{2} + gz_1 \right)}_{= p_1 v_1} = l_{12,t} - l_{12}$$

$$l_{12,t} = l_{12} + p_2 v_2 - p_1 v_1 + \frac{1}{2} (w_2^2 - w_1^2) + g(z_2 - z_1)$$

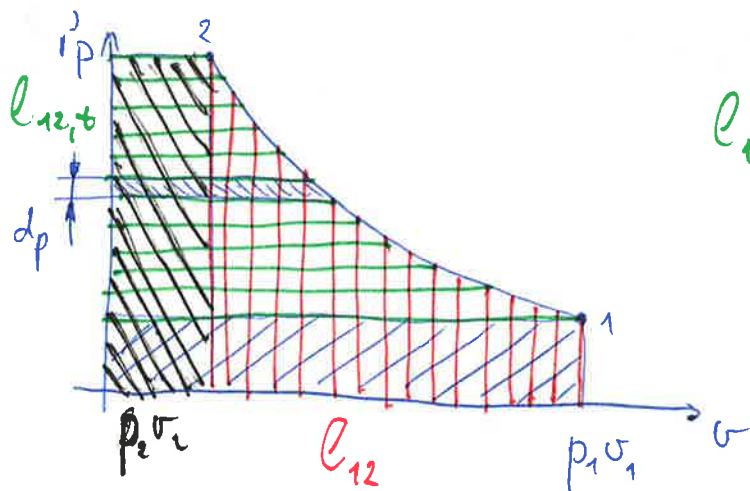
Nehmen wir an, das E_{kin} und E_{pot} unverändert bleibt, dann:

$$\underbrace{l_{12,t}}_{= 0} = l_{12} + p_2 v_2 - p_1 v_1 = - \int_{v_1}^{v_2} p(v) dv + p_2 v_2 - p_1 v_1 \quad (+ |l_R|)$$

= 0 bei der
Gleichgewichtsstands-
änderung

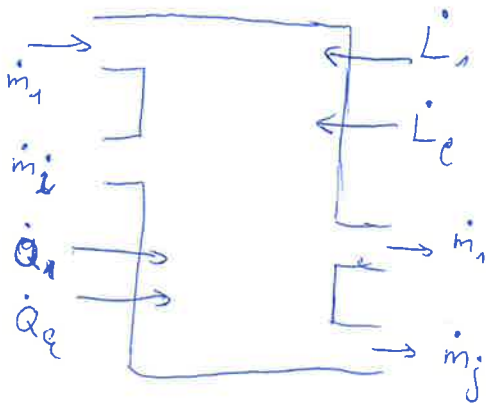
$$= - \int_{v_1}^{v_2} p(v) dv + \int_1^2 d(pv) =$$

$$= - \int_{v_1}^{v_2} p(v) dv + \int_1^2 (v dp + p dv) = \int_{p_1}^{p_2} v(p) dp$$



$$l_{12,t} = l_{12} + p_2 v_2 - p_1 v_1$$

- offenes, instationäres System



$$\frac{d}{dt} \int_V \underbrace{\rho \left(u + \frac{w^2}{2} + gz \right)}_e dV = \frac{d}{dt} E \neq 0$$

$$\frac{dE}{dt} = \underbrace{\sum_k \dot{Q}_k}_{\text{Wärmestrom}} + \underbrace{\sum_l \dot{L}_l}_{\substack{\text{Leistung} \\ \text{("Arbeitsstrom")}}} + \underbrace{\sum_i \left(\underbrace{u_i + p_i v_i}_{h_i} + \frac{w_i^2}{2} + gz_i \right) \dot{m}_i}_{\substack{\uparrow \\ \text{Massenstrom}}} - \sum_j \left(h_j + \frac{w_j^2}{2} + gz_j \right) \dot{m}_j$$

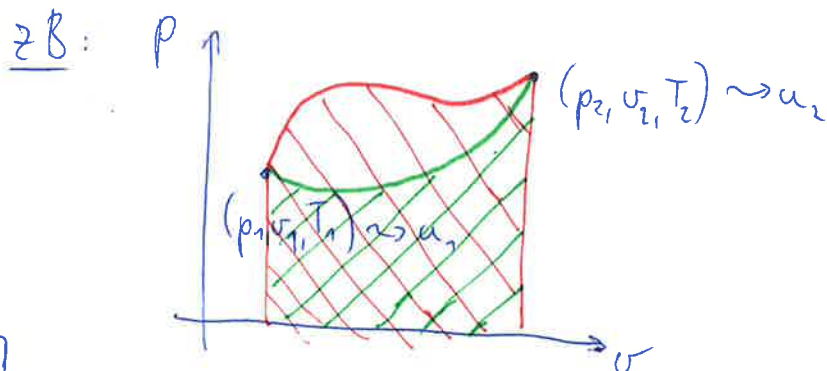
mit der Stoffmenge transportierte
Energieröme

Im Allgemeinen:

$$dU = dQ + dL \quad \rightsquigarrow \quad du = dq + dl$$

Differenz zwischen d und dt :

u ist eine Zustandsgröße: hängt von dem Weg des Prozesses nicht ab
 q und l sind Wechselwirkungen: hängen von dem Weg des Prozesses ab



$d \rightsquigarrow$ totales Differenzial

$dt \rightsquigarrow$ infinitesimale Veränderung

• sei $u = u(v, T)$

$$\left. \begin{aligned} du &= \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T dv + \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v dT \\ du &= dq + dl = dq - p dv \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T dv + \frac{\partial u}{\partial T} \Big|_v dT &= dq - p dv \\ \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T &= -p \end{aligned}$$

sei $v = \text{konst}$

$$du = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v dT = c_v dT = dq \Big|_v \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial T} \Big|_v =: c_v$$

\downarrow
isochore spezifische
Wärmekapazität
(thermodynamische
Stoffeigenschaft)

• sei $h = h(p, T)$

$$\begin{aligned} dh &= d(u + pv) = du + p dv + v dp = \overbrace{dq - p dv}^{du} + p dv + v dp = \\ &= dq + v dp = \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p dT \end{aligned}$$

sei $p = \text{konst}$

$$dh = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p dT = c_p dT = dq \Big|_p \Rightarrow \frac{\partial h}{\partial T} \Big|_p =: c_p \rightarrow \text{isobare spezifische Wärmekapazität}$$

Einige thermodynamische Stoffeigenschaften:

$$c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v \quad c_p = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p$$

$$\beta := \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \quad - \text{ kubische isobare Ausdehnungskoeffizient}$$

$$\chi := -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T \quad - \text{ isotherme Kompressibilitätskoeffizient}$$

Ideales Gas: $u = u(T)$, $h = h(T)$

$$p v = R T$$

$$du = \cancel{\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T} dv + \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v dT = c_v dT \quad (5)$$

$$dh = \cancel{\left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T} dp + \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p dT = c_p dT \quad (6)$$

$$(6) - (5): \quad \underbrace{dh - du} = (c_p - c_v) dT$$

$$d(h - u) = d(pv)$$

$$\frac{d(pv)}{dT} = \boxed{R = c_p - c_v}$$

adiabatische Exponent

$$\downarrow \\ \kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

Im Allgemeinen: $c_v = c_v(T)$ und $c_p = c_p(T)$

Perfektes Gas: ideales Gas + $c_p = \text{konst}$ + $c_v = \text{konst}$

$$d\ell = -p dv$$

\uparrow Intensive z_g \uparrow spezifische extensive z_g

$$dq = c dT$$

\downarrow werteabhängig (c_p, c_v, \dots)

$$d\ell = \underbrace{U_e}_{\text{el. Spannung}} d\underbrace{q_e}_{\text{el. Ladung}}$$

$$dq = \text{Int } d(\text{sp. Ext}) ?$$

$$dq = T ds$$

\uparrow spezifische Entropie

$$dq = du + p dv = \underbrace{du + p dv + v dp - v dp}_{dh} = dh - v dp$$

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv = \frac{1}{T} dh - \frac{v}{T} dp =$$

$\underbrace{c_v dT}_{\frac{R}{v}}$ $\underbrace{c_p dT}_{\frac{R}{p}}$

$$= \frac{c_v}{T} dT + \frac{R}{v} dv = \frac{c_p}{T} dT - \frac{R}{p} dp$$

~~$s(T, v) = \int \frac{1}{T} ds$~~

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT + \int_{v_1}^{v_2} \frac{R}{v} dv = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \frac{R}{p} dp =$$

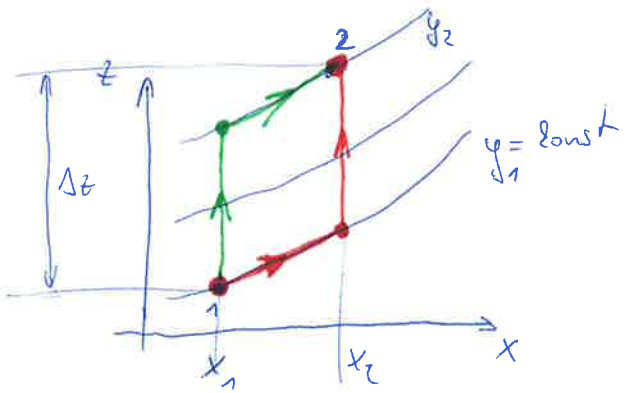
$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT + R \ln \frac{v_2}{v_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

\downarrow für perfektes Gas

$$= c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$s(v, T) = s_0(v_0, T_0) + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0}$$

$$s(p, T) = s_0(p_0, T_0) + c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}$$



$$\Delta z = \int \dots dx \Big|_{y_1 = \text{const}} + \int \dots dy \Big|_{x_2 = \text{const}}$$

$$\Delta z = \int \dots dy \Big|_{x_1 = \text{const}} + \int \dots dx \Big|_{y_2 = \text{const}}$$

Einfache Zustandsänderungen idealer Gase

ideales Gas:

$$p \nu = RT \quad , \quad R = \frac{R}{M}$$

$$u = u(T) \quad du = c_v dT$$

$$h = h(T) \quad dh = c_p dT$$

$$du = dq + dl = c dT - p d\nu \Rightarrow c dT = du + p d\nu$$

$$u = u(\nu, T) \Rightarrow du = \left. \frac{\partial u}{\partial \nu} \right|_T d\nu + \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_\nu dT$$

$$c dT = \left. \frac{\partial u}{\partial \nu} \right|_T d\nu + \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_\nu dT + p d\nu = \left(\left. \frac{\partial u}{\partial \nu} \right|_T + p \right) d\nu + \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_\nu dT$$

$$c = \left(\left. \frac{\partial u}{\partial \nu} \right|_T + p \right) \frac{d\nu}{dT} + \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_\nu$$

$$h = u + p\nu \Rightarrow dh = du + p d\nu + \nu dp$$

$$c dT = dh - \nu dp$$

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

$$c dT = \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p dT - \nu dp = \left(\left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T - \nu \right) dp + \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p dT$$

$$c = \left(\left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T - \nu \right) \frac{dp}{dT} + \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p$$

$$c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_\nu = \left(\left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T - \nu \right) \frac{dp}{dT} + \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p \stackrel{\text{id. Gas}}{=} (0 - \nu) \frac{R}{\nu} + c_p = -R + c_p$$

$$c_p = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p = \left(\left. \frac{\partial u}{\partial \nu} \right|_T + p \right) \frac{d\nu}{dT} + \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_\nu \stackrel{\text{id. Gas}}{=} (0 + p) \frac{R}{p} + c_v = R + c_v$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = R$$

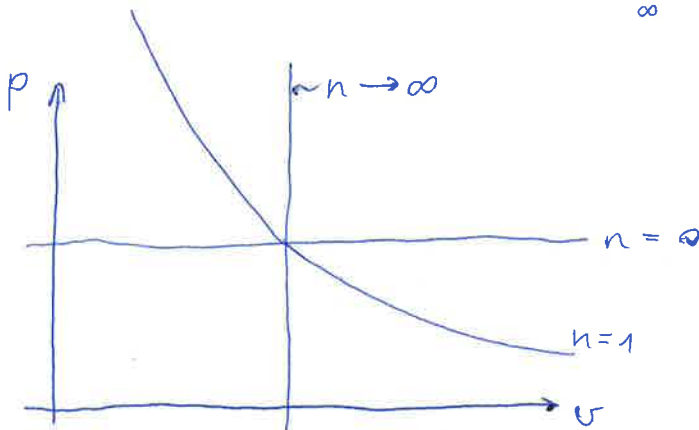
$\kappa := \frac{C_p}{C_v}$ - Verhältnis der isobaren und isochoren spezifischen Wärmekapazitäten

polytrope Zustandsänderung: $p v^n = \text{const}$ (1)
polytroper Exponent

$n = 0$ $p \cdot v^0 = p \cdot 1 = p = \text{const} \Rightarrow$ isobare Zü

$n = 1$ $p v = \text{const} = RT \Rightarrow$ isotherme Zü

$n \rightarrow \infty$ " $p v^\infty = \text{const}$ " \Rightarrow $\sqrt[n]{p}$ " $v = \text{const} \Rightarrow$ isochore Zü
id. Gas



für ideales Gas:

$$\frac{p v}{T} = \text{const} \quad (2)$$

(1) : $T v^{n-1} = \text{const}$

(1) : $T^n p^{1-n} = \text{const}$
 (2)ⁿ : $T p^{\frac{1-n}{n}} = \text{const}$

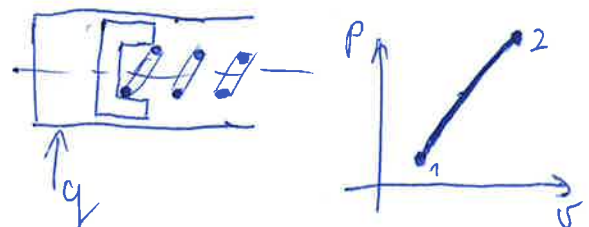
$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dT = c_v(T_2 - T_1)$$

P.G.

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT = c_p(T_2 - T_1)$$

P.G.

Bsp. für nichtpolytrope Zustandsänderung: Ausdehnung eines Gases gegen eine Feder



• Ausdehnungsarbeit:

$$l_{\text{re}} = - \int_{v_1}^{v_2} p(v) dv = - p_1 v_1^n \int_{v_1}^{v_2} v^{-n} dv =$$

$$p_1 v_1^n = p v^n$$

$$p(v) = p_1 v_1^n v^{-n}$$

$$= \begin{cases} \neq 1 \\ n \neq 1 \end{cases} - \frac{p_1 v_1^n}{1-n} \left[v^{1-n} \right]_{v_1}^{v_2} = - \frac{p_1 v_1^n}{1-n} (v_2^{1-n} - v_1^{1-n}) = - \frac{p_1 v_1}{1-n} \left[\left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{1-n} - 1 \right] \stackrel{\text{id.g.}}{=} \\ = - \frac{RT_1}{1-n} \left[\left(\frac{T_2}{T_1} \right) - 1 \right] = \frac{R}{n-1} [T_2 - T_1]$$

$$\begin{cases} n=1 \\ \neq 1 \end{cases} - p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = p_1 v_1 \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

• Technische Arbeit:

$$l_{\text{re,t}} = \int_{p_1}^{p_2} v(p) dp = p_1^{\frac{1}{n}} v_1 \int_{p_1}^{p_2} p^{-\frac{1}{n}} dp =$$

$$p_1 v_1^n = p v^n$$

$$v = p_1^{\frac{1}{n}} v_1 p^{-\frac{1}{n}}$$

$$= \begin{cases} \neq 1 \\ n \neq 1 \end{cases} \frac{p_1^{\frac{1}{n}} v_1}{1 - \frac{1}{n}} \left[p^{1 - \frac{1}{n}} \right]_{p_1}^{p_2} = \frac{p_1^{\frac{1}{n}} v_1}{\frac{n-1}{n}} (p_2^{1 - \frac{1}{n}} - p_1^{1 - \frac{1}{n}}) = \frac{n}{n-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1 - \frac{1}{n}} - 1 \right] =$$

$$= \frac{n}{n-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{n-1} - 1 \right] \stackrel{\text{id.gas}}{=} \frac{n}{n-1} RT_1 \left[\frac{T_2}{T_1} - 1 \right] =$$

$$\begin{cases} p_1 v_1^n = p_2 v_2^n \\ \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^n \Rightarrow \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} = \left[\left(\frac{v_2}{v_1} \right)^n \right]^{\frac{n-1}{n}} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{n-1} \end{cases} = \frac{n}{n-1} R (T_2 - T_1)$$

$$\begin{cases} n=1 \\ \neq 1 \end{cases} = p_1 v_1 \ln \frac{p_2}{p_1} = p_2 v_2 \ln \frac{v_2}{v_1}$$

n	l_{12}	$l_{n,t}$
0	$-p_1 (v_2 - v_1) = -R (T_2 - T_1)$	0
1	$p_1 v_1 \ln \frac{v_1}{v_2} = p_1 v_1 \ln \frac{p_2}{p_1} = RT \ln \frac{v_1}{v_2}$	$p_1 v_1 \ln \frac{v_1}{v_2} = p_1 v_1 \ln \frac{p_2}{p_1}$
n	$\frac{p_1 v_1}{n-1} \left[\left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} - 1 \right] = \frac{R}{n-1} (T_2 - T_1)$	$\frac{n}{n-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} - 1 \right] = \frac{n}{n-1} R (T_2 - T_1)$
∞	0	$v (p_2 - p_1) = R (T_2 - T_1)$

• Übertragene Wärme:

$$du = dq + dl = dq - p dv$$

$$dq = du - dl$$

$$q_{12} = (u_2 - u_1) - l_{12} = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dT - l_{12} =$$

$$du = c_v(T) dT$$

$$= \begin{cases} n=1 & (T_1=T_2) \\ -l_{12} = -p_1 v_1 \ln \frac{v_1}{v_2} = -RT \ln \frac{v_1}{v_2} = -RT \ln \frac{p_2}{p_1} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n \neq 1 \\ \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dT - \frac{R}{n-1} (T_2 - T_1) = c_v (T_2 - T_1) - \frac{R}{n-1} (T_2 - T_1) = \end{cases}$$

P.G.

$$= \left(c_v - \frac{R}{n-1} \right) (T_2 - T_1) = C_n (T_2 - T_1)$$

• Spezifische polytrophe Wärmekapazität

$$C_n := c_v - \frac{R}{n-1} = c_v - \frac{c_p - c_v}{n-1} = c_v - \frac{\kappa c_v - c_v}{n-1} = c_v \left(1 - \frac{\kappa - 1}{n-1} \right) =$$

$c_p - c_v = R$ $c_p = \kappa c_v$

$$= c_v \frac{n - \kappa}{n - 1} = \frac{n - \kappa}{\kappa(n - 1)} c_p$$

$c_v = \frac{c_p}{\kappa}$

$$c_n > 0 \Leftrightarrow \left\{ n - \kappa > 0 \wedge n - 1 > 0 \right\} \vee \left\{ n - \kappa < 0 \wedge n - 1 < 0 \right\}$$

$$\left\{ n > \kappa \wedge n > 1 \right\} \vee \left\{ n < \kappa \wedge n < 1 \right\}$$

$$\left\{ n > \kappa (> 1) \right\} \vee \left\{ n < 1 (< \kappa) \right\}$$

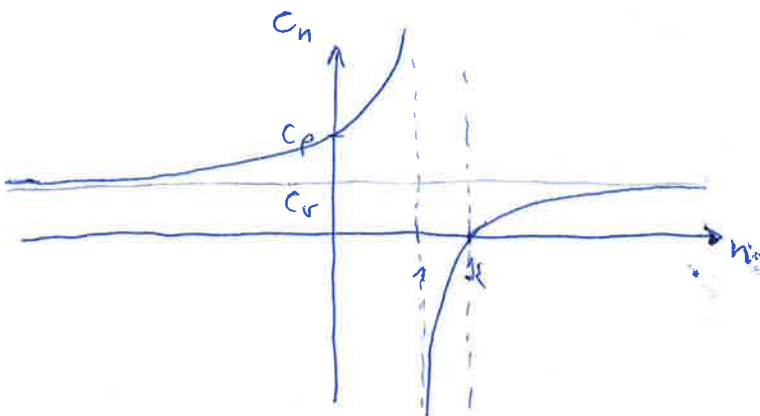
$$c_n = 0 \Leftrightarrow n - \kappa = 0 \Leftrightarrow n = \kappa$$

in diesem Fall: $q_{12} = 0 \Leftrightarrow$ adiabatischer Prozess $\Rightarrow \kappa =$ adiabatischer Exponent

$$c_n < 0 \Leftrightarrow \left\{ n - \kappa > 0 \wedge n - 1 < 0 \right\} \vee \left\{ n - \kappa < 0 \wedge n - 1 > 0 \right\}$$

$$\left\{ n > \kappa \wedge n < 1 \right\} \vee \left\{ n < \kappa \wedge n > 1 \right\}$$

$$\left\{ \emptyset, \text{weil } 1 < \kappa \right\} \vee \left\{ 1 < n < \kappa \right\}$$



n	q_{12}	c_n
0	$c_p (T_2 - T_1)$	c_p
1	$-l_{12} = -l_{12,t} = -RT \ln \frac{v_2}{v_1} = -RT \ln \frac{p_2}{p_1}$	" ∞ "
κ	0	0
∞	$c_v (T_2 - T_1)$	c_v

• Entropie

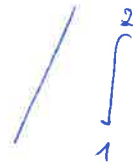
$$du = Tds - pdv$$

$$dh = d(u+pv) = du + pdv + vdp = Tds - pdv + pdv + vdp = Tds + vdp$$

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv = \frac{1}{T} dh - \frac{v}{T} dp =$$

$$= \frac{c_v}{T} dT + \frac{p}{T} dv = \frac{c_p}{T} dT - \frac{v}{T} dp$$

id. Gas:
 $du = c_v dT$
 $dh = c_p dT$



$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v(T)}{T} dT + \int_{v_1}^{v_2} \frac{p}{T} dv = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \frac{v}{T} dp =$$

Perfekter Gas

$$= c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$s(v, T) = s_0(v_0, T_0) + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0}$$

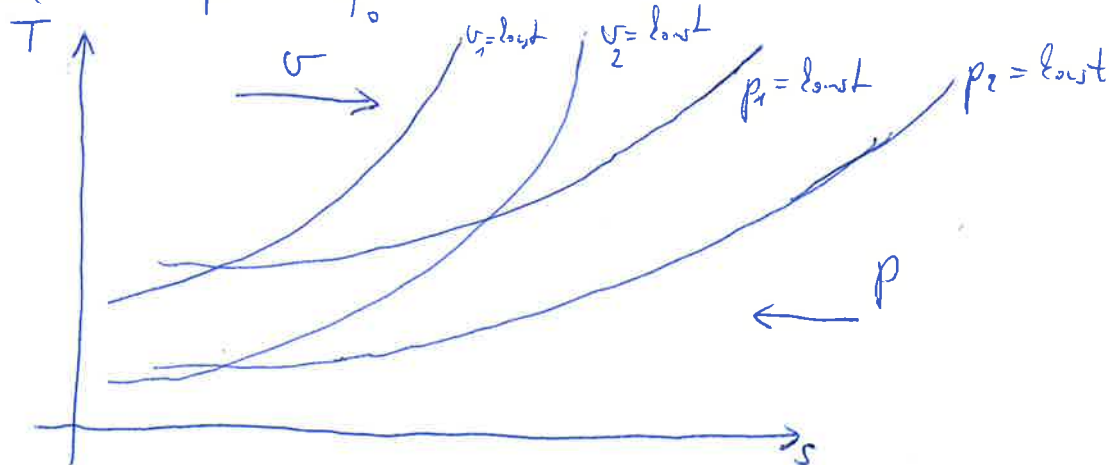
$$s(p, T) = s_0(p_0, T_0) + c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}$$

sei $s_0 := 0$ und $v = \text{konst}(=v_0)$:

$$s(T) = c_v \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow T(s) = T_0 e^{\frac{s}{c_v}} \rightsquigarrow \text{für } v = \text{konst}$$

sei $s_0 := 0$ und $p = \text{konst}(=p_0)$:

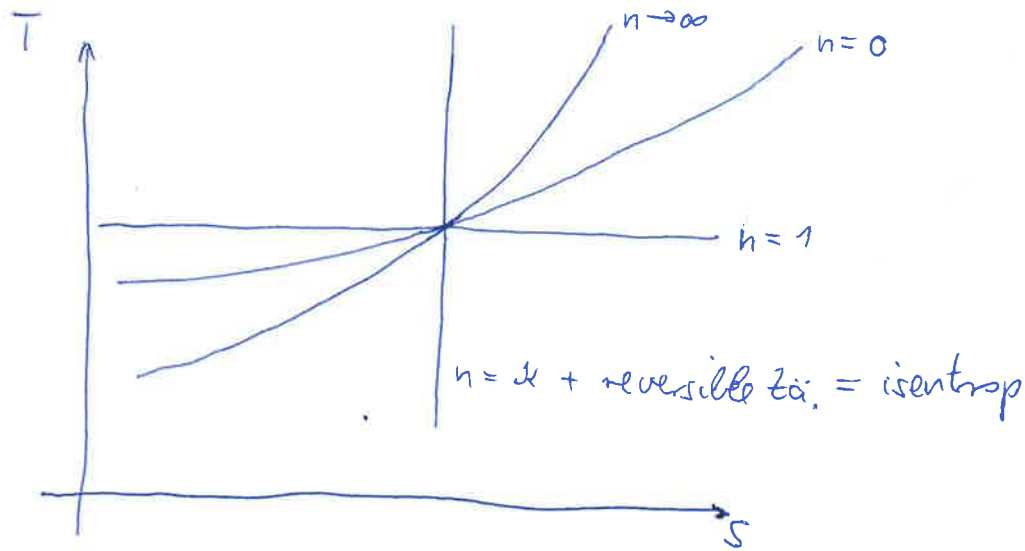
$$s(T) = c_p \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow T(s) = T_0 e^{\frac{s}{c_p}} \rightsquigarrow \text{für } p = \text{konst}$$



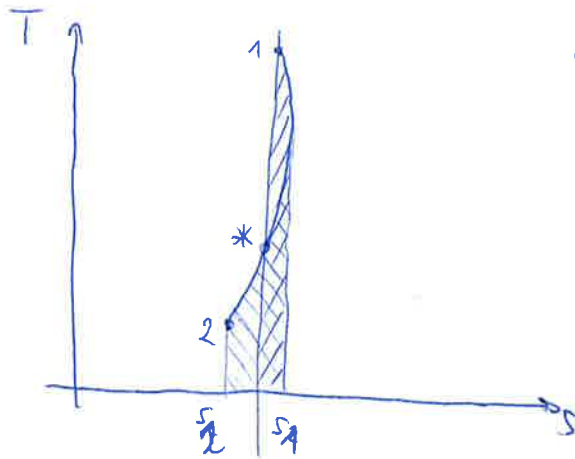
$$v_1 < v_2$$

$$p_1 > p_2$$

polytrope Zustandsänderungen auf der T-s Ebene:



im Allgemeinen: adiabatisch \neq isentrop



$$q_{12} = -q_{21} \Rightarrow \sum q = 0$$

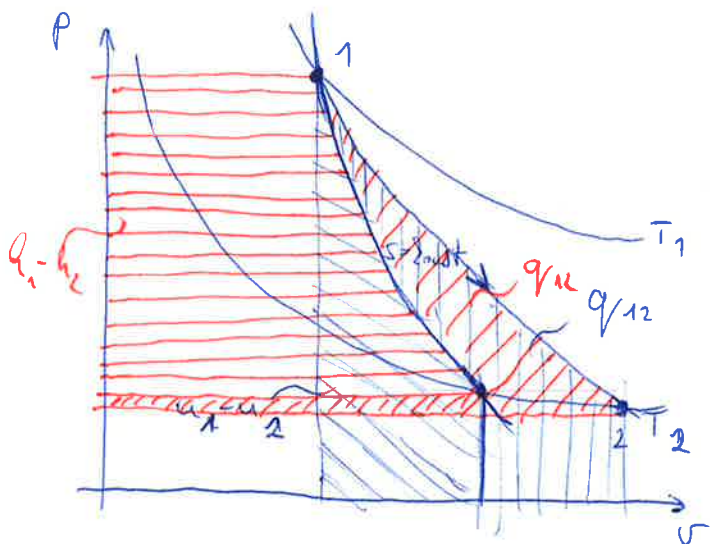
aber $s = konst!$

hier c_v und c_p sind Funktionen von T

für perfekte Gase: $T-s \leftrightarrow h-s \leftrightarrow u-s$

$$\parallel u(T) = c_v T, \quad h(T) = c_p T \parallel$$

Darstellungen auf dem p-v Diagramm



$$du = Tds - pdv \quad dh = Tds + vdp$$

$s = konst$: $du|_s = -pdv \approx$ adiabatische ZÄ und damit

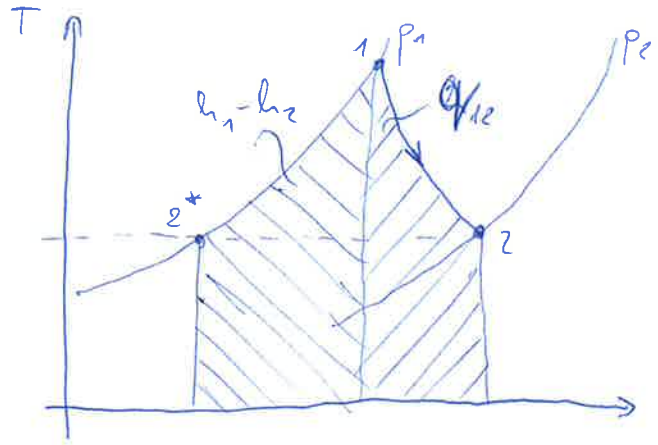
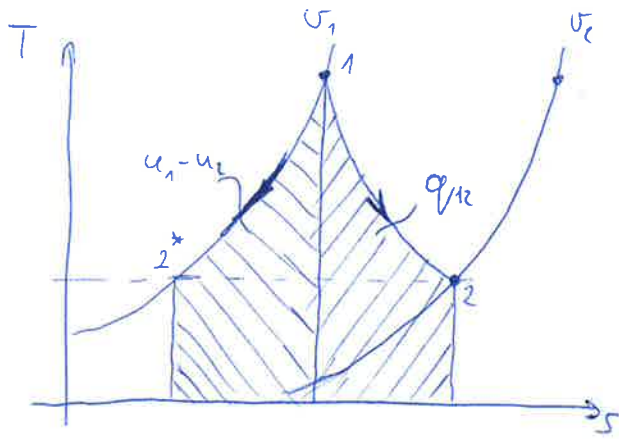
$$dh|_s = vdp = l_{12,t}/s \quad \text{technisches Arbeit}$$

1. HS:

$$q_{12} = u_2 - u_1 - l_{12} = -(u_1 - u_2) - l_{12}$$

$$q_{12} = h_2 - h_1 - l_{12,t}$$

Darstellungen auf dem T-s Diagramm:



$$du = Tds - pdv$$

$$v = \text{konst} = v_1$$

$$du|_v = Tds|_v \rightarrow \text{isochore zu und die dazu gehörige übertragene Wärme}$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$p = \text{konst} = p_1$$

$$dh|_p = Tds|_p \rightarrow \text{isobare zu und die dazu gehörige übertragene Wärme}$$

1. HS:

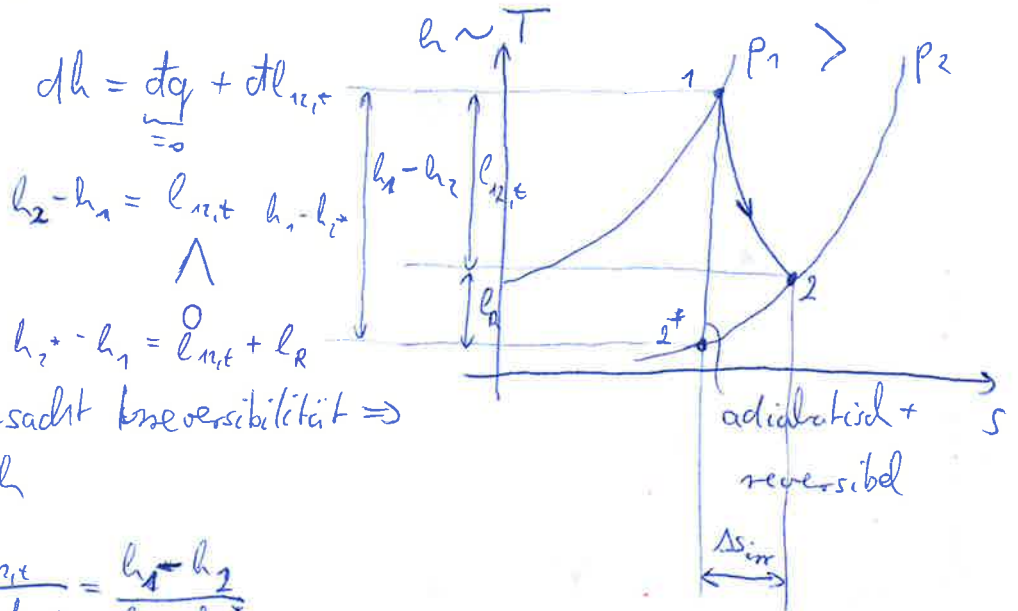
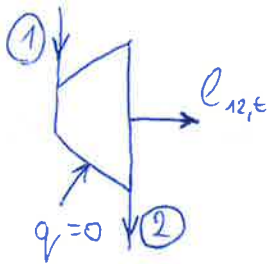
$$l_{12} = -(u_1 - u_2) - q_{12}$$

1. HS:

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

Irreversible Zustandsänderungen ($\Delta E_{kin} = 0$ und $\Delta E_{pot} = 0$)

- Expansion in einer Turbin: adiabatischer, irreversibler Druckabfall



$$dh = dq + dl_{12,t}$$

$$h_2 - h_1 = l_{12,t} + h_1 - h_1^*$$

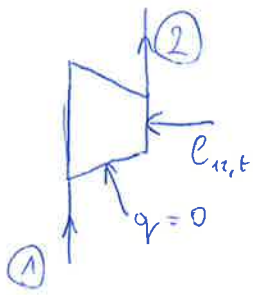
$$h_2 - h_1 = 0 + l_{12,t} + l_R$$

Reibungsverlust verursacht Irreversibilität \Rightarrow Entropie erhöht sich

$$\eta = \frac{\text{Gewinn}}{\text{Aufwand}} = \frac{l_{12,t}}{h_1 - h_2^*} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_2^*}$$

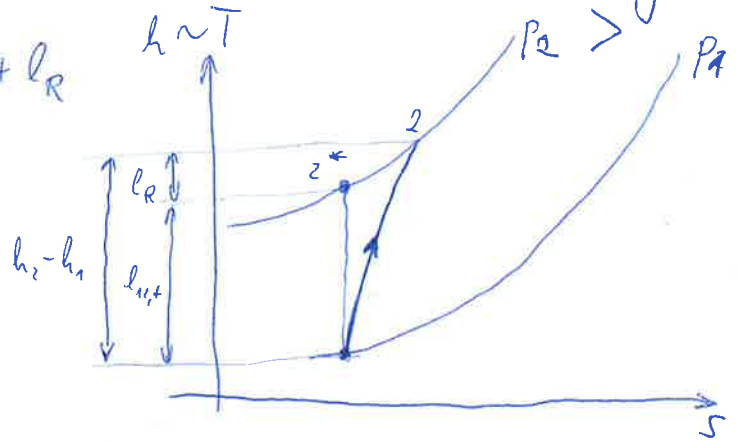
Wirkungsgrad

- Kompression in einem Kompressor: adiabatische, irreversible Druckerhöhung



$$h_2 - h_1 = l_{12,t} + l_R$$

$$h_{2^*} - h_1 = l_{12,t}$$

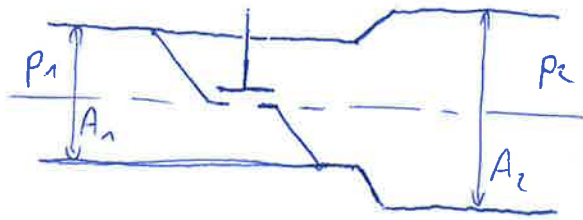


$$\eta = \frac{l_{12,t}}{h_2 - h_1} = \frac{h_{2^*} - h_1}{h_2 - h_1}$$

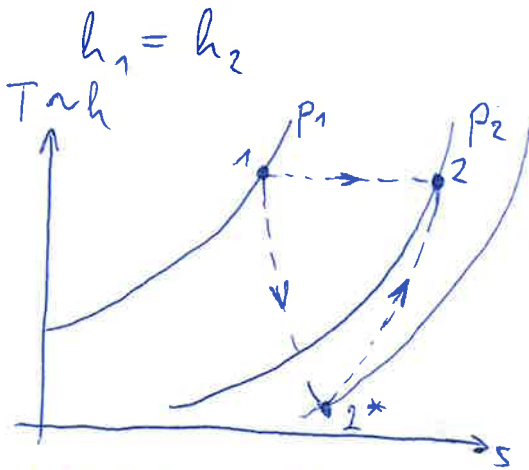
- Drosselung: adiabatischer, irreversibler Druckabfall

$$h_1 + \frac{w_1^2}{2} + gz_1 + \underbrace{l_{12,t}}_{=0} + \underbrace{q_{12}}_{=0 \text{ (ad)}} = h_2 + \frac{w_2^2}{2} + gz_2$$

(leistet keine Arbeit)

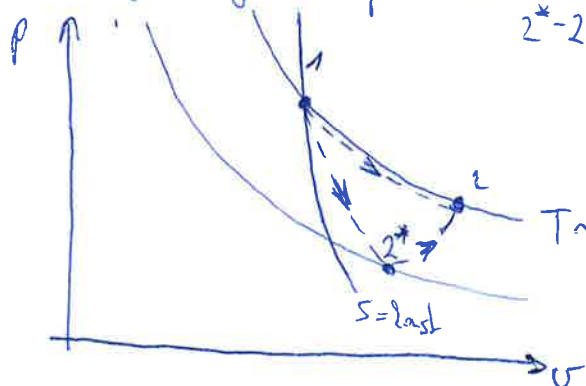


$$\left. \begin{array}{l} w_1^2 = w_2^2 \\ p_1 > p_2 \end{array} \right\} \Rightarrow A_1 < A_2$$



Der Medium ^{wird} beschleunigt, während seiner Druck abnimmt \Rightarrow Expansion $1-2^*$
 \Rightarrow h abnimmt, E_{kin} zunimmt

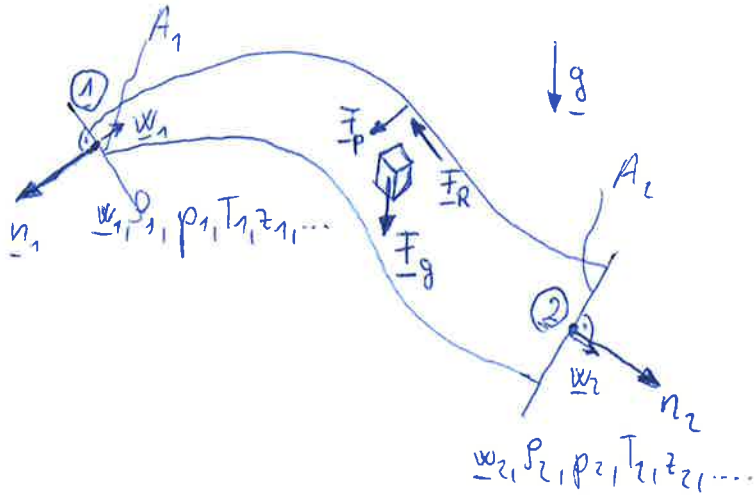
Nichtgleichgewichtsprozess



Zunächst wird diese Hochgeschwindigkeitsströmung wegen der inneren Reibung verlangsamt, E_{kin} wird in innere Energie umgewandelt, während p ein bisschen ~~zunimmt~~ ^{abnimmt} wegen des Impulsaustausch zwischen den Partikeln ~~zunimmt~~ ^{zunimmt}

$$T \sim h = \text{const}$$

Strömung idealer Gase



- \underline{F}_p - Kraft vom Druck
- \underline{F}_g - Kraft von der Feldstärke (Gewichtskraft)
- \underline{F}_R - Reibungskraft

stationäre Strömungen: $\frac{d}{dt}(\) = 0$

- Kontinuitätsgleichung (Massenbilanz)

$$\underbrace{\rho_1 A_1 w_1}_{\dot{m}_1} = \underbrace{\rho_2 A_2 w_2}_{\dot{m}_2} \quad // \rho = \frac{1}{v} //$$

- Bewegungsgleichung (Impulsbilanz)

$$\underline{F} = \frac{d}{dt} \underline{l} = \frac{d}{dt} (m \underline{w}) = \underbrace{\dot{m} \underline{w}}_{= \text{konst}} + \underbrace{m \dot{\underline{w}}}_{= \text{konst} = 0} \quad (\text{stationär})$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \underline{l} &= \dot{m} (\underline{w}_2 - \underline{w}_1) = \frac{1}{v_1} A_1 \underline{w}_1 (\underline{w}_2 - \underline{w}_1) \\ \underline{F} &= -(\underline{n}_1 p_1 A_1 + \underline{n}_2 p_2 A_2) + \underline{F}_p + \underline{F}_g + \underline{F}_s \end{aligned} \right\} \underline{F} = \frac{d}{dt} \underline{l}$$

falls $A = \text{konst}$, waagerechtes Rohr, reibungsfreie Strömung:

$$\frac{w_1}{v_1} (w_2 - w_1) = p_1 - p_2$$

- Euler Hauptatz (Energiebilanz)

$$\begin{aligned} \left(h_1 + \frac{w_1^2}{2} + g z_1 \right) + q_{12} + \underbrace{l_{12,t}} &= h_2 + \frac{w_2^2}{2} + g z_2 \\ &= \int_{p_1}^{p_2} v(p) dp + |l_R| + \frac{1}{2} (w_2^2 - w_1^2) + g (z_2 - z_1) = 0 \end{aligned}$$

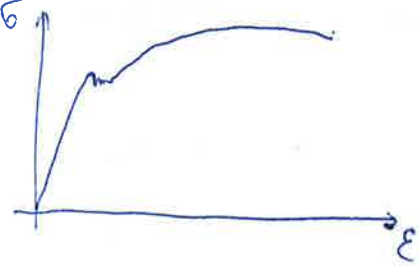
- Materialmodell (Konstitutionsgleichung)

$$\begin{aligned} p v &= R T \\ dh &= c_p(T) dT \end{aligned} \quad \left(\begin{array}{l} R = c_p - c_v \\ \kappa = \frac{c_p}{c_v} \end{array} \right)$$

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

- über Irreversibilitäten: in Wahrheit sind nur irreversible Zustandsänderungen: ein Prozess kann spontan in eine Richtung ablaufen.

- einige Beispiele:
- alle Prozesse, ^{bei} denen Reibung stattfindet
 - Wärmeübertragung (Wärme „strömt“ sich selbst von dem Raumteil mit höherer Temperatur auf den Raumteil mit niedriger Temperatur)
 - Mischungsprozesse
 - Plastische Verformungen (mechanische Prozesse über die Fließgrenze)



- Drasselung

- Aussagen von Kelvin und Planck:

„Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs“.

- ⇒
- Perpetuum Mobile zweiter Art existiert nicht
 - Wärme und Arbeit sind nicht äquivalent, Arbeit kann unbeschränkt ~~auf~~ ⁱⁿ Wärme umgewandelt werden, aber Wärme kann nur teilweise in Arbeit umgewandelt werden.

- Aussagen von Clausius:

„Es gibt keine Zustandsänderungen, deren einziges Ergebnis die Übertragung von Wärme von einem Körper niedrigerer auf einem Körper höherer Temperatur ist“

- Aussage von Poyogine:

- zweiter Hauptsatz definiert die absolute Temperatur T und Entropie S :

T - intensive Zg.

$S = \frac{S}{m} \rightarrow$ extensive Zg.

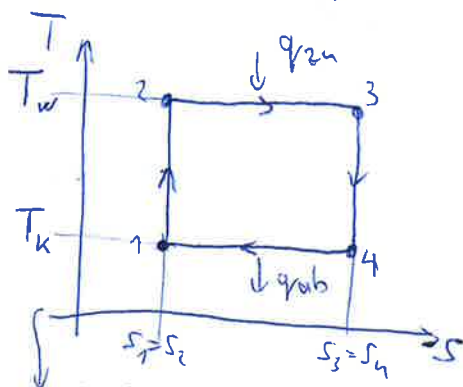
(elementare) Reibungsarbeit

$dq = Tds \rightarrow$ für reversible Prozesse, $dq + dl_R = Tds$

- Aussage von Poyogine:

$$dS = dS_{rev} + dS_{irr} = \frac{dQ}{T} + \underbrace{dS_{irr}}_{\geq 0} \quad (=0 \Rightarrow \text{reversibler Prozess})$$

- Carnotscher Kreisprozess:



1 → 2: adiabatisch und reversible = isentropische Kompression

2 → 3: isotherme Wärmezufuhr

3 → 4: adiabatisch und reversible = isentrope Expansion

4 → 1: isotherme Wärmeabfuhr

abläuft zwischen zwei unendlich großen Wärmehäusern (die Temperatur des Reservoirs bleibt unverändert bei endlicher Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr)

$$\eta_c = \frac{|l|}{|q_{zu}|} = \frac{|q_{zu}| - |q_{ab}|}{|q_{zu}|} = \frac{T_w (s_3 - s_4) - T_k (s_3 - s_4)}{T_w (s_3 - s_4)} = 1 - \frac{T_k}{T_w}$$

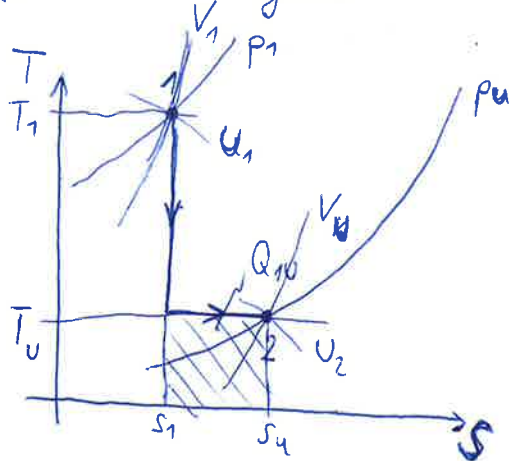
↳ je kleiner
das Temperaturgefälle
das Wirkungsgrad

$\eta_c > \eta$ für jeden Kreisprozess zwischen den Temperaturgrenzen T_k und T_w

- Energie: maximale Arbeit, die aus einem System gewinnen werden kann

Wechselwirkungen sind nur zwischen dem System und der Umgebung
 \Rightarrow System kann Arbeit leisten, bis das System und die Umgebung nicht in Gleichgewicht sind

• geschlossenes System



1. HS:

$$U_2 - U_1 = Q_{10} + L_{10}$$

$$|L_{10}| = |U_2 - U_1| - |Q_{10}| \approx \text{maximal}$$

Ziel $Q_{10} \approx \text{minimal}$

$$Q_{10} = T_u (S_2 - S_1) > 0 \approx \text{zugeführte Wärme}$$

$$|L_{10}| = |U_2 - U_1| - T_u (S_2 - S_1)$$

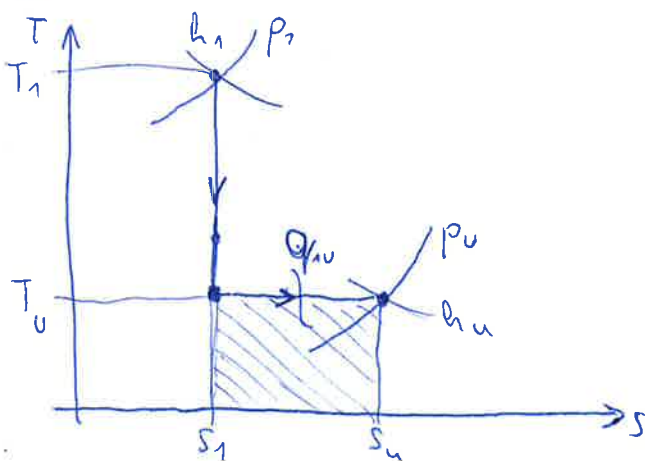
↓

Ausdehnungsarbeit + Verschiebearbeit (die Arbeit nötig die Umgebung zu verschieben): $+p_u (V_2 - V_1) \Rightarrow |L_{10}| = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV + p_u (V_2 - V_1)$

$$E = |L| = U_1 - U_2 - T_u (S_2 - S_1) - p_u (V_2 - V_1) > 0$$

↓
wir gewinnen die Arbeit

• offenes System

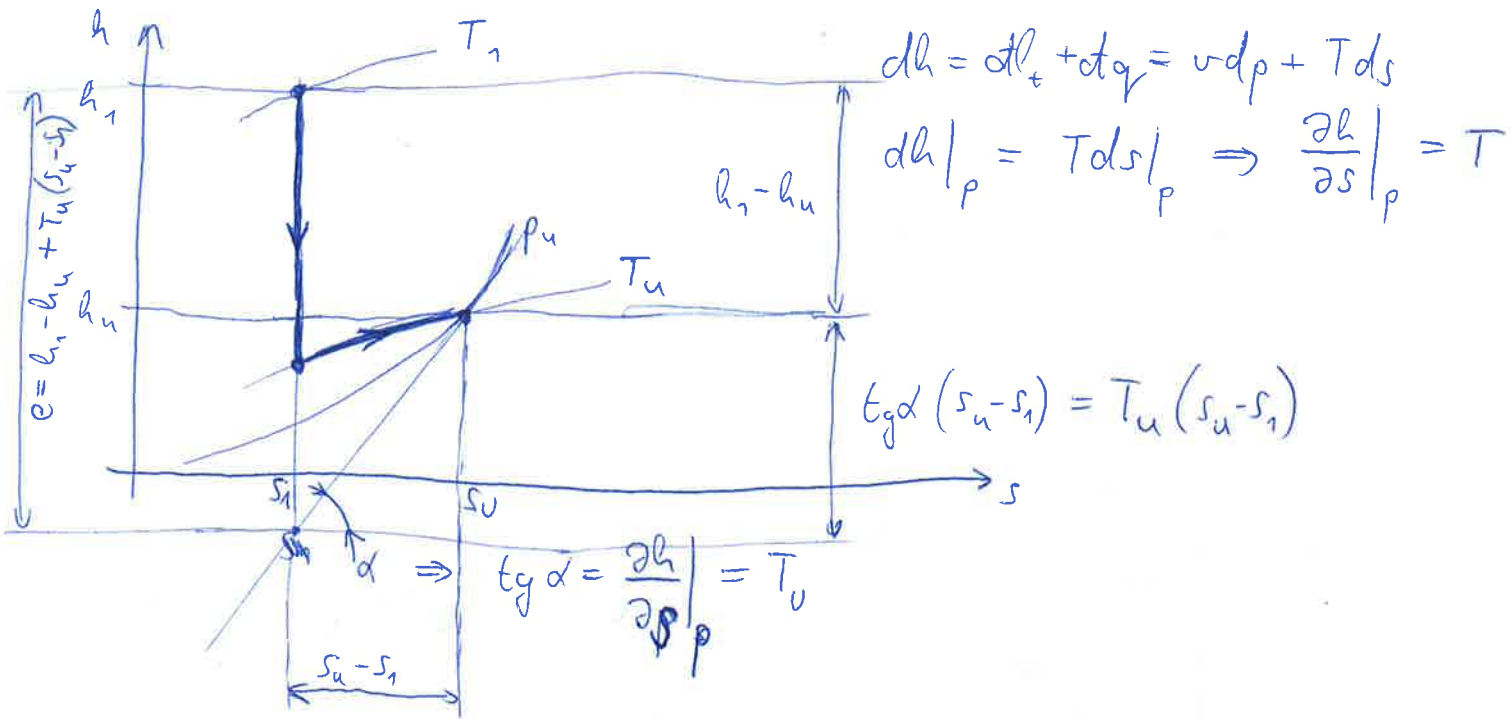


1. HS

$$h_2 - h_1 = l_{10,e} + q_{10}$$

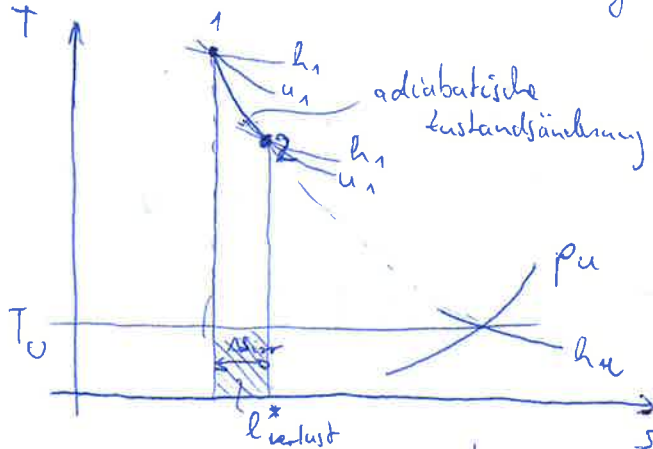
$$q_{10} = T_u (s_2 - s_1) > 0$$

$$-l_{10,e} = e = -(h_2 - h_1) + T_u (s_2 - s_1)$$



- Arbeitsverlust durch Irreversibilität

irreversible Gleichgewichtszustandsänderung = elementare reversible Zustandsänderungen + elementare adiabatische, nicht reibungslose Zustandsänderungen → Analysen des Arbeitsverlust durch diesen Teil



(geschlossenes System)

$$e_1 = u_1 - u_u - T_u(s_1 - s_u) + p_u(v_1 - v_u)$$

$$e_2 = u_2 - u_u - T_u(s_2 - s_u) + p_u(v_2 - v_u)$$

Maximale Arbeit, die man gewinnen kann:

$$e_1 - e_2$$

$$|l_{n2}| = u_1 - u_2 \rightarrow \text{Arbeit geleistet von Medium}$$

Umschiebung der Umgebung

nützliche Arbeit: $|l| = |l_{n2}| - p_u(v_2 - v_1) = u_1 - u_2 - p_u(v_2 - v_1)$

Umschiebung der Umgebung

$$l_{\text{verlust}}^* = e_1 - e_2 - |l| = T_u(s_2 - s_1)$$

offenes System auch:

$$e_1 = h_1 - h_u - T_u(s_1 - s_u)$$

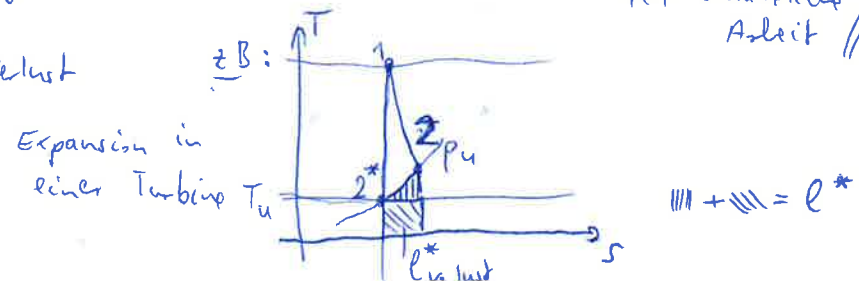
$$e_2 = h_2 - h_u - T_u(s_2 - s_u)$$

$$e_1 - e_2 = h_1 - h_2 - T_u(s_1 - s_2)$$

$|l| \rightarrow$ nützliche Arbeit

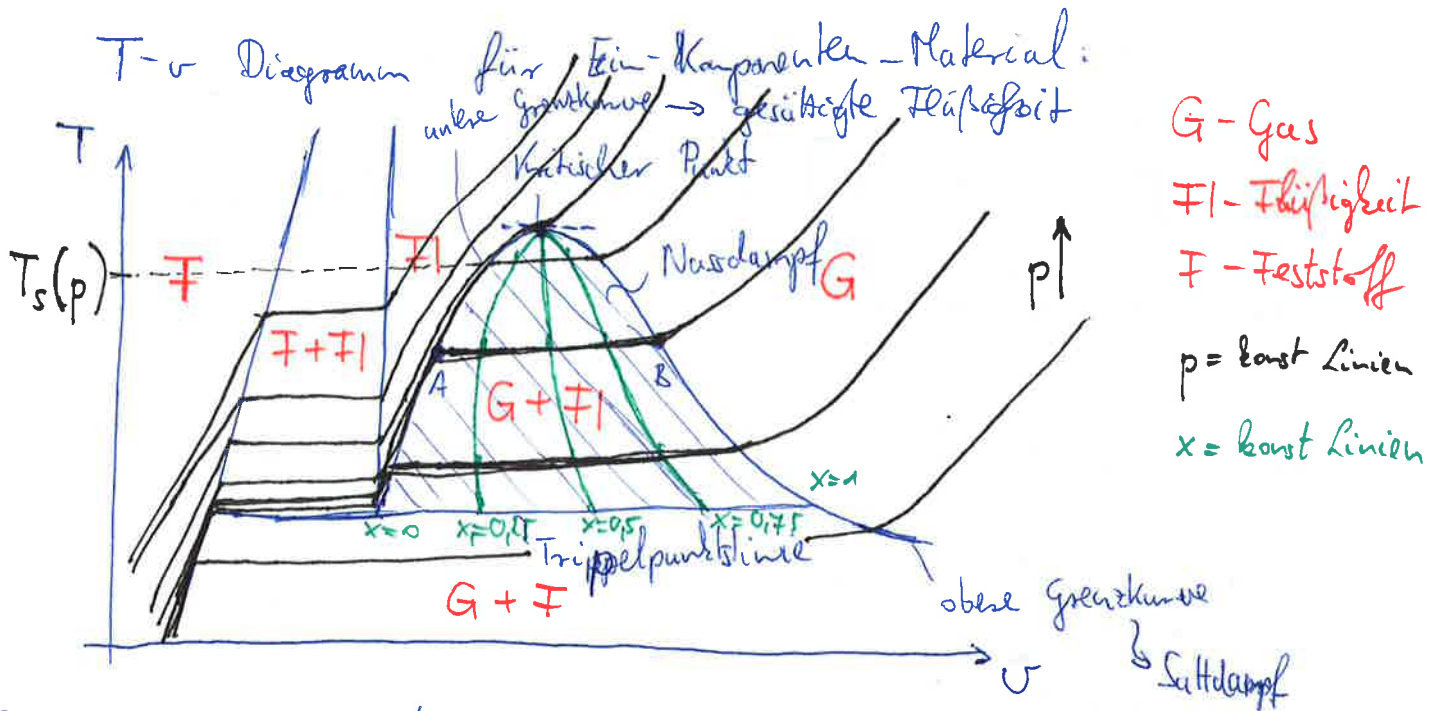
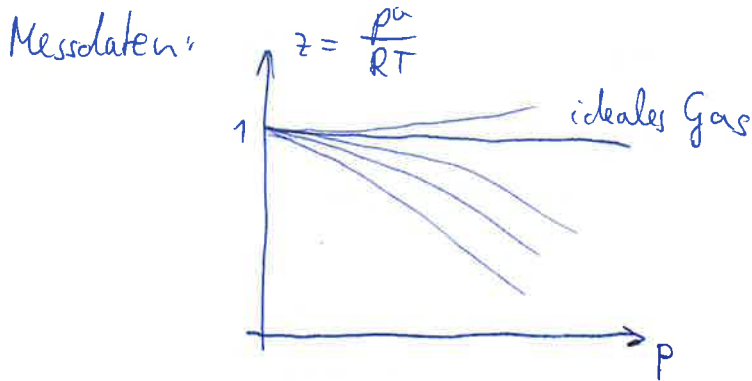
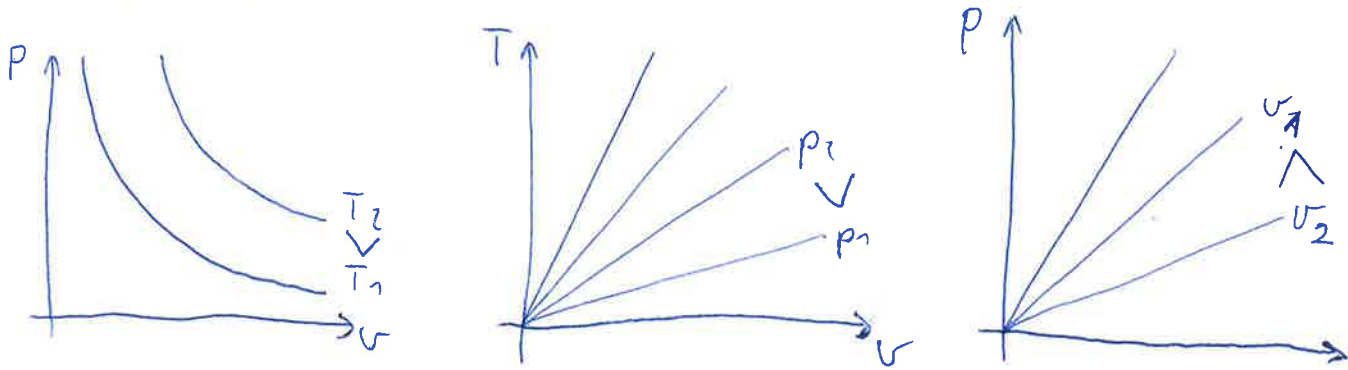
↳ falls die Energie 2 (e_2) vollständig genutzt werden kann

$$l_{\text{verlust}}^* = \min\{l_{\text{verlust}}\} \ll l_{\text{verlust}}$$



Gase, Flüssigkeiten und Zustandsdiagramme

Ideales Gas: $p \cdot v = RT$ $u = u(T), h = h(T)$



T_s - Sättigungstemperatur

A-B: stabile Gleichgewichtsmischung von Sättigungsdampf und gesättigter Flüssigkeit

Flüssigkeiten unter T_s : unterkühlte Flüssigkeit

Dämpfe über T_s : überhitzter Dampf

untere Grenzkurve = Siedepunktskurve
 obere Grenzkurve = Taupunktskurve

Notation: gesättigte Flüssigkeit: $()'$
 Satteldampf: $()''$

Dampfgehalt: $x = \frac{m''}{m' + m''} \in [0, 1]$

Mittelwert der extensiven Zustandsgrößen im Nassdampfgebiet:

A - beliebige extensive Zustandsgröße (z.B.: V, U, H, S, \dots)

$a = \frac{A}{m}$ - beliebige spezifische ext. Zustandsgröße

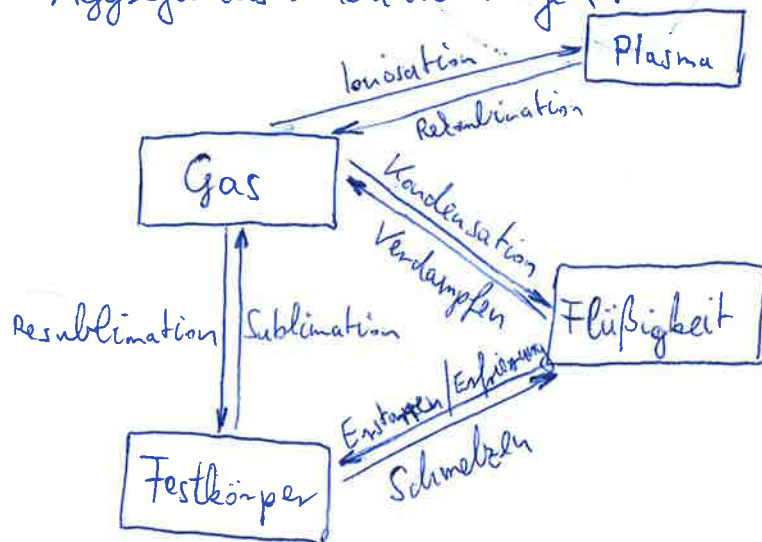
$$A = a' \cdot m' + a'' \cdot m'' = (a' \cdot m' + a'' \cdot m'') \frac{m' + m''}{m' + m''} =$$

$$= \left(a' \cdot \frac{m'}{m' + m''} + a'' \cdot \frac{m''}{m' + m''} \right) \cdot (m' + m'') =$$

$$= [a' (1-x) + a'' \cdot x] (m' + m'') = [a' + (a'' - a')x] (m' + m'')$$

$$a = a' + (a'' - a')x$$

Aggregatzustandsänderungen:



Für Aggregatzustandsänderungen ist Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr erforderlich.

- ↳ Verdampfungswärme
- ↳ Schmelzwärme
- ↳ Sublimationswärme

Energiebilanz der Aggregatzustandsänderungen:

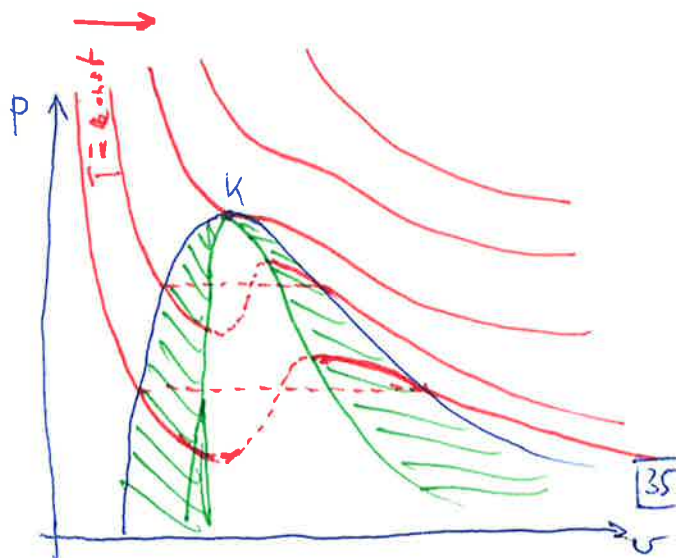
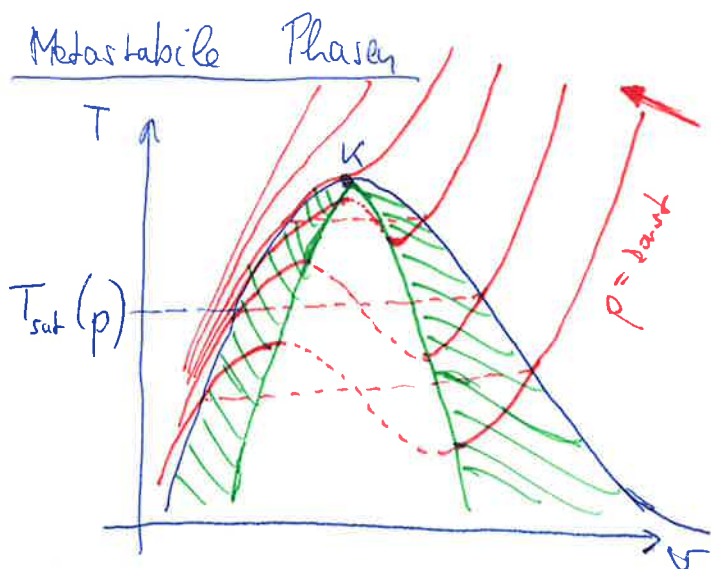
z.B. Verdampfen: $u'' - u' = q_{12} + l_{12}$

$l_{12} = - \int_{v'}^{v''} p(v) dv = - p(v'' - v')$
isobar
 $u'' = r$ - Verdampfungswärme

$r = u'' - u' - l_{12} = u'' - u' + p(v'' - v') = (u'' + pv'') - (u' + pv') = h'' - h'$

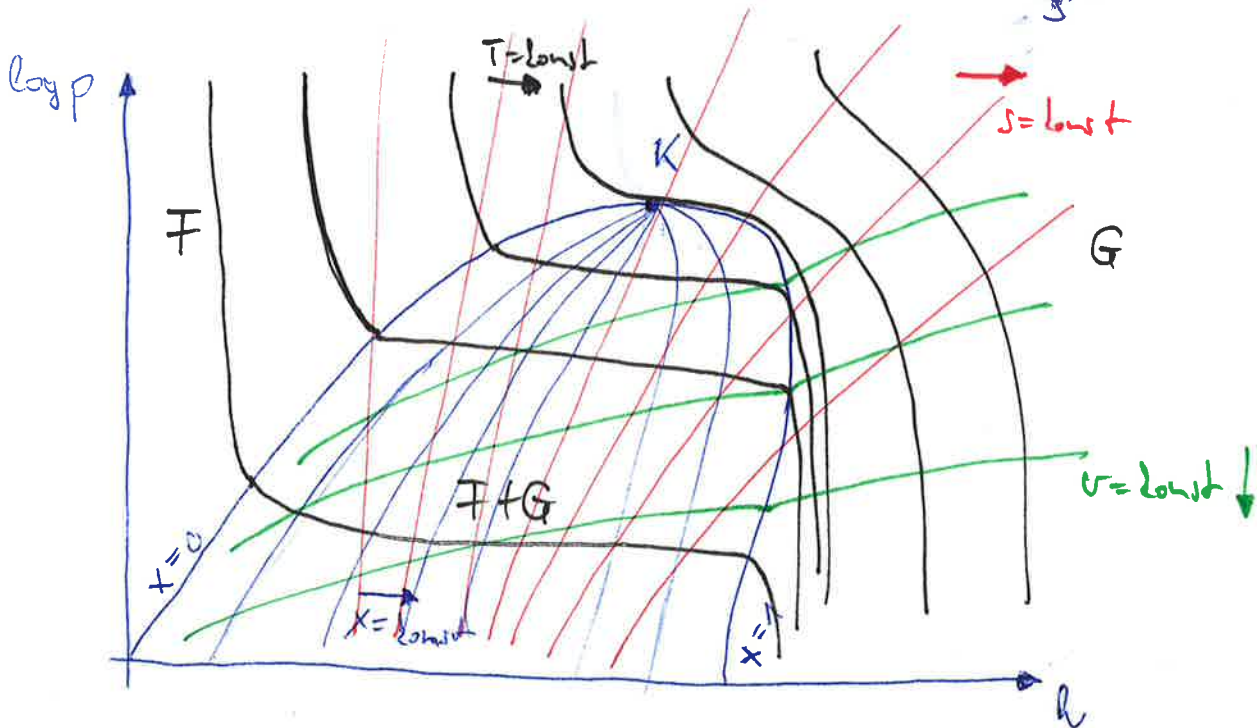
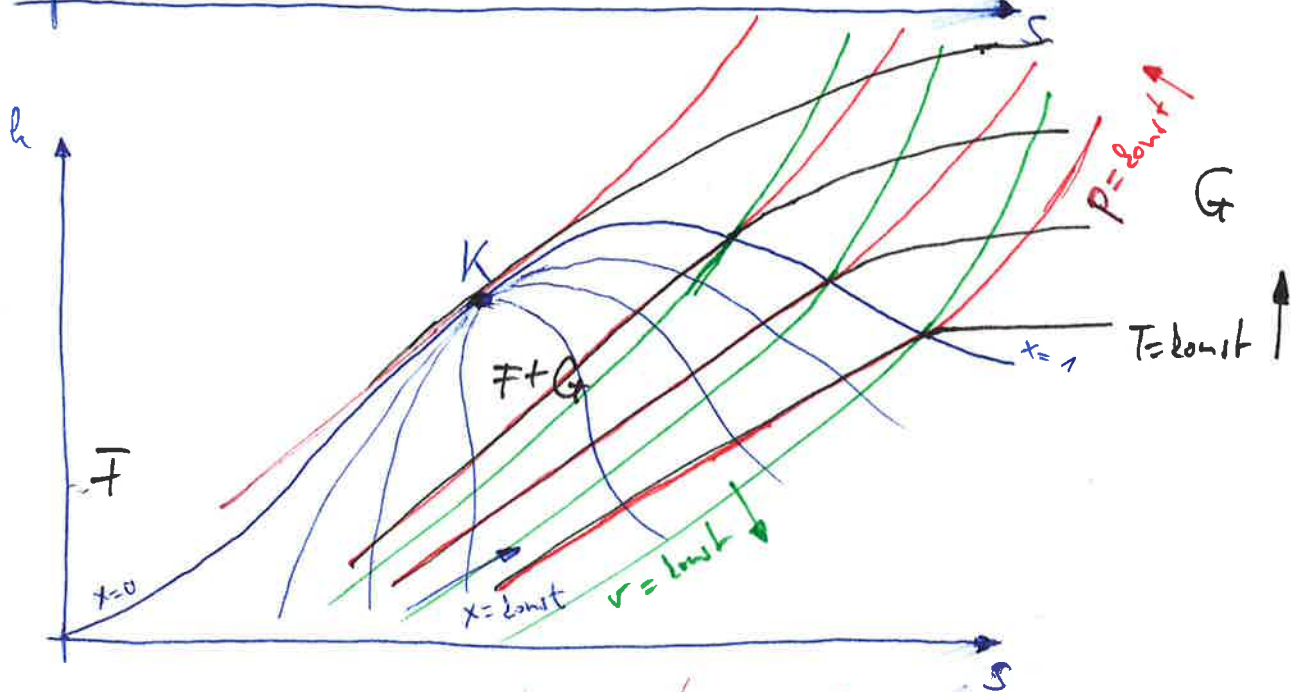
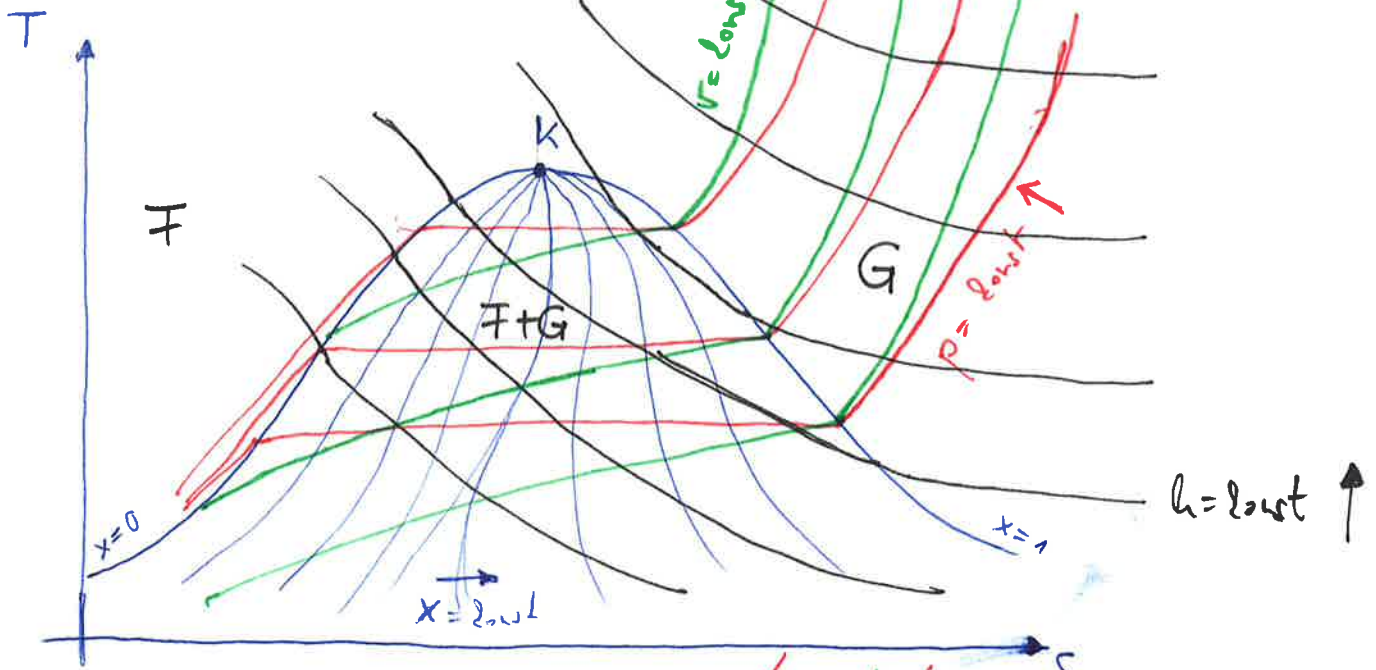
Bemerkungen:

- unterschiedliche Phasen können in festem Aggregatzustand existieren: z.B. FeC: Ledeburit, Zementit, Perlit, Ferrit, diese können auch stabile Gleichgewichtsmischung bilden
- einige Materialien ziehen sich bei Abkühlung nicht, sondern dehnt aus, z.B. Wasser zwischen 0 und 4°C
- einige Materialien ziehen sich bei Erfrierung nicht, sondern dehnt aus, z.B. Wasser
- ~~reine~~ Materialien haben nur eine Dampfphase und eine Flüssigkeitsphase, Ausnahme das Helium (zwei Flüssigkeitsphasen)
- ~~Phase~~ isobare Phasenzustandsänderungen der Mischungen sind nicht isotherm



- zwischen den oberen und unteren Grenzkurven befindet man eine stabile Mischung von Sattdampf und gesättigter Flüssigkeit
- aber mit sehr langsamer Kühlung/Aufwärmen ... kann man die Grenzkurven kreuzen, während keine Kondensation/Verdampfen geschehen ist, die Kondensation/Verdampfen beginnt später
- die gestrichelte horizontale Linien zeigen die Gleichgewichtsmischung von Sattdampf und gesättigter Flüssigkeit, die gestrichelte Kurven zeigen die instabile Zustände, und die kontinuierliche Kurven in dem grünen Feld zeigen die metastabile Zustände:
 - über der unteren Grenzkurve befindet man überhitzte Flüssigkeit ($T > T_{\text{sat}}(p)$) und unter der oberen Grenzkurve befindet man unterkühlter Dampf ($T < T_{\text{sat}}(p)$)
- Beispiele:
 - Wilsonsche Kammer \rightarrow metastabile Dampf
 - Wenn Wasserdampf in einer Dampfturbine expandiert, strömt ~~zuerst~~ als unterkühlter Dampf, dann verwandelt sich plötzlich in eine Mischung von Sattdampf und gesättigter Flüssigkeit
 - Wenn man das Bier in dem Gefrierschrank vergessen hat, und danach das Bier ~~zum~~ öffnet, dann gefriert das Bier. Vor der Öffnung war das Bier eine unterkühlte Flüssigkeit.

Zustandsdiagramme



Zustandsgleichungen

• Ideales Gas: $pV = RT$

$$R = \frac{Q}{M}, R = c_p - c_v, \kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

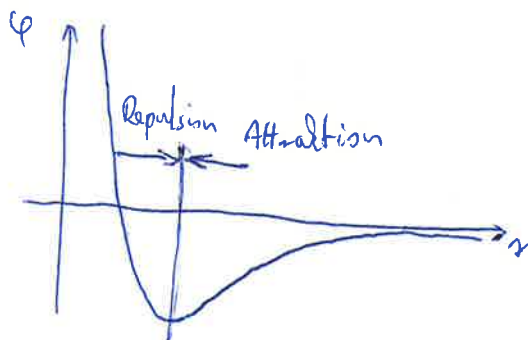
$$u = u(T), du = c_v(T) dT$$

Die Zustandsgleichung des idealen Gases kann mathematisch mit den Annahmen ausgeführt werden:

- 1) Das Gas besteht aus sehr viele Partikelchen, die Partikelchen sind Massenpunkte (sie haben Masse aber keine Ausdehnung)
- 2) Es gibt keine attraktive und repulsive Kräfte (keine Wechselwirkungen) zwischen den Partikelchen.
- 3) Die Partikelchen füllen den ganzen Raum gleichmäßig aus.
- 4) Die Partikelchen bewegen sich unordentlich, aber der Durchschnitt ihrer Geschwindigkeiten ist null (keine Strömung).
- 5) Die Geschwindigkeitskomponenten der Partikelchen sind unabhängige Wahrscheinlichkeitsvariablen mit Normalverteilungen.

Bemerkungen:

- das ideale Gas Modell hat keine Phasen
- in Wahrheit sind Wechselwirkungen zwischen den Partikelchen, sie bewegen sich in dem Kraftfeld, den sie generieren:

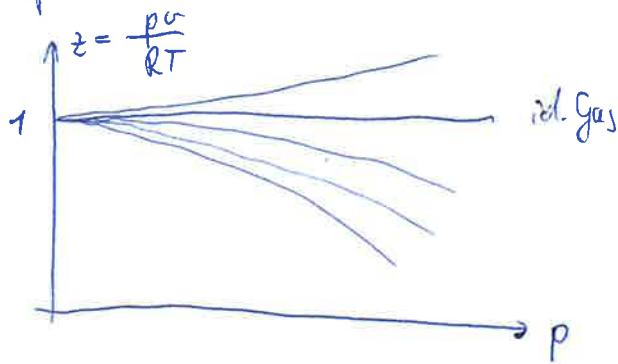


ϕ - Wechselwirkungspotenzial zweier Partikelchen

r - Distanz zweier Partikelchen

- die Partikelchen sind keine Massenpunkte, sondern sehr kleine aber endlich ausdehnende Partikelchen

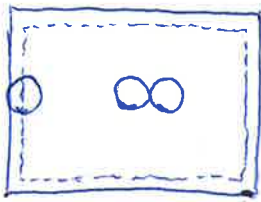
- des Realfaktor:



- Van der Waals'sche Zustandsgleichung

- $p^* v^* = RT$
 \downarrow \downarrow
 korrigierte Druck und spezifische Volumen

- v^* : Raum, der tatsächlich für Partikelchen verfügbar ist, wo sich die Partikelchen bewegen können



- p^* : attraktive und repulsive Kräfte ^{sind} zwischen den Partikelchen nicht berücksichtigt, aber zwischen den Partikelchen und der Wand gibt es keine Wechselwirkungen

$$p^* v^* = RT$$

ideales Gas

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

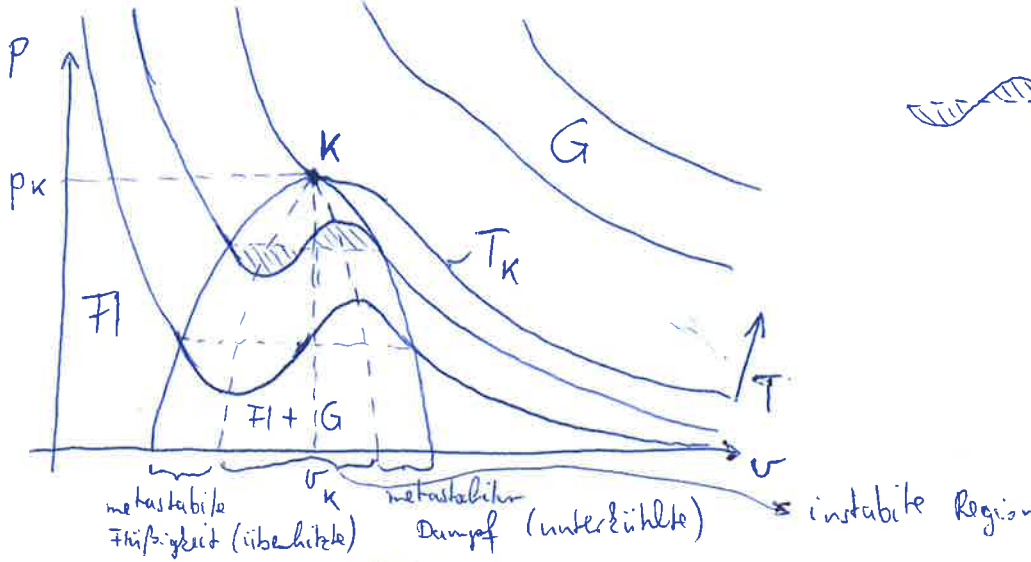
Starbunzel Gas ohne Wechselwirkungen

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

Massenpunktgas mit Wechselwirkungen

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

Van der Waals - Model



stabiles
Phasengleichgewichts-
linie \Rightarrow Maxwell'sche
Konstruktion: die
Flächen unter und
über der Ph.Gl.-linie
sind gleich

$$p = p(v, T) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Im kritischen Punkt:

$$\left. \begin{aligned} (1) \quad \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_K &= -\frac{RT_K}{(v_K-b)^2} + \frac{2a}{v_K^3} = 0 \\ (2) \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \Big|_K &= \frac{2RT_K}{(v_K-b)^3} - \frac{6a}{v_K^4} = 0 \\ (3) \quad p_K &= \frac{RT_K}{v_K-b} - \frac{a}{v_K^2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow a, b, v_K \text{ sind ausdrückbar}$$

$$(1): a = \frac{RT_K v_K^3}{2(v_K-b)^2} \Rightarrow (2): \frac{2RT_K}{(v_K-b)^3} = \frac{6}{v_K^4} \cdot \frac{RT_K v_K^3}{2(v_K-b)^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow v_K = 3b \Rightarrow b = \frac{v_K}{3} \Rightarrow (1): T_K = \frac{8a}{27Rb} \Rightarrow$$

$$(3) \quad p_K = \frac{R \frac{8a}{27Rb}}{2b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{3a}{27b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

$$\Rightarrow a = p_K 27b^2 = 3p_K v_K^2$$

$$b = \frac{v_K}{3}$$

$$v_K = 3b = 3 \cdot \frac{8a}{27RT} = 3 \cdot \frac{8 \cdot 3p_K v_K^2}{27RT} \Rightarrow v_K = \frac{3RT_K}{8p_K}$$

- dimensionslose VolW Gleichung:

$$\omega := \frac{v}{v_k} \quad - \text{reduziertes/dimensionsloses spezifische Volumen}$$

$$\pi := \frac{p}{p_k} \quad - \text{reduzierter/dimensionsloser Druck}$$

$$\vartheta := \frac{T}{T_k} \quad - \text{reduzierte/dimensionslose Temperatur}$$

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

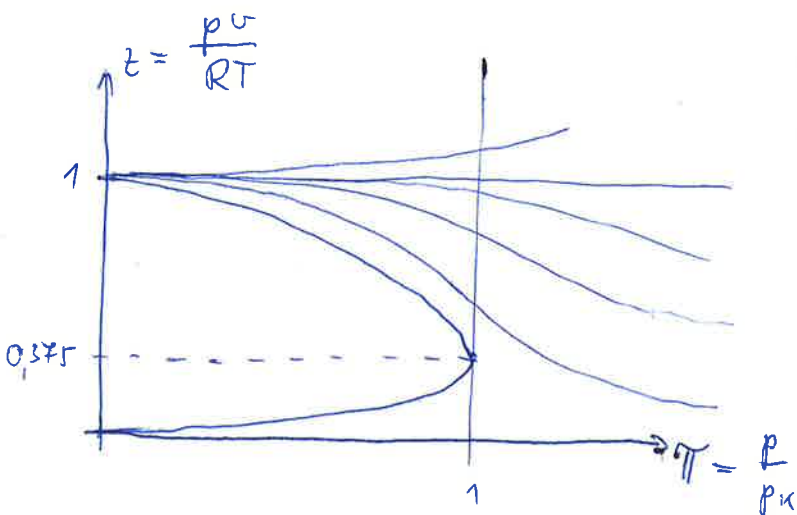
$$\left(\pi p_k + \frac{a}{\omega^2 v_k^2}\right)(\omega v_k - b) = R \vartheta T_k$$

$$\left(\pi \frac{a}{27b^2} + \frac{1}{\omega^2} \cdot \frac{a}{9b^2}\right)(\omega 3b - b) = R \vartheta \frac{8a}{27Rb}$$

$$\frac{a}{9b^2} \cdot \left(\frac{\pi}{3} + \frac{1}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = \frac{8}{3} \vartheta \cdot \frac{a}{9b}$$

$$\boxed{\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)\left(\omega - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \vartheta}$$

⇒ gültig für alle Materialien



$$z_k = \frac{p_k v_k}{R T_k} = \frac{\frac{a}{27b^2} \cdot 3b}{R \frac{8a}{27Rb}} =$$

$$\stackrel{B}{=} \frac{\frac{3a}{9b}}{\frac{8a}{27b}} = \frac{3}{8} = 0,375$$

$z_k \approx 0,2 \div 0,3$ für reale Gasen

⇒ VolW Gleichung ist qualitativ gut, aber quantitativ nicht!

• Virialgleichung - Kammerlingh Onnes Gleichung

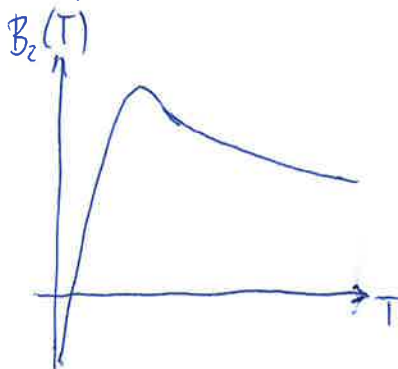
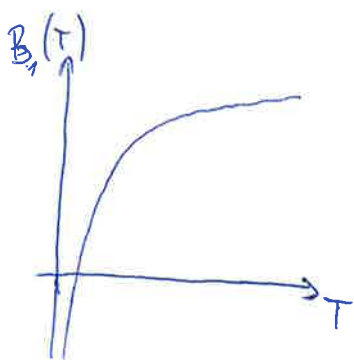
$$z = \frac{p v}{RT} \stackrel{\text{OAW}}{=} 1 + B_1(T) \frac{1}{v} + B_2(T) \frac{1}{v^2} + \dots = 1 + \sum_{a=1}^{\infty} \frac{B_a(T)}{v^a}$$

$$\left(= 1 + C_1(T) p + C_2(T) p^2 + \dots = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k(T) p^k \right)$$

$$p = \frac{RT}{v} + \sum_{a=1}^{\infty} B_a(T) \frac{1}{v^{a+1}}$$

↳ verwendbar nur für die Dampfphase

$B_k(T), C_k(T)$ - Virialkoeffizienten durch Messungen, ~~aber~~ falls die Wechselwirkungspotenzial zwischen den Molekülen bekannt ist, dann die Virialkoeffizienten ~~stärkt~~ ^{auch} analytisch bestimmbar sind



mathematische Bedeutung der Virialkoeffizienten:

$$B_k(T) = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k z}{\partial v^k} \right|_{v=0}$$

$$C_k(T) = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k z}{\partial p^k} \right|_{p=0}$$

B_k und C_k sind nicht unabhängig

• andere wichtige Zustandsgleichungen:

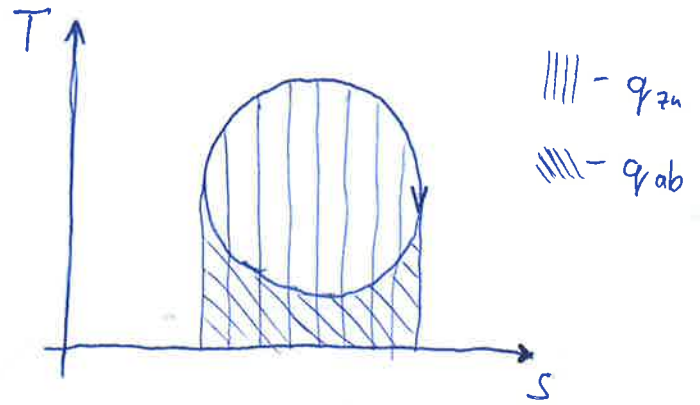
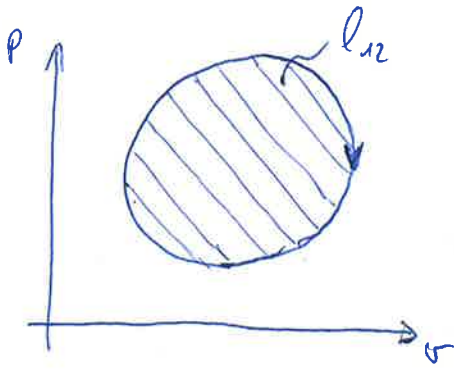
- Redlich-Kwong Zg.

- Martin Zg.

- Benedict Zg.

⋮

Kreisprozessen



1. HS: $du = dq + dl$

$$\underbrace{u_2 - u_1}_{=0 \text{ (Zustandsgröße)} \Rightarrow u_2 = u_1} = q_{12} + l_{12} \quad \Rightarrow \quad -l_{12} = q_{12} = \underbrace{q_{zu}}_0 + \underbrace{q_{ab}}_0$$

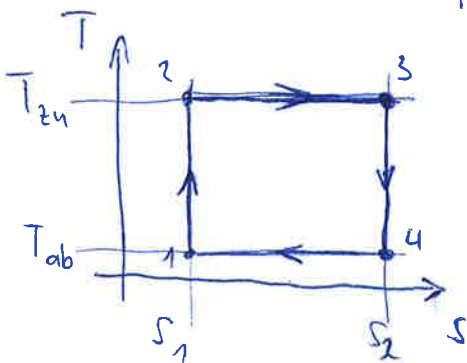
$$\oint p dv = l_{12} \quad \oint T ds = q_{12} \quad |l_{12}| = |q_{zu}| - |q_{ab}|$$

$\curvearrowright \oplus$

$\curvearrowleft \ominus$

$$\eta = \frac{|l_{12}|}{|q_{zu}|} = \frac{|q_{zu}| - |q_{ab}|}{|q_{zu}|} = 1 - \frac{|q_{ab}|}{|q_{zu}|}$$

Carnotscher - Kreisprozess:



$$\eta_c = \frac{|l_{12}|}{|q_{zu}|} = 1 - \frac{|q_{ab}|}{|q_{zu}|} =$$

$$= 1 - \frac{T_{ab}(s_2 - s_1)}{T_{zu}(s_2 - s_1)} =$$

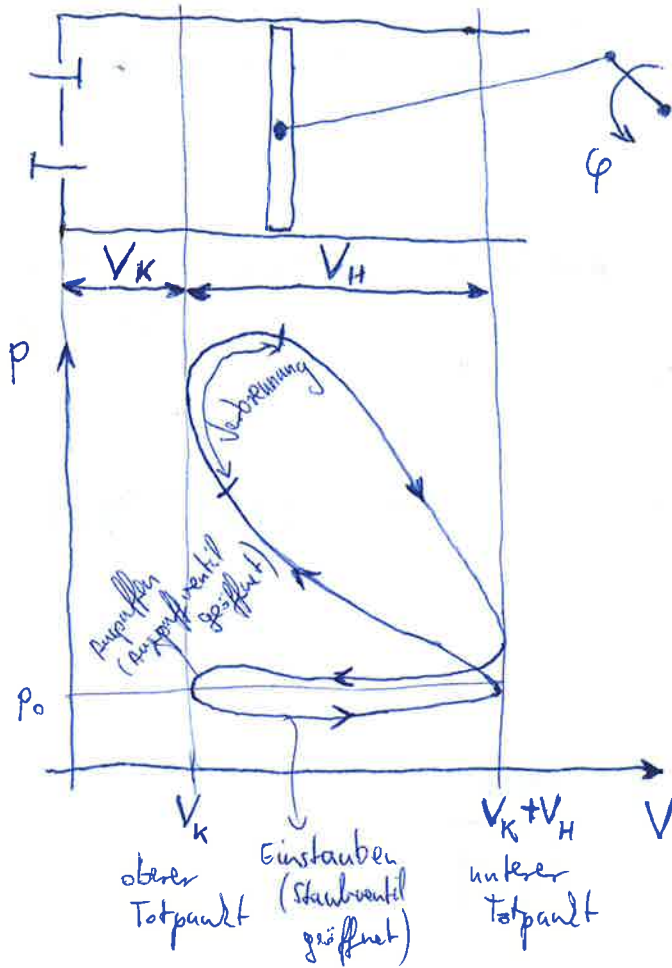
$$= 1 - \frac{T_{ab}}{T_{zu}}$$

$$\underbrace{T_{zu}}$$

\rightarrow je kleiner desto größer Wirkungsgrad

Gaskreisprozesse: Otto, Diesel, Sabathi-Seilinger, Foule-Brayton }
 Dampfkreisprozesse: Clausius-Rankine, Kältemaschinen }
 isobalisierte Ersatz-Kreisprozesse

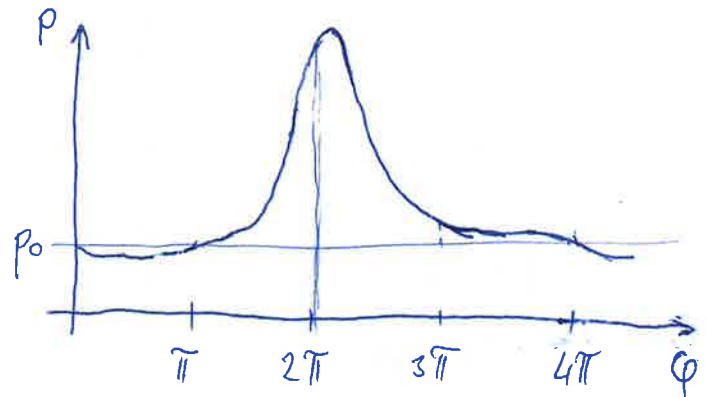
• Verbrennungsmotoren



V_K - Kompressionsvolumen

V_H - Hubvolumen

φ - Kurbelwellenwinkel



$\varphi \in [0, \pi]$: Staubventil geöffnet, frische Treibstoffmischung strömt ein

$\varphi \in [\pi, 2\pi]$: der Kolben komprimiert die Treibstoffmischung

$\varphi \sim 2\pi$: Verbrennung

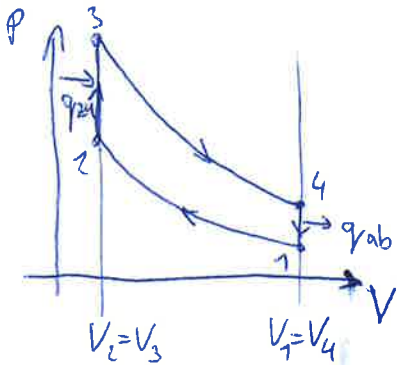
$\varphi \in [2\pi, 3\pi]$: die Gasmischung expandiert, schiebt den Kolben aus, leistet Arbeit

$\varphi \in [3\pi, 4\pi]$: Auspuffventil geöffnet, verbrauchte Mischung strömt aus

Funkenzündungsmotoren \rightarrow Otto - Kreisprozess
 Selbstzündungsmotoren \rightarrow Diesel - Kreisprozess
 (Kompressionszündung) \rightarrow Idealisationen

eine bessere Näherung: Sabathé-Seelinger - Kreisprozess

- Otto - Kreisprozess



$$\frac{V_1}{V_2} =: \varepsilon \approx 8 \div 11$$

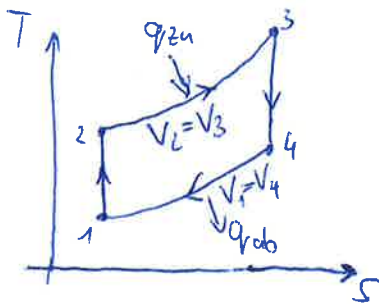
\hookrightarrow Kompressionsverhältnis

1 \rightarrow 2: adiabatische Kompression:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} = \varepsilon^{\kappa-1}$$

2 \rightarrow 3: isochore Wärmezufuhr:

$$q_{zu} = c_v (T_3 - T_2) > 0$$



3 \rightarrow 4: adiabatische Expansion:

$$\text{bzw. } \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\kappa-1} = \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)^{\kappa-1}$$

4 \rightarrow 1: isochor Wärmeabfuhr:

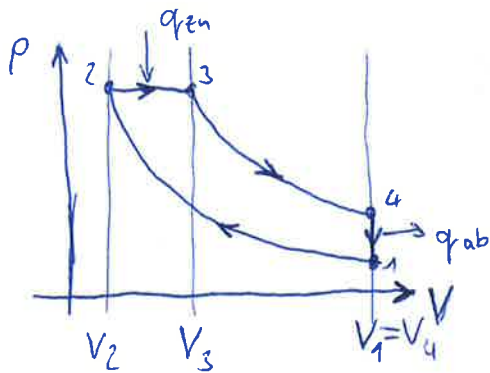
$$q_{ab} = c_v (T_1 - T_4) < 0$$

$$|e| = |q_{zu}| - |q_{ab}| = c_v (T_3 - T_2 - T_4 + T_1)$$

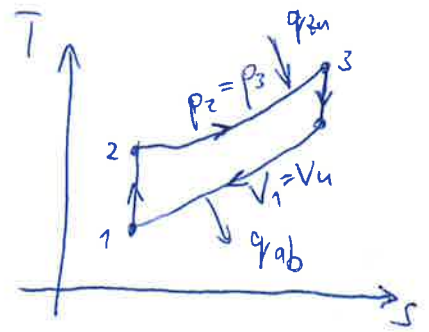
$$\eta_{th} = \frac{|e|}{|q_{zu}|} = \frac{c_v (T_3 - T_2) - c_v (T_4 - T_1)}{c_v (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} =$$

$$= 1 - \frac{\frac{T_3}{\varepsilon^{\kappa-1}} - T_1}{T_3 - T_1 \varepsilon^{\kappa-1}} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}} \cdot \frac{T_3 - T_1 \varepsilon^{\kappa-1}}{T_3 - T_1 \varepsilon^{\kappa-1}} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}}$$

- Diesel-Kreisprozess \rightarrow die Verbrennungsprozess verläuft sich \Rightarrow
 \Rightarrow Wärmezufuhr q_{zu} isobar betrachtet werden



$$\epsilon = 16 \div 24$$



1 \rightarrow 2: adiabatische Kompression:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} = \epsilon^{\kappa-1}$$

2 \rightarrow 3: isobare Wärmezufuhr:

$$\frac{T_3}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{-1} = \frac{V_3}{V_2} =: \varphi$$

\rightarrow vorheriges Expansionsverhältnis

$$q_{zu} = c_p (T_3 - T_2) > 0$$

3 \rightarrow 4: adiabatische Expansion:

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{1}{\epsilon} \cdot \varphi\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{\varphi}{\epsilon}\right)^{\kappa-1}$$

4 \rightarrow 1: isochore Wärmeabfuhr:

$$q_{ab} = c_v (T_1 - T_4) < 0$$

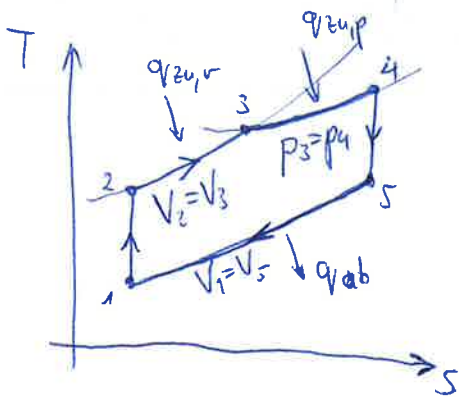
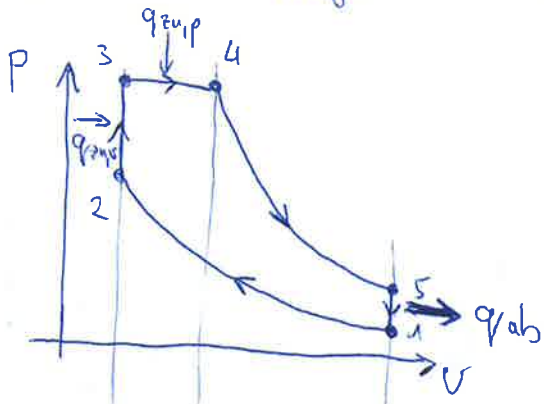
$$|Q| = |q_{zu}| - |q_{ab}| = c_p (T_3 - T_2) - c_v (T_4 - T_1)$$

$$\eta_{th} = \frac{|Q|}{|q_{zu}|} = 1 - \frac{|q_{ab}|}{|q_{zu}|} = 1 - \frac{c_v (T_4 - T_1)}{c_p (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} =$$

$$= 1 - \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{T_3 \left(\frac{\varphi}{\epsilon}\right)^{\kappa-1} - T_2 \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^{\kappa-1}}{T_3 \left(\frac{\varphi}{\epsilon}\right)^{\kappa-1} - T_2 \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^{\kappa-1}} = 1 - \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{T_2 \varphi^{\kappa} \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^{\kappa-1} - T_2 \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^{\kappa-1}}{T_2 (\varphi - 1)} =$$

$$= 1 - \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{\left(\frac{1}{\epsilon}\right)^{\kappa-1} (\varphi^{\kappa} - 1)}{\varphi - 1} = 1 - \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^{\kappa-1} \cdot \frac{\varphi^{\kappa} - 1}{\kappa (\varphi - 1)}$$

- Sabathé - Seilinger - Kreisprozess



1 → 2: adiabatische Kompression:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} = \varepsilon^{\kappa-1}, \quad T_2 = T_1 \varepsilon^{\kappa-1}$$

2 → 3: isochore Wärmezufuhr:

$$\frac{T_3}{T_2} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{1-\frac{1}{n}} = \frac{p_3}{p_2} =: \pi$$

↓
Druckverhältnis

$$q_{zu,v} = c_v (T_3 - T_2) > 0$$

$$T_3 = T_2 \pi = T_1 \varepsilon^{\kappa-1} \pi$$

3 → 4: isobare Wärmezufuhr:

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{-1} = \frac{V_4}{V_3} = \varphi$$

$$T_4 = T_3 \varphi = T_1 \varepsilon^{\kappa-1} \pi \varphi$$

$$q_{zu,p} = c_p (T_4 - T_3) > 0$$

4 → 5: adiabatische Expansion:

$$\frac{T_5}{T_4} = \left(\frac{V_4}{V_5}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_4}{V_3} \cdot \frac{V_3}{V_1}\right)^{\kappa-1} = \left(\varphi \frac{1}{\varepsilon}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{\varphi}{\varepsilon}\right)^{\kappa-1}$$

$$T_5 = T_4 \left(\frac{\varphi}{\varepsilon}\right)^{\kappa-1} = T_1 \pi \varphi^{\kappa}$$

5 → 1: isochore Wärmeabfuhr:

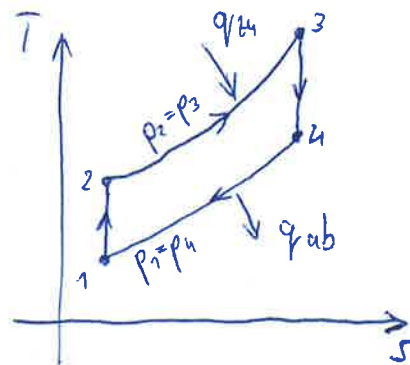
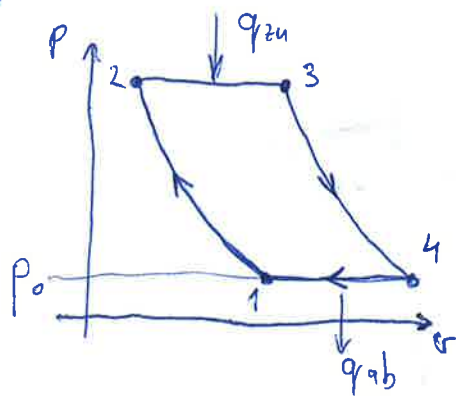
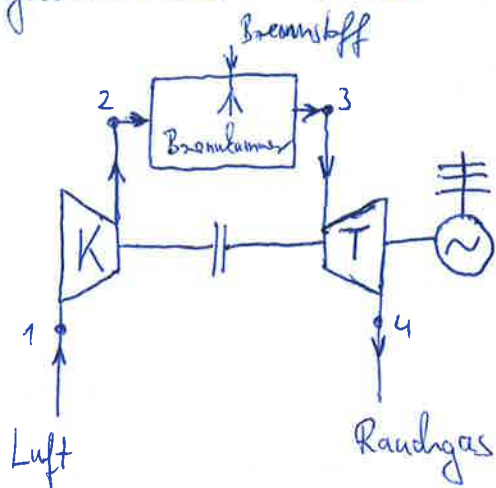
$$q_{ab} = c_v (T_1 - T_5) < 0$$

$$\eta_{th} = \frac{|q_{ab}|}{|q_{zu}|} = \frac{c_v (T_3 - T_2) + c_p (T_4 - T_3) - c_v (T_5 - T_1)}{c_v (T_3 - T_2) + c_p (T_4 - T_3)} =$$

$$= 1 - \frac{c_v (T_5 - T_1)}{c_v [(T_3 - T_2) + \kappa (T_4 - T_3)]} = 1 - \frac{T_1 (\pi \varphi^{\kappa} - 1)}{T_1 [\varepsilon^{\kappa-1} (\pi - 1) + \kappa \varepsilon^{\kappa-1} \pi (\varphi - 1)]} =$$

$$= 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\frac{\kappa-1}{\alpha}}} \cdot \frac{\pi \varphi^{\kappa} - 1}{\pi - 1 + 2\pi(\varphi - 1)}$$

• Gasturbine - Foule - Brayton - Kreisprozess



1 → 2: adiabatische Kompression:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\alpha}} = \pi^{\frac{\kappa-1}{\alpha}}$$

2 → 3: isobare Wärmezufuhr:

$$q_{zu} = c_p (T_3 - T_2) > 0$$

3 → 4: adiabatische Expansion:

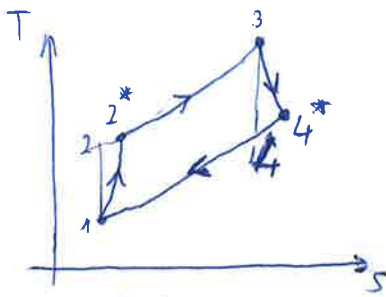
$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{\kappa-1}{\alpha}} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\alpha}} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{\kappa-1}{\alpha}}$$

4 → 1: isobare Wärmeabfuhr:

$$q_{ab} = c_p (T_1 - T_4) < 0$$

$$\begin{aligned} \eta_{th} &= \frac{|e|}{|q_{zu}|} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_3 \frac{1}{\pi^{\frac{\kappa-1}{\alpha}}} - T_1}{T_3 - T_1 \pi^{\frac{\kappa-1}{\alpha}}} = \\ &= 1 - \frac{1}{\pi^{\frac{\kappa-1}{\alpha}}} \cdot \frac{T_3 - T_1 \pi^{\frac{\kappa-1}{\alpha}}}{T_3 - T_1 \pi^{\frac{\kappa-1}{\alpha}}} = 1 - \frac{1}{\pi^{\frac{\kappa-1}{\alpha}}} \end{aligned}$$

Falls auch Inversibilitäten in dem Kreisprozess sind:



↳ geschlossenes Bereich ≠ geleistete Arbeit

Innere Wirkungsgrade:

$$\eta_K = \frac{c_p(T_2 - T_1)}{c_p(T_2^* - T_1)}$$

$$\eta_T = \frac{c_p(T_3 - T_4^*)}{c_p(T_3 - T_4)}$$

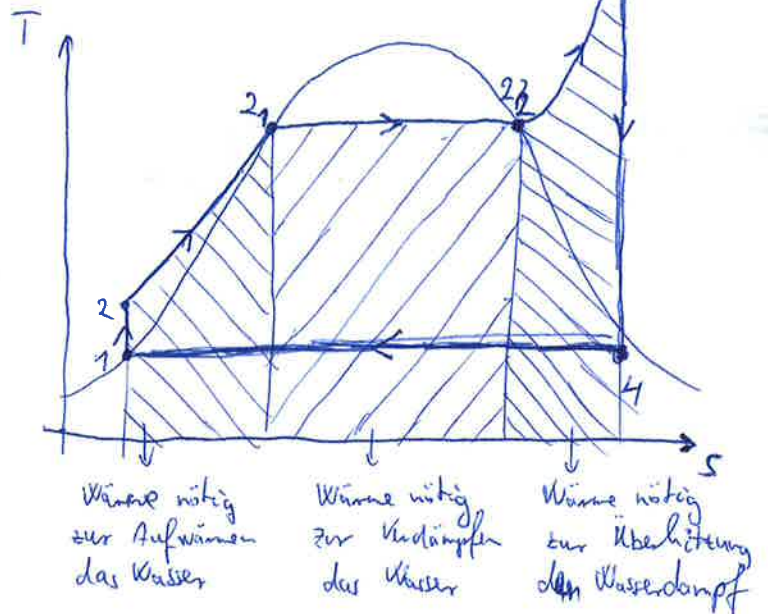
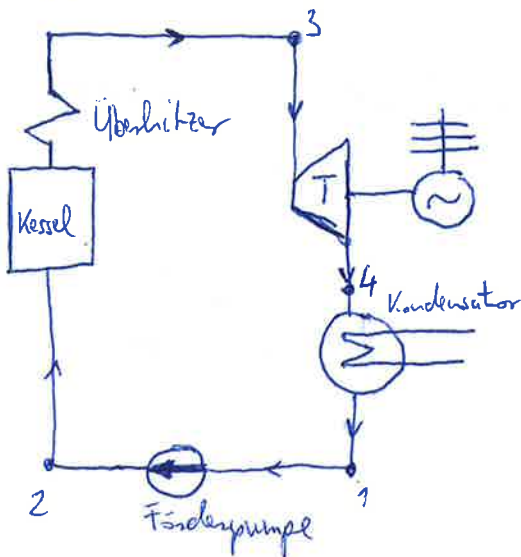
$$T_2^* = T_1 + \frac{1}{\eta_K} (T_1 \pi^{\frac{\kappa-1}{\alpha}} - T_1) = T_1 \left[1 + \frac{1}{\eta_K} (\pi^{\frac{\kappa-1}{\alpha}} - 1) \right]$$

$$T_4^* = T_3 - \eta_T \left[T_3 - T_3 \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{\kappa-1}{\alpha}} \right] = T_3 \left\{ 1 - \eta_T \left[1 - \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{\kappa-1}{\alpha}} \right] \right\}$$

$$\eta_{th} = \frac{|e|}{|q_{zu}|} = \frac{c_p(T_3 - T_2^*) - c_p(T_4^* - T_1)}{c_p(T_3 - T_2^*)} =$$

$$= 1 - \frac{T_4^* - T_1}{T_3 - T_2^*} \in \text{Kl. x}$$

• Dampfmaschine - Clausius-Rankine-Kreisprozess



Arbeitsmedium: Wasser, Wasserdampf, Mischung von fl. Wasser und Wasserdampf
flüssiges

1 → 2: adiabatische Druckerhöhung mit Förderpumpe

2 → 3: isobare Wärmezufuhr → Verdampfen des Wassers und Überhitzung des Wasserdampf

3 → 4: adiabatische Expansion

4 → 1: isobare Wärmeabfuhr → Kondensation

$$q_{zu} = h_3 - h_2 \neq c_p (T_3 - T_2) !!!$$

$$q_{ab} = h_4 - h_1$$

// Verdampfen und Kondensation sind isobar:

$$h_2 - h_1 = l_{12} + q_{12}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} v(p) dp = 0$$

$$|e| = |q_{zu}| - |q_{ab}| = (h_3 - h_2) - (h_4 - h_1) = \underbrace{(h_3 - h_4)}_{\text{geleistete Arbeit der Turbine}} - \underbrace{(h_2 - h_1)}_{\text{erforderliche Arbeit zum Antrieb der Förderpumpe}}$$

$$l_{FP} = h_2 - h_1 \approx v_1 (p_2 - p_1) \frac{1}{\eta_{FO}}$$

Förderpumpe

$v_1 \approx v_2$ (Wasser kann als inkompressible Flüssigkeit betrachtet werden)

$$\eta_{th} = \frac{|e|}{|q_{zu}|} = \frac{(h_3 - h_2) - (h_4 - h_1)}{h_3 - h_2} = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_2}$$

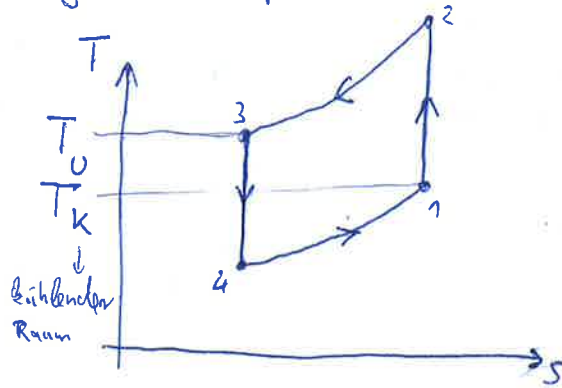
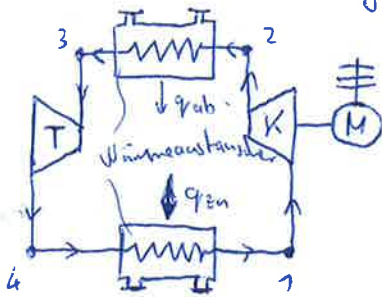
Bemerkung: • Expansion beginnt in der Dampfphase und beendet in dem ~~Flüssigkeits~~ zweiphasigen Feld ⇒

Flüssigkeitströpfchen erzeugen ⇒ Flüssigkeitströpfchen verursacht Erosion auf den Turbinenschaufeln

• Kältemaschinen

- umgekehrter Joule - Brayton - Kreisprozess

Arbeitsmedium: Gas



q_{zu} und q_{ab} in der Standpunkt des Kreisprozesses, aber q_{zu} ist q_{ab} und q_{ab} ist q_{zu} in der Standpunkt des Kühlenden Raums

1 → 2: adiabatische Kompression:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} = \pi^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}$$

2 → 3: isobare Wärmeabfuhr:

$$q_{ab} = c_p (T_3 - T_2) < 0$$

3 → 4: adiabatische Expansion:

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}$$

4 → 1: isobare Wärmezufuhr:

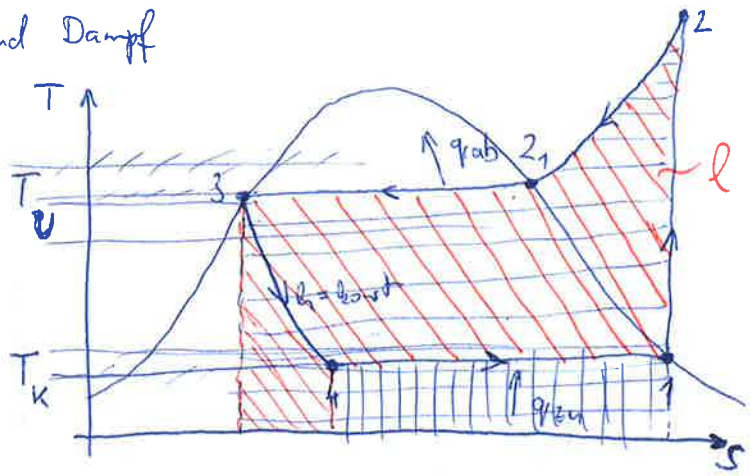
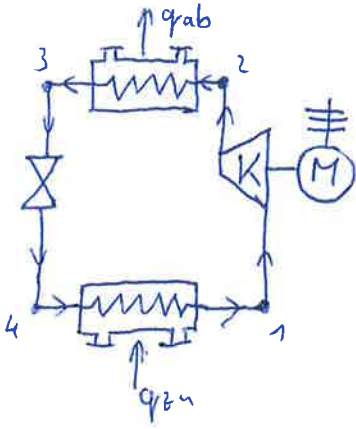
$$q_{zu} = c_p (T_1 - T_4) > 0$$

$$\varepsilon = COP = \frac{|q_{zu}|}{|q|} = \frac{c_p (T_1 - T_4)}{c_p (T_2 - T_3) - c_p (T_1 - T_4)} = \frac{1}{\frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} - 1} =$$

spezifische Kälteleistung
coefficient of performance
of performance

$$= \frac{1}{\frac{T_1 \pi^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} - T_3}{T_1 - T_3 \frac{1}{\pi^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}} - 1}} = \frac{1}{\pi^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} - 1}$$

- Arbeitsmedium: Flüssigkeit und Dampf



1 → 2: adiabatische Kompression des Subdampfes

2 → 3: isobare Wärmeabfuhr:

- 2 → 2₁: Abfuhr der Überhitzungswärme
- 2₁ → 3: Kondensation

3 → 4: Drosselung ($h = \text{konst}$): flüssiges Medium teilweise verdunstet

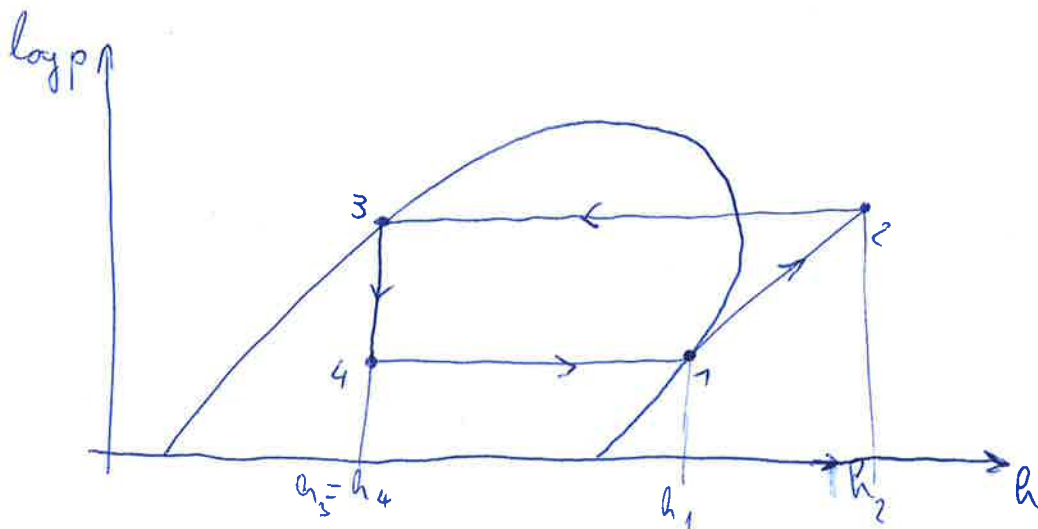
$$T_1 < T_k \quad T_u < T_3$$

4 → 1: isobare Wärmezufuhr: Verdampfen des Kühlmedium

$$q_{zu} = h_1 - h_4 > 0 \quad q_{ab} = h_3 - h_2 < 0 \quad h_3 = h_4$$

$$\varepsilon = \frac{|q_{zu}|}{|l|} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1}$$

$$|l| = |q_{ab}| - |q_{zu}| = (h_2 - h_3) - (h_1 - h_4) = h_2 - h_1 = l_K$$



Thermodynamische Potentiale

↳ thermodynamische Funktionen, deren Variablen Zustandsgrößen sind

↳ partielle Ableitungen nach der unabhängigen Variablen sind Zustandsgrößen \Rightarrow konjugierte Zustandsgrößen

- Legendre Transformation

Die Legendre Transformation einer Funktion f ist eine neue Funktion g mit neuen Variablen. Nehmen wir an, dass $f''(x) \neq 0$, dann x von $f'(x) = p$ ausdrückbar ist, also $p \mapsto \hat{x}(p)$, $f'(\hat{x}(p)) = p$ und $\frac{d\hat{x}(p)}{dp} = \frac{1}{f''(\hat{x}(p))}$.

Die Legendre Transformation von f :

$$p \mapsto f(\hat{x}(p)) - p\hat{x}(p) =: g(p)$$

Für multivariante Funktion $f(x_1, \dots, x_n)$:

$$g(p_1, \dots, p_n) = f(x_1, \dots, x_n) - \sum_{k=1}^n \underbrace{\frac{\partial f}{\partial x_k}}_{=: p_k} x_k$$

- Die Legendre Transformationen der inneren Energie:

- $u = u(s, v)$

$$du = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v ds + \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s dv = T ds - p dv$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v = T$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s = -p$$

- $h = h(s, p)$

$$h(s, p) = u(s, v(p)) - \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s v(p) = u(s, v(p)) - (-p)v(p) =$$

$$= u(s, v(p)) + p v(p) = u + p v$$

- $f = f(T, v)$

$$f(T, v) = u(s(T), v) - \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v s(T) = u(s(T), v) - T s(T) = u - T s$$

- $g = g(T, p)$

$$g(T, p) = u(s(T), v(p)) - \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v s(T) - \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s v(p) =$$

$$= u(s(T), v(p)) - T s(T) + p v(p) =$$

$$= u - T s + p v = h - T s = f + p v$$

Zusammenfassend:

$$u = u(s, v) \quad - \text{innere Energie}$$

$$h = h(s, p) = u + p v \quad - \text{Enthalpie}$$

$$f = f(T, v) = u - T s \quad - \text{Helmholtzsche freie Energie}$$

$$g = g(T, p) = h - T s \quad - \text{Gibbssche freie Enthalpie}$$

Bilden wir die totale Differenziale:

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

$$\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s = -p(s, v)$$

$$dh = du + p dv + v dp = T ds - p dv + p dv + v dp =$$

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

$$\left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_s = v(s, p)$$

$$df = du - Tds - sdT = Tds - pdv - Tds - sdT =$$

$$= -pdv - sdT = \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T dv + \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_v dT \Rightarrow \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T = -p(T,v)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_v = -s(T,v)$$

$$dg = dh - Tds - sdT = Tds + vdp - Tds - sdT =$$

$$= vdp - sdT = \left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_p dT \Rightarrow \left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T = v(T,p)$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_p = -s(T,p)$$

Satz von Schwarz: $f = f(x,y): \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$

$\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s} \Rightarrow$	$\left. \frac{\partial T}{\partial v} \right _s = - \left. \frac{\partial p}{\partial s} \right _v$
$\frac{\partial^2 h}{\partial s \partial p} = \frac{\partial^2 h}{\partial p \partial s} \Rightarrow$	$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right _s = \left. \frac{\partial v}{\partial s} \right _p$
$\frac{\partial^2 f}{\partial T \partial v} = \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial T} \Rightarrow$	$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _v = \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right _T$
$\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} \Rightarrow$	$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _p = - \left. \frac{\partial s}{\partial p} \right _T$

↓
Maxwellsche Gleichungen der
Thermodynamik

Thermodynamische Potentiale als Funktionen von (s, v) , (s, p) , (T, v) , (T, p)

\Rightarrow Gibbs-Helmholtz-Gleichungen

• $u(s, p)$

$$u(s, p) = h(s, p) - pv$$

$$\left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_s = v(s, p)$$

$$u(s, p) = h(s, p) - p \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_s$$

• $u(T, v)$

$$u(T, v) = f(T, v) + Ts$$

$$- \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_v = s(T, v)$$

$$u(T, v) = f(T, v) - T \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_v$$

• $u(T, p)$

$$u(T, p) = g(T, p) - pv + Ts$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T = v(T, p), \quad - \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_p = s(T, p)$$

$$u(T, p) = g(T, p) - p \left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T - T \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_p$$

Weiterhin:

$$h(s, v) = u(s, v) - v \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s$$

$$h(T, v) = f(T, v) - T \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_v - v \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T$$

$$h(T, p) = g(T, p) - T \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_p$$

$$f(s, v) = u(s, v) - v \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s$$

$$f(s, p) = h(s, p) - s \left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_p - p \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_s$$

$$f(T, p) = g(T, p) - p \left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T$$

$$g(s, v) = u(s, v) - s \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v - v \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s$$

$$g(s, p) = h(s, p) - s \left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_p$$

$$g(T, v) = f(T, v) - v \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T$$

Entropie als Funktion von (v, T) und (p, T)

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv = \frac{1}{T} dh - \frac{v}{T} dp$$

gegeben: $p = p(v, T)$

$c_v = c_v(T)$ entlang einer $v = \text{const}$ Linie
(auch Funktion von v)

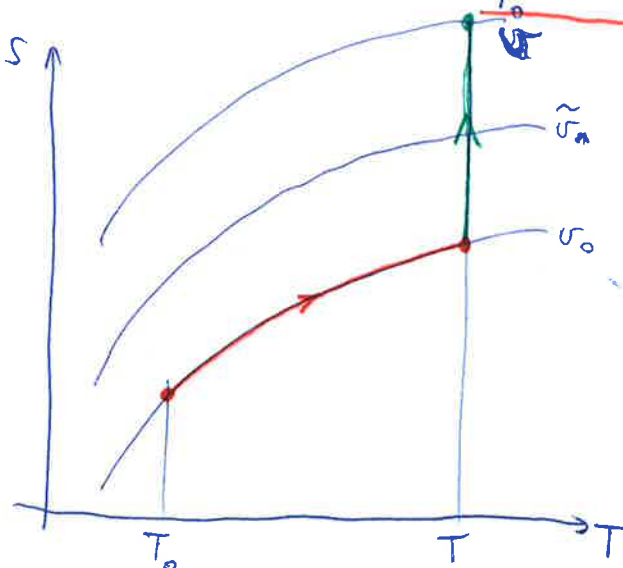
$$s = s(v, T) \Rightarrow ds = \underbrace{\left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T}_{= \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v} dv + \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v dT$$

(Maxwellsche Gleichung)

weiterhin: $dtq_v = T ds|_v = c_v dT|_v \Rightarrow \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v = \frac{c_v}{T}$

$$ds = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v dv + \frac{c_v}{T} dT$$

$$s(v, T) = s_0(v_0, T_0) + \int_{v_0}^v \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{\tilde{v}=T} d\tilde{v} + \int_{T_0}^T \frac{c_v}{\tilde{T}} d\tilde{T}$$



gegeben: $v = v(p, T)$

$c_p = c_p(T)$ entlang einer $p = \text{konst}$ Linie
(auch Funktion von p)

$$s = s(p, T) \Rightarrow ds = \underbrace{\frac{\partial s}{\partial p}}_T dp + \frac{\partial s}{\partial T}_p dT$$

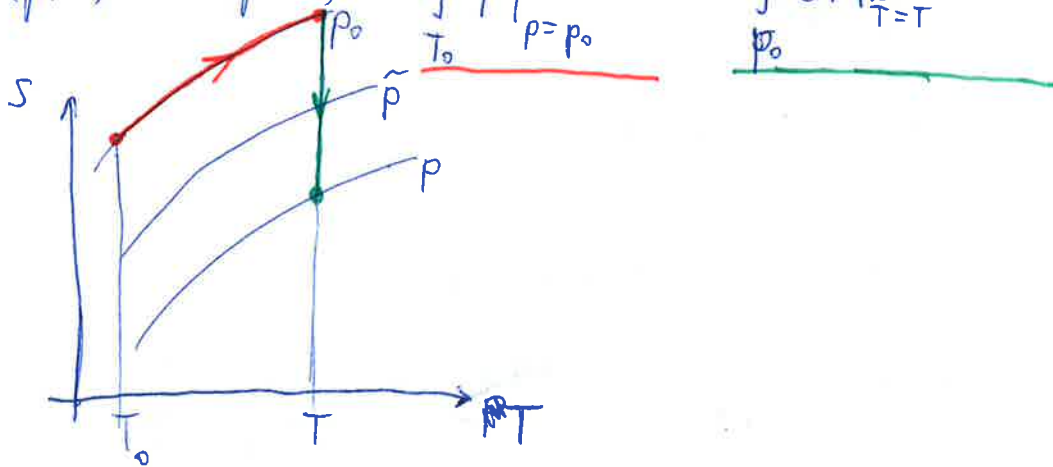
$$= -\frac{\partial v}{\partial T}_p \quad (\text{Maxwellsche Gleichung})$$

weiterhin: $dq_p = T ds|_p = c_p dT|_p \Rightarrow \frac{\partial s}{\partial T}_p = \frac{c_p}{T}$

$$ds = -\frac{\partial v}{\partial T}_p dp + \frac{c_p}{T} dT$$

(s, p, T)

$$s(p, T) = s_0(p_0, T_0) + \int_{T_0}^T \left. \frac{c_p}{\tilde{T}} \right|_{p=p_0} d\tilde{T} - \int_{p_0}^p \left. \frac{\partial v}{\partial \tilde{T}} \right|_{\tilde{T}=T} d\tilde{p}$$



Innere Energie als Funktion von (v, T)

gegeben: $p = p(v, T)$

$c_v = c_v(T)$ entlang einer $v = \text{konst}$ Linie

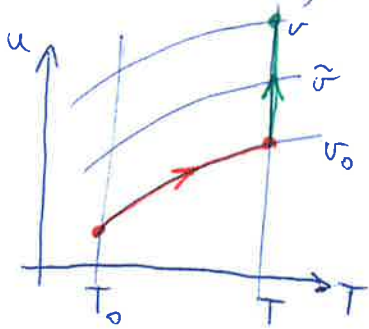
$$u = u(v, T) \Rightarrow du = \frac{\partial u}{\partial v}_T dv + \frac{\partial u}{\partial T}_v dT = \frac{\partial u}{\partial v}_T dv + c_v(T) dT$$

$$du|_T = T ds|_T - p dv|_T \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial v}_T = -p + T \underbrace{\frac{\partial s}{\partial v}}_T$$

$$= \frac{\partial p}{\partial T}_v \quad (\text{Maxwellsche Gleichung})$$

$$du = \left(-p + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v \right) dv + c_v(\tilde{v}, T) dT \quad / \int_0^{(u, v, T)}$$

$$u = u_0(v_0, T_0) + \int_{T_0}^T c_v(\tilde{v}) \Big|_{v=v_0} d\tilde{T} + \int_{v_0}^v \left(-p + \tilde{T} \left. \frac{\partial p}{\partial \tilde{T}} \right|_{\tilde{v}} \right) \Big|_{\tilde{T}=T} d\tilde{v}$$



Enthalpie als Funktion von (p, T)

gegeben: $v = v(p, T)$

$c_p = c_p(p, T)$ entlang einer $p = \text{const}$ Linie

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

$$dh|_T = T ds|_T + v dp|_T \Rightarrow \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T = v + T \left. \frac{\partial s}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \quad (\text{Maxwellsche Gl})$$

$$dh = \left(v - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \right) dp + c_p(p, T) dT \quad / \int_0^{(h, p, T)}$$

$$h(p, T) = h_0(p_0, T_0) + \int_{T_0}^T c_p(p, \tilde{T}) \Big|_{p=p_0} d\tilde{T} + \int_{p_0}^p \left(v - \tilde{T} \left. \frac{\partial v}{\partial \tilde{T}} \right|_{\tilde{p}} \right) \Big|_{\tilde{T}=T} d\tilde{p}$$

- „Mathematisches Rezept“:
- ① Totales Differential
 - ② Maxwellsche Relationen
 - ③ Integrieren

Spezifische Wärmekapazitätfunktionen

- $c_v(v, T)$

$$dq_v = T ds|_v = c_v dT|_v \Rightarrow c_v = T \frac{\partial s}{\partial T}|_v$$

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v} = T \frac{\partial}{\partial T} \underbrace{\frac{\partial s}{\partial v}}_T = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \quad \left/ \int_0^{(c_v, v)} \right.$$
$$= \frac{\partial p}{\partial T}|_v \quad (\text{Maxwellsche Gl})$$

$$c_v(v, T) = c_v(T, v_0) + T \int_{v_0}^v \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} d\bar{v}$$

- $c_p(p, T)$

$$dq_p = T ds|_p = c_p dT|_p \Rightarrow c_p = T \frac{\partial s}{\partial T}|_p$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = T \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial p} = T \frac{\partial}{\partial T} \underbrace{\frac{\partial s}{\partial p}}_T = -T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \quad \left/ \int_0^{(c_p, p)} \right.$$
$$= -\frac{\partial v}{\partial T}|_p \quad (\text{Maxwellsche Gl})$$

$$c_p(p, T) = c_p(T, p_0) + T \int_{p_0}^p \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} d\bar{p}$$

- $c_p - c_v$

$$T ds = du + p dv = dh - v dp, \quad u = u(v, T), \quad h = h(p, T)$$

$$du = \frac{\partial u}{\partial v}|_T dv + \frac{\partial u}{\partial T}|_v dT \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial T}|_v = c_v$$

$$\frac{\partial u}{\partial v}|_T = -p + T \frac{\partial p}{\partial T}|_v$$

$$dh = \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p dT \Rightarrow \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p = c_p$$

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

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

$$dh = \left(v - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \right) dp + c_p dT$$

$$T ds = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v dv + c_v dT = -T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p dp + c_p dT$$

$$(c_p - c_v) dT = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v dv + T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p dp$$

$$T = T(v, p) \Rightarrow dT = \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_p dv + \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_v dp$$

$$(c_p - c_v) \left[\left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_p dv + \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_v dp \right] = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v dv + T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p dp$$

$$\left. \begin{aligned} (c_p - c_v) \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_p &= T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v \\ (c_p - c_v) \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_v &= T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{c_p - c_v = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p}$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_v = -1 \Rightarrow \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p = - \frac{\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v}{\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T}, \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v = - \frac{\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p}{\left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T}$$

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v \right)^2}{\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T} = -T \frac{\left(\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \right)^2}{\left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T}$$

$$\bullet \left. \begin{aligned} dq_v = T ds|_v = c_v dT|_v &\Rightarrow \frac{\partial s}{\partial T}|_v = \frac{c_v}{T} \\ s(T, v) = - \frac{\partial f}{\partial T}|_v &\end{aligned} \right\} \frac{\partial s}{\partial T}|_v = - \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}|_v = \frac{c_v}{T}$$

$$c_v = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}|_v$$

$$\bullet \left. \begin{aligned} dq_p = T ds|_p = c_p dT|_p &\Rightarrow \frac{\partial s}{\partial T}|_p = \frac{c_p}{T} \\ s(T, p) = - \frac{\partial g}{\partial T}|_p &\end{aligned} \right\} \frac{\partial s}{\partial T}|_p = - \frac{\partial^2 g}{\partial T^2}|_p = \frac{c_p}{T}$$

$$c_p = -T \frac{\partial^2 g}{\partial T^2}|_p$$

Kritische Geschwindigkeit - Schallgeschwindigkeit

↳ Ausbreitungsgeschwindigkeit der elementaren Druckwellen in einem Medium

$$w_{\text{Sound}} = \sqrt{\left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_s}$$

$$s = \frac{1}{\rho} \Rightarrow \left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_s = \frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial s} = - \frac{1}{\rho^2} \left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_s = - \rho^2 \left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_s$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_s \frac{\partial \rho}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial p} \Big|_v = -1 \Rightarrow \left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_s = - \frac{\left. \frac{\partial s}{\partial \rho} \right|_p}{\left. \frac{\partial s}{\partial p} \right|_v} = * =$$

$$s = s(p, T(p, v)) \Rightarrow \left. \frac{\partial s}{\partial \rho} \right|_p = \frac{\partial s}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \rho} \Big|_p = \frac{\left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_p}{\left. \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|_p}$$

$$s = s(v, T(p, v)) \Rightarrow \left. \frac{\partial s}{\partial \rho} \right|_v = \frac{\partial s}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \rho} \Big|_v = \frac{\left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v}{\left. \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|_v}$$

$$= * = - \frac{\frac{\frac{\partial s}{\partial T}|_p}{\frac{\partial s}{\partial T}|_p}}{\frac{\frac{\partial s}{\partial T}|_v}{\frac{\partial p}{\partial T}|_v}} = - \frac{T \frac{\partial s}{\partial T}|_p}{T \frac{\partial s}{\partial T}|_v} \cdot \underbrace{\frac{\partial p}{\partial T}|_v \cdot \frac{\partial T}{\partial v}|_p}_{\frac{\partial p}{\partial T}|_v \cdot \frac{\partial T}{\partial v}|_p \cdot \frac{\partial v}{\partial p}|_T = -1} =$$

$$= - \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{-1}{\frac{\partial v}{\partial p}|_T} = \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\partial p}{\partial v}|_T$$

$$w_{\text{sound}} = \sqrt{\frac{\partial p}{\partial \rho}|_s} = \sqrt{-v^2 \frac{\partial p}{\partial v}|_s} = \sqrt{-v^2 \frac{c_p}{c_v} \frac{\partial p}{\partial v}|_T} =$$

$$= \sqrt{v^2 \underbrace{\frac{c_p}{c_v}}_{>0} \underbrace{\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)}_{>0}} \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial v}|_T < 0 \Rightarrow \text{Anforderung für einfache Medien}$$

Joule - Thomson - Koeffizient

$$\mu_{JT} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_h$$

$$\left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_h \left. \frac{\partial p}{\partial h} \right|_T = -1 \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_h = - \frac{\left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p}$$

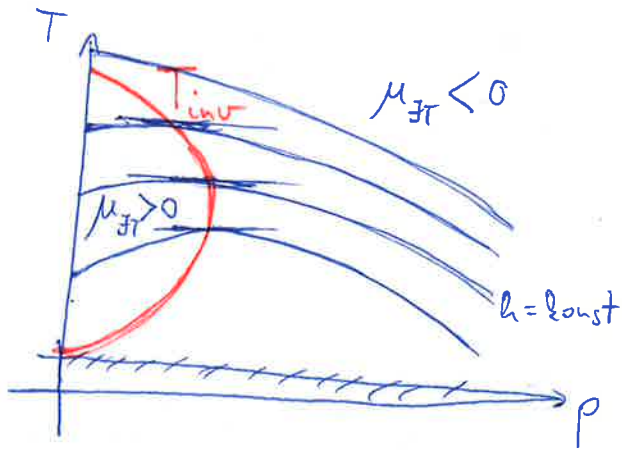
$$\left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p = c_p \quad \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T = v - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$$

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

$$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_v \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T = -1 \Rightarrow \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p = - \frac{\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v}{\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T}$$

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left(T \frac{\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v}{\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T} + v \right)$$

$$\mu_{JT} = 0 \Rightarrow T_{inv} = T(p, h) \quad \text{— Inversionstemperatur (Inversionskurve.)}$$



Die Kühlung ist möglich mit Drascelung, falls $\mu_{JT} > 0$.

$$\mu_{JT} \begin{cases} > 0 & T < T_{inv} \Rightarrow \text{das Gas kühlt sich ab} \\ = 0 & T = T_{inv} \\ < 0 & T > T_{inv} \Rightarrow \text{das Gas erwärmt sich} \end{cases}$$

Phasengleichgewicht und Clausius-Clapeyron-Gleichung

- Gibbs-Duhem-Gleichung

$$U = U(S, V, m) = m \cdot u\left(\frac{S}{m}, \frac{V}{m}, 1\right) = m \cdot u(s, v)$$

↳ extensive Zustandsgrößen sind Euler homogene Funktionen erster Ordnung

$$m \rightsquigarrow \lambda \cdot m \Rightarrow U \rightsquigarrow \lambda \cdot U, S \rightsquigarrow \lambda \cdot S, V \rightsquigarrow \lambda \cdot S$$

$$\lambda \cdot U = U(\lambda \cdot S, \lambda \cdot V, \lambda \cdot m) \quad / \frac{d}{d\lambda}$$

$$\frac{d(\lambda \cdot U)}{d\lambda} = \frac{\partial U}{\partial (S\lambda)} \frac{d(\lambda S)}{d\lambda} + \frac{\partial U}{\partial (V\lambda)} \frac{d(\lambda V)}{d\lambda} + \frac{\partial U}{\partial (\lambda m)} \frac{d(\lambda m)}{d\lambda}$$

$$U = \frac{\partial U}{\partial (S\lambda)} S + \frac{\partial U}{\partial (V\lambda)} V + \frac{\partial U}{\partial (\lambda m)} m \quad \rightsquigarrow \text{gültig } \forall \lambda \neq 0$$

↓
sei $\lambda = 1$

$$U = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S}}_{=T} S + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}}_{=-p} V + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial m}}_{=: \mu} m$$

$$U = TS - pV + \mu m$$

μ - m : konjugierte Zustandsgrößen
 $\Rightarrow \mu$ intensive

μ - chemische Potenzial

↓
 eine Form der Energie, die während einer chemischen Reaktion oder eines Phasenübergangs aufgrund einer Änderung der Teilchenzahl (Masse) der gegebenen Spezies absorbiert oder freigesetzt werden kann

$$U = TS - pV + \mu m$$

$$H = U + pV = TS + \mu m$$

$$F = U - TS = -pV + \mu m$$

$$G = U - TS + pV = \mu m \quad \Rightarrow \quad g = \mu$$

$$U = U(S, V, m), \quad U = TS - pV + \mu m$$

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, m} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, m} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial m} \right|_{S, V} dm = TdS + pdV + \mu dm \quad (1)$$

$$dU = TdS + SdT - pdV + Vdp + \mu dm + m d\mu \quad (2)$$

(2) - (1):

$$\boxed{SdT - Vdp + m d\mu = 0}$$

Gibbs-Duhem-Gleichung

• Phasengleichgewicht von Ein-Komponenten-Systemen

↳ eine Komponente aber mehrere Phasen, isoliertes System gegen alle Wechselwirkungen $\Rightarrow U, V, m = \text{konst}$, S ist maximal in Gleichgewicht.

- (virtuelle) Zustandsänderung $\Rightarrow \delta U = 0, \delta V = 0, \delta m = 0$
 $\delta S = 0, \delta^2 S \leq 0$

sei die Zahl der Phasen f , dann: Freiheitsgrad

$$\delta U = \sum_{k=1}^f \delta U_k = 0$$

$$\delta V = \sum_{k=1}^f \delta V_k = 0$$

$$\delta m = \sum_{k=1}^f \delta m_k = 0$$

$$\delta S = \sum_{k=1}^f \delta S_k = 0$$

unabhängige Zustandsänderungen: $f - 1$

$$\delta U_f = - \sum_{k=1}^{f-1} \delta U_k \quad \delta V_f = - \sum_{k=1}^{f-1} \delta V_k \quad \delta m_f = - \sum_{k=1}^{f-1} \delta m_k$$

$$\delta S_f = - \sum_{k=1}^{f-1} \delta S_k$$

$$\delta U_k = T_k \delta S_k - p_k \delta V_k + \mu_k \delta m_k \Rightarrow$$

$$\left. \begin{aligned} \delta S_k &= \frac{1}{T_k} \delta U_k + \frac{p_k}{T_k} \delta V_k - \frac{\mu_k}{T_k} \delta m_k \\ \delta S_f &= \frac{1}{T_f} \delta U_f + \frac{p_f}{T_f} \delta V_f - \frac{\mu_f}{T_f} \delta m_f \end{aligned} \right\} \quad k=1, \dots, f-1 \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \delta S = 0 &= \sum_{k=1}^f \delta S_k = \sum_{k=1}^{f-1} \delta S_k + \delta S_f = \\ &= \sum_{k=1}^{f-1} \left(\frac{1}{T_k} \delta U_k + \frac{p_k}{T_k} \delta V_k - \frac{\mu_k}{T_k} \delta m_k \right) + \left(\frac{1}{T_f} \delta U_f + \frac{p_f}{T_f} \delta V_f - \frac{\mu_f}{T_f} \delta m_f \right) = \\ &= \sum_{k=1}^{f-1} \left(\frac{1}{T_k} \delta U_k + \frac{p_k}{T_k} \delta V_k - \frac{\mu_k}{T_k} \delta m_k \right) - \sum_{k=1}^{f-1} \left(\frac{1}{T_f} \delta U_k + \frac{p_f}{T_f} \delta V_k - \frac{\mu_f}{T_f} \delta m_k \right) = \\ &= \sum_{k=1}^{f-1} \left[\left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_f} \right) \delta U_k + \left(\frac{p_k}{T_k} - \frac{p_f}{T_f} \right) \delta V_k - \left(\frac{\mu_k}{T_k} - \frac{\mu_f}{T_f} \right) \delta m_k \right] = 0 \end{aligned}$$

$\delta U_k, \delta V_k, \delta m_k$ virtuelle Veränderungen sind unabhängig und beliebig \Rightarrow

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_f} &= 0 \\ \frac{p_k}{T_k} - \frac{p_f}{T_f} &= 0 \\ \frac{\mu_k}{T_k} - \frac{\mu_f}{T_f} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad k=1, \dots, f \Rightarrow \begin{aligned} T_1 &= T_2 = \dots = T_f \\ p_1 &= p_2 = \dots = p_f \\ \mu_1 &= \mu_2 = \dots = \mu_f \end{aligned}$$

Bedingung des Phasengleichgewichts: die intensive Zustandsgrößen (p, T, μ) aller Phasen gleich sind.

• Gibbssche Phasenregel

↳ Gleichgewicht der mehrphasigen thermodynamischen Systemen

↳ für Einkomponentenphase:

p, T der Phase bestimmen alle intensive und spezifische extensive Zustandsgrößen der Phase \Rightarrow 2 intensive Zustandsgrößen, für f Phasen: $2f$ intensive Zustandsgrößen

↳ in Gleichgewicht: p, T, μ der Phasen sind gleich \Rightarrow

$3(f-1)$ funktionale Beziehungen zwischen den $2f$ intensiven Zustandsgrößen

↳ die Zahl der frei wählbaren intensiven Zustandsgrößen:

Freiheitsgrad $\rightarrow S = 2f - 3(f-1) = 3 - f$

↳ für mehrkomponenten Systemen (Zahl der Komponenten: k):

$$S = 2 + k - f$$

$f=1: S=2$

p, T frei wählbar

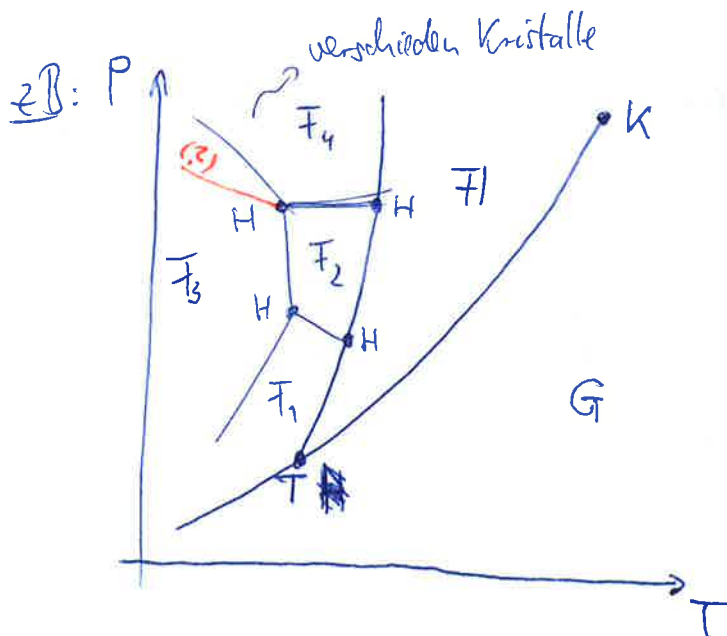
$f=2: S=1$

p oder T ist frei wählbar

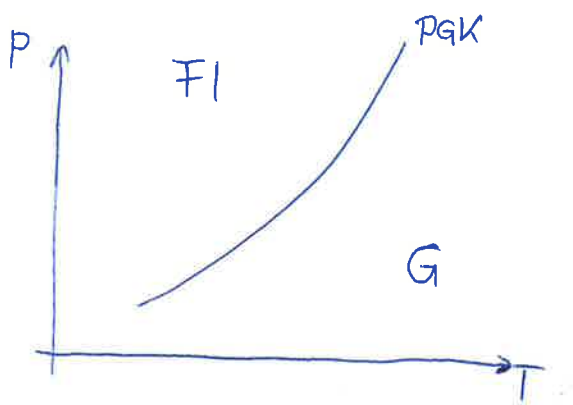
\rightarrow Phasengleichgewichtskurve

$f=3: S=0$

\rightarrow Tripelpunkt



• Clausius-Clapeyron-Gleichung



- Phasengleichgewicht:

$$T' = T''$$

$$p' = p''$$

$$\mu' = \mu''$$

$$g = \mu = h - Ts$$

$$dg = d\mu = -s dT + v dp$$

(1) $\mu' = \mu''$ auf der ganzen Phasengleichgewichtskurve \Rightarrow

(2) $d\mu' = d\mu''$

(1): $h' - Ts' = h'' - Ts'' \Rightarrow s'' - s' = \frac{h'' - h'}{T}$

(2): $-s' dT + v' dp = -s'' dT + v'' dp \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}$

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{PGK} = \frac{h'' - h'}{T(v'' - v')}$$

Bemerkungen: - bei Sublimation, Schmelzen, Verdampfung:

~~falls das Medium ausdehnt während~~

falls das Medium während der Phasenumwandlung ausdehnt, dann

$\frac{\partial p}{\partial T} > 0 \Rightarrow p$ erhöht sich, die Temperatur der Phasenumwandlung erhöht sich (einfache Materialien)

- Ausnahme: Wasser: $p \uparrow$ $T_{\text{schmelzen}} \downarrow$

• Bestimmung der Siedepunktskurve

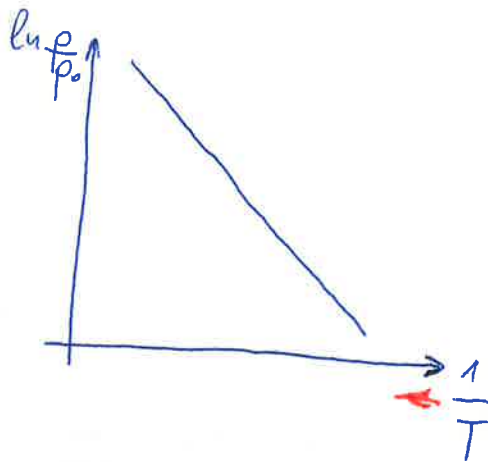
- Annahmen: - Verdampfungswärme: $r = h'' - h' = \text{konst}$

- $v'' \gg v' \Rightarrow v'' - v' \cong v''$

- Dampf kann als ideales Gas betrachtet werden: $v'' = \frac{RT}{p}$

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{per}} = \frac{h'' - h'}{T(v'' - v')} \cong \frac{r}{T v''} = \frac{r}{RT^2} = \frac{r p}{RT^2}$$

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \frac{r}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$



z.B.: Siedepunkt des Wassers auf dem Mount Everest

barometrische Druckformel (isotherme Luftsäule)

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{gz}{R T_0}}$$

$$R_L = \frac{R}{M_L} = 286 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

$$g = 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$$

$$T_0 = 293 \text{ K}$$

$$p_0 = 1 \text{ bar}$$

$$H = 8848 \text{ m}$$

$$p(H) = 0,3549 \text{ bar}$$

// Messung von 1981:

$$p_{ME} = 253 \text{ Torr} \cong 0,3373 \text{ bar} //$$

$$\ln \frac{p(H)}{p_0} = - \frac{r}{R_w} \left(\frac{1}{T_s(H)} - \frac{1}{T_{s,0}} \right)$$

$$R_w = \frac{R}{M_w} = 461,9 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

$$T_{s,0} = 373 \text{ K} \quad r = 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$T_s(H) = \frac{1}{\frac{1}{T_{s,0}} - \frac{R_w}{r} \ln \frac{p(H)}{p_0}} = 345,666 \text{ K} = 72 \text{ }^\circ\text{C}$$

⇒ man kann keine Bohnen kochen

⇒ Schnellkochtopf: $p \uparrow \Rightarrow T_s \uparrow$

