Karlsruher Institut für Technologie

WS18/19

THERMODYNAMIK UND THEORIE DER WÄRME

VORLESUNG #6

December 6, 2018

Prof. Dr. Florian U. Bernlochner | IETP - KIT

ÜBERBLICK ÜBER DIE VORLESUNG

1. Grundbegriffe und Hauptsätze
2. Das ideale Gas
3. Die kinetische Gastheorie
4. Transportvorgänge
5. Pänomenologische Thermodynamik
6. **Thermodynamische Prozesse**
7. Thermodynamische Potentiale
8. Reale Gase
9. Das Plancksche Strahlungsgesetz

5. PÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

- Neues Konzept: Entropie

  Charakterisiert den Zustand eines thermodynamischen Systems
- Herleitung über verschiedene Konzepte
  - **statistisch** über Anzahl möglicher Zustände: $S = k_B \ln \mathcal{W}$

    mit $\ln \mathcal{W} = -k_B N \sum_i^n \ln P_i$ und $P_i = N_i/N$ in n diskreten Zellen mit Index i, Inhalt N_i und totale Anzahl Moleküle N
  - **Phasenraumvolumen** Ω: $S = k_B \ln \Omega$

    Phasenraum $\widehat{=}$ Impuls- und Ortsraum aller möglichen Zustände der Moleküle eines Gases.

    $T_1 > T_2 \rightarrow \Omega_1 > \Omega_2$
  - **Carnot-Kreisprozess**: $\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T}$ und für rev. Prozesse gilt $\oint \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T} = 0$
- Einheiten: $S = [\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}]$

5. PÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

- Entropie immer **maximal** in einem System im thermodynamischen Gleichgewicht: $S = S_{\max}$

→ Analogon: Gas in einem endlichen Volumen strebt dazu sein ganzes Behältnis auszufüllen

- Entropie als Zustandsgröße

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

- Lösung der Differentialgleichung (N = konst.)

$$S(T, V) = N\left(c_V \ln T + k_B \ln V\right) + S_0$$

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

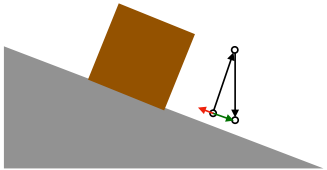
6.1 Einleitung

Wichtiges Thema heute: **Energie ”sparen”** und **”Energieverbrauch” reduzieren**

1. HS: Energie eines abgeschlossenes Systemes bleibt erhalten

$\Rightarrow$ i.e. Energieinhalt des gesamten Universums ist erhalten

”Energieverbrauch”: Umwandlung der Energie von einer Form in eine andere



z.B. Mechanische Energie und Reibung $\rightarrow$ Wärme, Erhöhung innerer Energie von Klotz und Ebene

Kein Energieverlust, aber ”wertvolle” und ”weniger wertvolle” Energieformen

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

2. HS: Bestimmte Energiemenge nicht immer beliebig nutzbar.

$\Rightarrow$ Umwandlung mechanische Arbeit in Wärme immer möglich, nicht gültig für Umkehrprozess, Stichwort: **irreversible Prozesse** wie Wärmeleitung

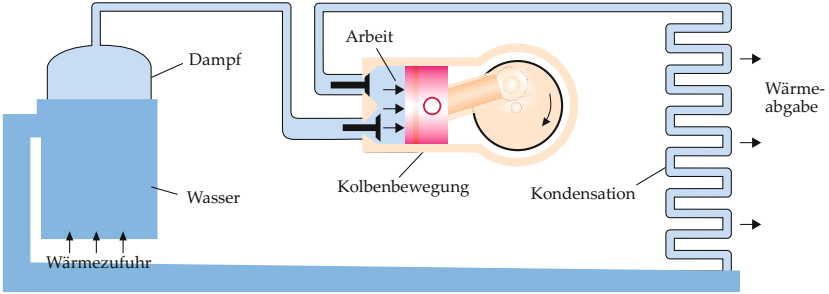
6.2 Kreisprozesse und der 2. HS

Historisch: Versuch die Effizienz von Dampfmaschinen zu erhöhen

Treiber der industriellen Revolution, ermöglichten z.B. Abpumpen von Wasser aus Kohleschächten in Bergwerken, Eisenbahn, etc.

Heute: Prinzip in Kraftwerken eingesetzt

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

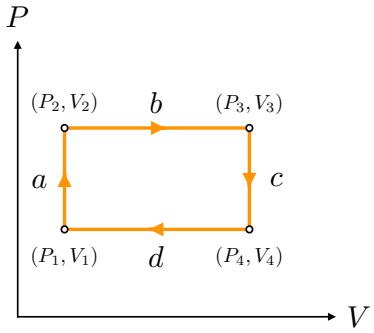


Prinzip: Dampf unter hohem Druck ($\mathcal{O}$(100 bar), ca. 500 °C) verrichtet Arbeit am Kolben und expandiert.

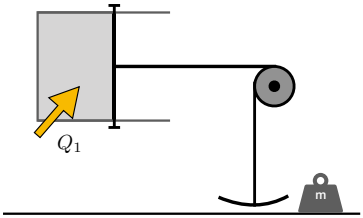
$\Rightarrow$ Nach Expansion hat Dampf geringere Temperatur, Kondensation im Kühler und Rückführung in den Druckbehälter, Kreisprozess

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Schematisch: Arbeitsschritte des Kreisprozesses einer Wärmekraftmaschine



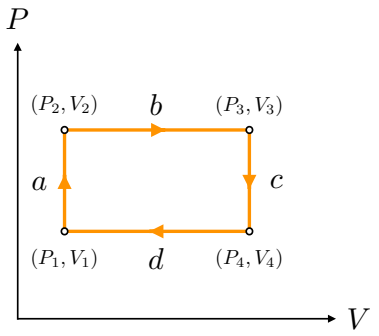
a) Gas wird bei konstantem Volumen im Zylinder erwärmt: $P_1 \rightarrow P_2$



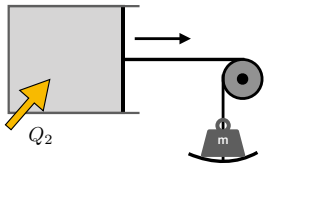
Zugeführte Wärmemenge: Q_1

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Schematisch: Arbeitsschritte des Kreisprozesses einer Wärmekraftmaschine



b) Kolben wird mit Masse m im Gleichgewicht gehalten: $P_2\, A = m\, g$



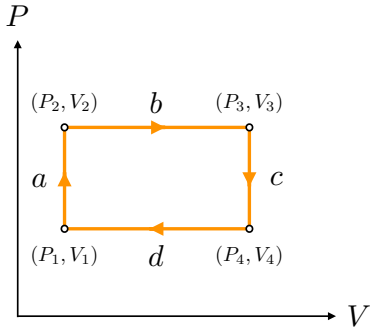
Zugeführte Wärmemenge: Q_2

$\Rightarrow$ Expansion unter konstantem Druck (wegen Massestücks)

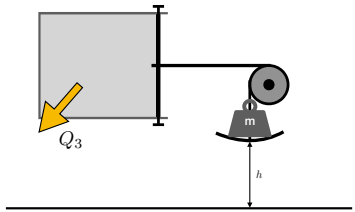
A: Fläche des Kolbens

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Schematisch: Arbeitsschritte des Kreisprozesses einer Wärmekraftmaschine



c) Kolben fixiert, Abkühlung

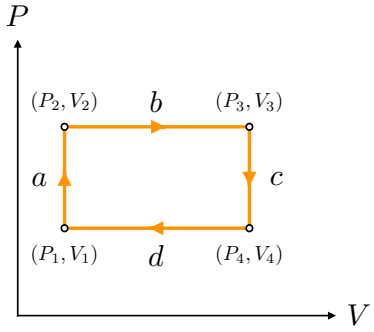


Abgegebene Wärmemenge: Q_3

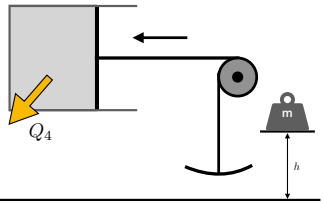
$\Rightarrow$ Reduktion des Druckes von P_3 auf $P_4 (= P_1)$

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Schematisch: Arbeitsschritte des Kreisprozesses einer Wärmekraftmaschine



d) Entfernen Massenstücks



Abgegebene Wärmemenge: Q_4

$\Rightarrow$ Reduktion des Volumens auf V_1; wieder im Anfangszustand

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Einzelbilanz:

Geleistete Arbeit: $|W| = m\,g\,h$

Aufgenommene Wärme: $Q_{\text{ein}} = Q_1 + Q_2$

Abgegebene Wärme: $|Q_{\text{aus}}| = |Q_3| + |Q_4|$

Mechanische Arbeit:

$$\begin{aligned} |W| = m\,g\,h &= Q_{\text{ein}} - |Q_{\text{aus}}| \\ &= Q_1 + Q_2 - |Q_3| - |Q_4| \end{aligned}$$

Wobei wir Betragszeichen nur verwendet haben um Abfluss deutlich zu machen, i.e. $Q_{3,4} < 0$

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

6.2 Kreisprozesse und Wirkungsgrad

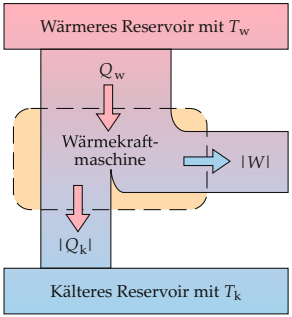
Def: Eine Wärmekraftmaschine sei ein System, dass in einem zyklischen Prozess Wärme in Arbeit umwandelt

zyklisch $\rightarrow$ kontinuirliche mechanische Leistung

Schematischer Prozess:

In einem Zyklus wird dem Reservoir R_w die Wärme Q_w entzogen.

Davon wird ein Teil in Arbeit W umgesetzt, Rest als Abwärme Q_k dem Reservoir R_k zugeführt.



6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Energiebilanz: $$|W| = Q_{\mathrm{w}} - |Q_{\mathrm{k}}| = Q_{\mathrm{w}} + Q_{\mathrm{k}}$$

Als Wirkungsgrad η definieren wir

$$\eta = \frac{W}{Q_w} = 1 - \frac{|Q_k|}{Q_w}$$

Frage: Wie groß ist der maximale Wirkungsgrad?

Die WK-Maschine benutzt eine ”Arbeitssubstanz”, die **nach einem Zyklus** wieder in ihrem Anfangszustand zurückgebracht wird.

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Die Entropie-Änderung der "Arbeitssubstanz" über einen Zyklus ist daher

$$\Delta S_{\mathrm{AS}} = 0 \qquad \text{(Zustandsgröße!)}$$

Die gesamte Entropieänderung ("Arbeitssubstanz" + Wärmebäder) ist dann

$$\Delta S_{\mathrm{ges}} = \Delta S_{\mathrm{AS}} + \Delta S_w + \Delta S_k \quad \geq 0 - \frac{Q_w}{T_w} + \frac{|Q_k|}{T_k} \geq 0 \qquad \text{(2. HS!)}$$

Damit folgt:

$$\frac{|Q_k|}{Q_w} \geq \frac{T_k}{T_w} = \frac{|Q_{k,\mathrm{rev}}|}{Q_{w,\mathrm{rev}}} \qquad \Rightarrow \qquad \eta \leq 1 - \frac{T_k}{T_w}$$

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Dieses Ergebnis ist **unabhängig** von den speziellen Eigenschaften der Arbeitssubstanz.

Für reversible Prozesse gilt damit der maximale Wirkungsgrad

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_k}{T_w}$$

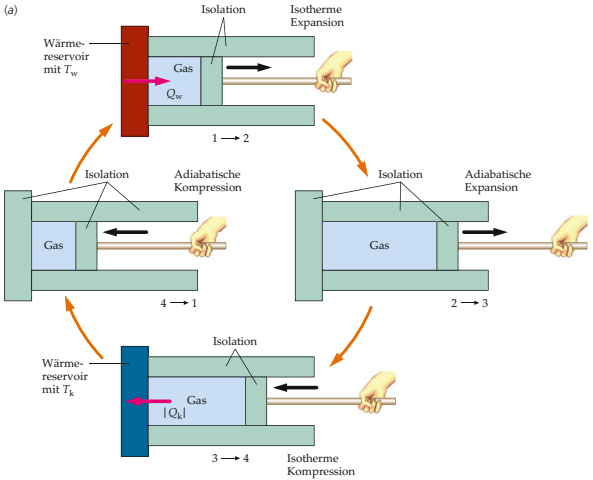
Folgerung: Wählt man nur ein Wärmebad, $T_k = T_w \Rightarrow \eta = 0$

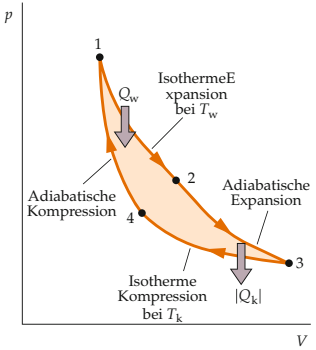
Alternative Formulierung des 2. HS (Max Planck)

> ”Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als die Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.”
> (Perpetum Mobile 2. Art existiert nicht)

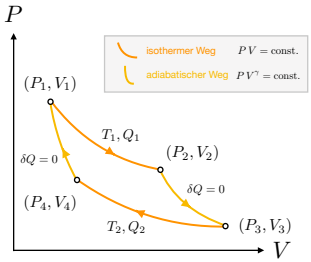
6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

6.3 Der Carnot-Kreisprozess: Isotherme und adiabatische Expansion





6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE



Prozessführung im Detail: $P - V$

1. Reversible isotherme Expansion bei T_w

   $(P_1, V_1) \to (P_2, V_2)$, $\Delta U = 0 = Q_w + W_{1\to 2}$

   $Q_w = -W_{1\to 2} = \int_{V_1}^{V_2} P\,\mathrm{d}V = n\,R\,T_w\,\ln\frac{V_2}{V_1}$

2. Reversible adiabatische Expansion: $\delta Q = 0$

   $T_w \to T_k$, $(P_2, V_2) \to (P_3, V_3)$, $T_w V_2^{\gamma-1} = T_k V_3^{\gamma-1}$

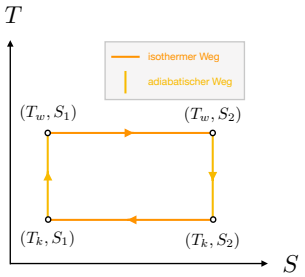
3. Reversible isotherme Kompression bei T_k

   $(P_3, V_3) \to (P_4, V_4)$, $|Q_k| = n\,R\,T_k\,\ln\frac{V_3}{V_4}$

4. Reversible adiabatische Kompression: $\delta Q = 0$

   $T_k \to T_w$, $(P_4, V_4) \to (P_1, V_1)$, $T_w V_1^{\gamma-1} = T_k V_4^{\gamma-1}$

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE



$\Delta S_{w/k,g}$: Entropieänd. Gas

$\Delta S_{w/k}$: Entropieänd. Reservoire

Prozessführung im Detail: $T - S$

1. Reversible isotherme Expansion bei T_w

   $(T_w, S_1) \to (T_w, S_2)$:

   $\Delta S_{w,g} = S_2 - S_1 = \frac{Q_w}{T_w} = -\Delta S_w$

2. Reversible adiabatische Expansion: $\delta Q = 0$

   $\Delta S_{\mathrm{adb}} = 0$

3. Reversible isotherme Kompression bei T_k

   $(T_k, S_2) \to (T_k, S_1)$:

   $\Delta S_{k,g} = -\frac{|Q_k|}{T_k} = \frac{Q_w - |W|}{T_k} = -\Delta S_k$

4. Reversible adiabatische Kompression: $\delta Q = 0$

   $\Delta S_{\mathrm{adb}} = 0$

$\Delta S_{\mathrm{AS}} = \Delta S_{w,g} + \Delta S_{k,g}, \quad \Delta S_{\mathrm{ges}} = \Delta S_{\mathrm{AS}} + \Delta S_w + \Delta S_k$

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Wir stellen fest: $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$ bzw. $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

durch Dividieren der beiden adiabaten Gleichungen

Der Quotient beider Wärmemengen ist $\frac{|Q_k|}{Q_w} = \frac{T_k \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_w \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_k \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_w \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_k}{T_w}$

$\Rightarrow \frac{|Q_k|}{T_k} = \frac{Q_w}{T_w}$

Entropiebilanz: $\Delta S_{\mathrm{AS}} = 0$, $\Delta S_{\mathrm{ges}} = 0$

Wirkungsgrad: $\eta = 1 - \frac{Q_k}{Q_w} = 1 - \frac{T_k}{T_w} = \eta_{\max}$

Carnot-Maschine: **effizienteste Wärmekraftmaschine $\Leftrightarrow$ theoretische Obergrenze der Effizienz**

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

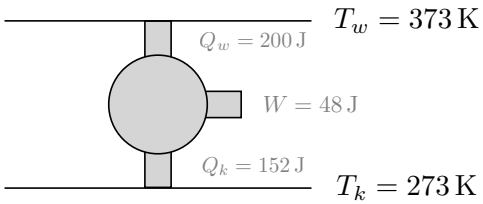
Beispiel: Dampfmaschine mit $T_w = 100°\text{C}$ und $T_k = 0°\text{C}$

Höchster Wirkungsgrad $\widehat{=}$ Carnot-Wirkungsgrad:

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_k}{T_w} = 1 - \frac{273\,\text{K}}{373\,\text{K}} = 0.268 \text{ oder } 26.8\,\%.$$

Beispiel: Wärmekraftmaschine nimmt 200 J Wärme aus Reservoir mit 373 K auf, verrichtet 48 J Arbeit und gibt 152 J Wärme an Reservoir mit 273 K ab.

Wieviel Arbeit geht pro Zyklus verloren?



6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

”Verlorene” Arbeit: Differenz zwischen theoretisch erzielbaren und tatsächlicher Arbeit

$$W_{\mathrm{verl}} = |W_{\mathrm{max}}| - |W|$$

Maximale Arbeit: $W_{\mathrm{max}} = \eta_{\mathrm{max}}\, Q_w$

denn $\eta = \frac{W}{Q_w}$ und $\eta_{\mathrm{max}} = 1 - \frac{T_k}{T_w} = 0.268$

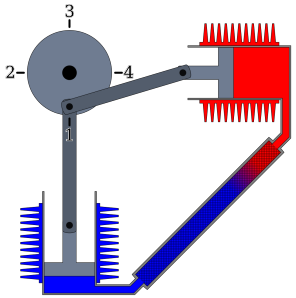
”Verlorene” Arbeit:

$$W_{\mathrm{verl}} = \eta_{\mathrm{max}}\, Q_w - |W| = 0.268 \times 200\,\mathrm{J} - 48\,\mathrm{J} = 53.6\,\mathrm{J} - 48\,\mathrm{J} = 5.6\,\mathrm{J}$$

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

6.4 Verschiedene Wärmekraftmaschinen

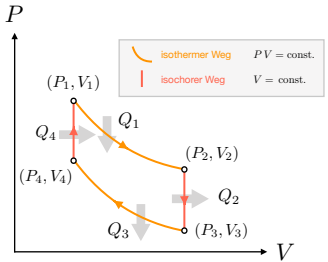
Stirling-Motor: Arbeitsmedium: Gas (z.B. He)

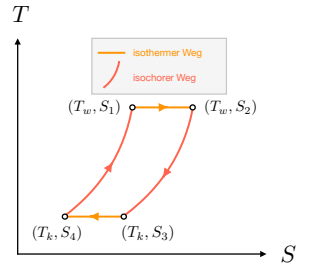


- Gas fest eingeschlossen im Zylinder
- Pendelt zwischen heißem und kaltem Reservoir
- Sehr einfache Bauart, beliebige kontinuierliche Wärmequelle

Prozesszyklus: 2 Isotherme, 2 Isochore

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

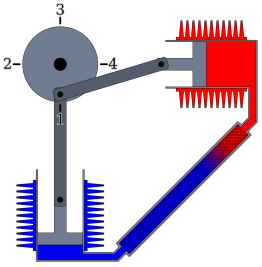




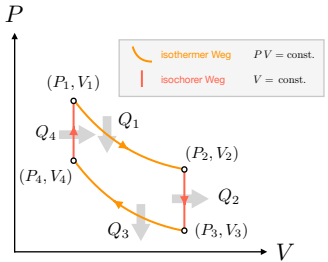
Prozessführung im Detail:

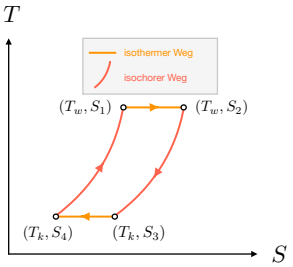
- 1. Reversible isotherme Expansion bei T_w

  $(P_1, V_1) \rightarrow (P_2, V_2)$, $Q_1 = n\,R\,T_w \ln \frac{V_2}{V_1}$



6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

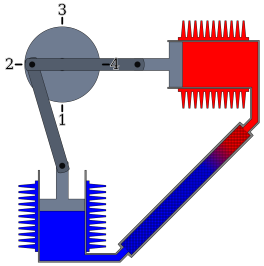




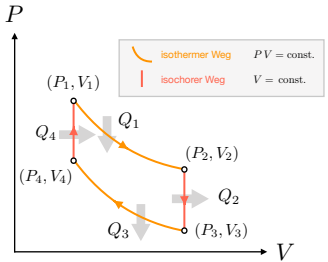
Prozessführung im Detail:

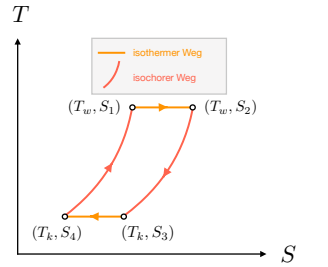
- 2. Isochorer Gasaustausch vom Heiß- zum Kaltvolumen

  $(P_2, V_2) \rightarrow (P_3, V_3)$, $Q_2 = n\,C_V\,(T_3 - T_2)$



6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

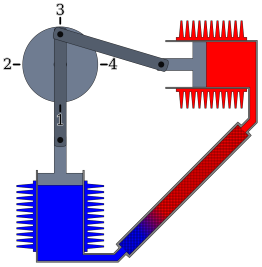




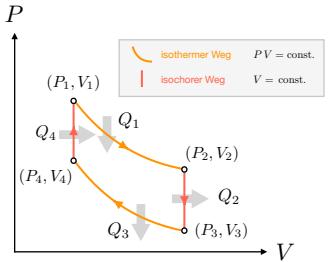
Prozessführung im Detail:

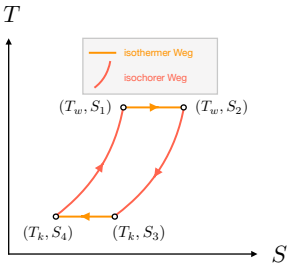
- 3. Reversible isotherme Kompression, T_k

  $(P_3, V_3) \rightarrow (P_4, V_4)$, $Q_3 = -n\,R\,T_w\,\ln\frac{V_4}{V_3}$



6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

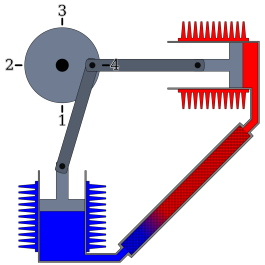




Prozessführung im Detail:

- 4. Reversible isochore Erwärmung, $T_k \rightarrow T_w$, Gasaustausch vom Kalt- zum Heißvolumen

  $(P_4, V_4) \rightarrow (P_1, V_1)$, $Q_4 = n\,C_v\,(T_1 - T_4)$



6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Energiebilanz:

$$|W| = Q_1 - |Q_2| - |Q_3| + Q_4 = n\,R\,T_w \left(\ln \frac{V_2}{V_1} - n\,R\,T_k \ln \frac{V_3}{V_4} \right)$$

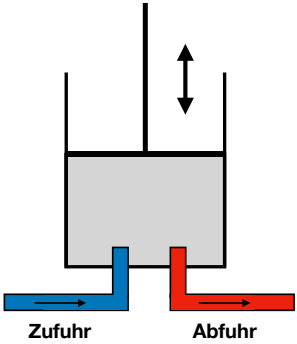
und mit $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ ergibt sich

$$|W| = n\,R\,(T_w - T_k) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

und für den Wirkungsgrad eines idealen Stirling-Motors finden wir
$\eta = \eta_{\max} = 1 - \frac{T_k}{T_w} \Rightarrow$ **gleicher Wert** wie Carnot-Maschine

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

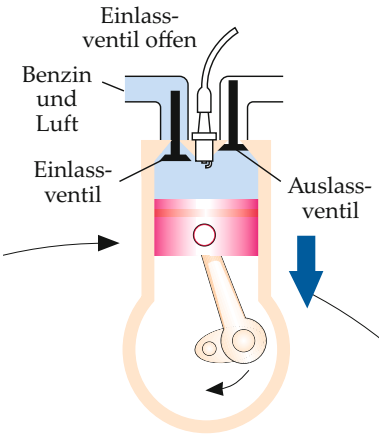
Otto-Motor: Statt Wärmereservoir Nutzung von Kraftstoff (Benzin, Diesel)



- Kraftstoff muss eingespritzt und gezündet werden
- Danach ausgeblasen und Frischluftzufuhr

Prozesszyklus: 2 Adiabate, 2 Isochore

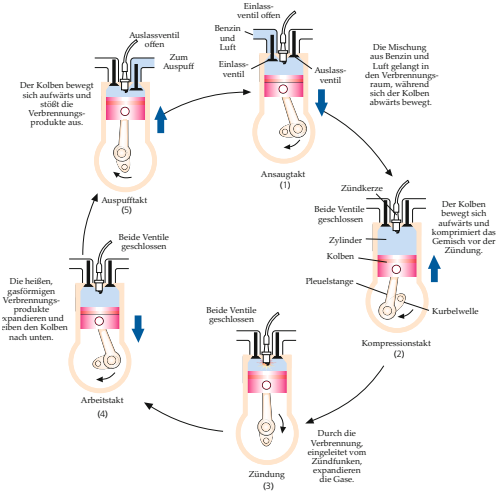
6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE



Typische Bauweise:

- Einlass- und Auslassventil
- Benzin- und Luftgemisch wird eingespritzt
- Zündung erfolgt per Zündkerze
- Mechanische Arbeit via Kurbelwelle

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE



Viertakt-Ottomotor:

(1) Ansaugetakt: Benzin/Luft-Gemisch wird in Kolben gespritzt

- Kolben bewegt sich abwärts

(2) Gas wird vor der Zündung komprimiert

- Kolben bewegt sich aufwärts

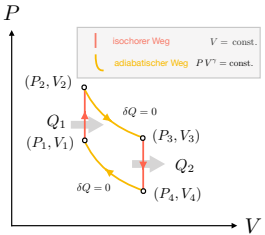
(3) Zündung durch Zündkerze

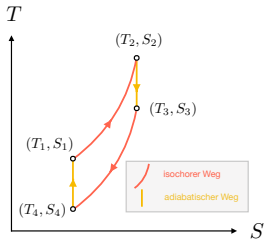
(4) Heissen, Gasförmige Verbrennungsprodukte treiben den Kolben abwärts

(5) Abgase werden durch die Aufwärtsbewegung des Kolbens aus dem Zylinder gedrückt

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

$P - V$ und $T - S$ Diagramme:





Prozessführung im Detail

- 1. Reversible isochore Wärmezufuhr

  Einspritzen und Zünden des Kraftstoffs
- 2. Adiabatische Expansion

  Arbeitsleistung
- 3. Isochore Wärmeabgabe

  Ausblasen Abgas und Ansaugen Frischluft
- 4. Adiabatische Kompression

  Verdichten der angesaugten Luft

Wirkungsgrad: $\eta \leq 1 - \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow$ **Übungsaufgabe** In einer vorherigen Version der Folien waren hier V_1 und V_4 vertauscht!

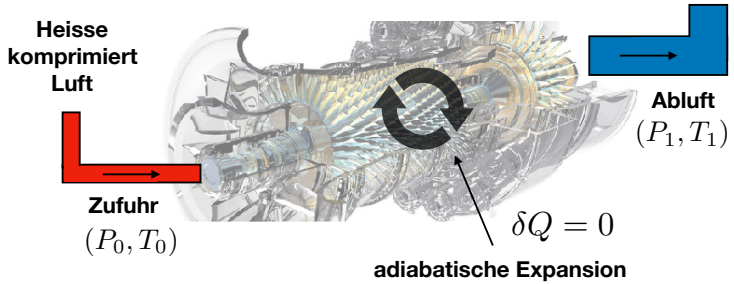
6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Kenngrößen:

- Verbrennungstemperatur: 2000 - 2500 °C
- Abgastemperatur: 700 - 1000 °C
- Verdichtungstemperatur: 350 - 600 °C
- Verdichtungsdruck: 12 - 18 bar
- Typischer Wirkungsgrad: 40%

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Gasturbine:



$\delta Q = 0 \Rightarrow$ geleistete Arbeit:

$$W = -\Delta U = C_V (T_0 - T_1)$$

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Adiabatische Expansion: $P_1 V_1^\gamma = P_0 V_0^\gamma \Rightarrow P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_0^{1-\gamma} T_0^\gamma$

Zum Beispiel für Luft: $\gamma = \frac{f+2}{f} = 1.4$ (Luft: $f = 5$)

$\Rightarrow \frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ bzw.

$$W = C_V\, T_0 \left(1 - \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right)$$

Beispiel: Temperatur der Abluft für $(P_0, T_0) = (10\,\text{bar}, 1000^\circ\text{C})$, es ist $P_1 = 1\,\text{bar} \quad \Rightarrow \quad T_0 = 659\ \text{K}$

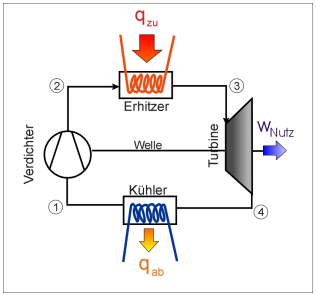
6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Leistung: $L_{\max} = \frac{I_0}{V_0} W$ mit I_0 Volumenstrom ($\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{s}}$)

z.B. mit den Nennwerten von vorhin: $L_{\max} = 0.44$ MW

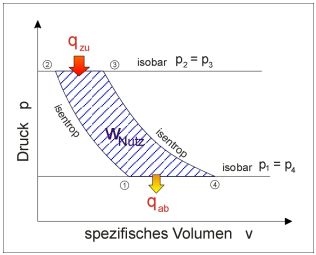
Luft: $C_P = 1$ kJ/(kg · K), $C_V = C_P/\gamma$

Aber: Kein Kreislauf $\Rightarrow$ Teil dieser Leistung muss wieder zum Verdichten des Gases eingesetzt werden



Joules-Prozess:

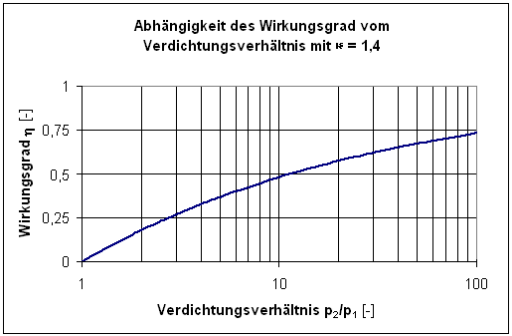
- Verdichtung (adiabatisch)
- Wärmezufuhr (isobar)
- Expansion (adiabatisch)
- Wärmeabfuhr (isobar)



6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Wirkungsgrad Joules-Prozess: $\eta = 1 - \left(\frac{P_a}{P_b}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

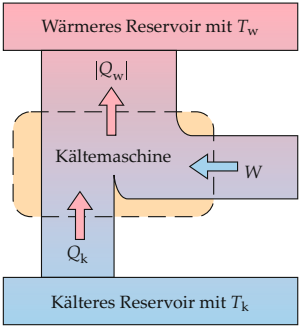
($P_a = p_1$, $P_b = p_2$ in der Notation der letzten Folie)



Für $\eta \approx 50\% \rightarrow \frac{L_{\text{nutz}}}{L_{\text{max}}} \approx 80\%$

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

6.5 Kältemaschinen und Kraftwärmekopplung



Bisher: Wärmetransport von heißen zum kalten Reservoir zur Erzeugung von Arbeit betrachtet.

Das Spiel können wir umdrehen: Reversibiltät der (idealen) Prozesse

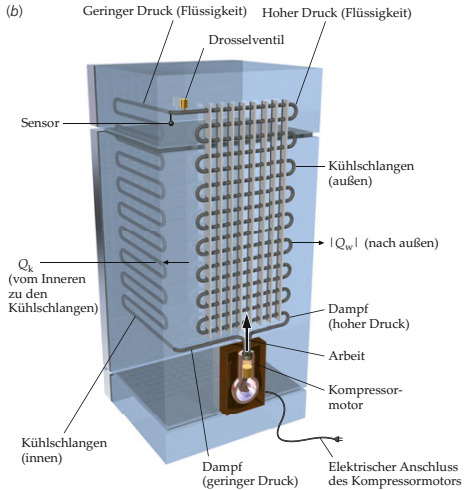
→ Kraft-Wärmemaschine (KWM)

Prinzip:

- Wärmemenge Q_k aus einem Wärmereservoir mit T_k wird entnommen
- Unter Ausnutzung der zugeführten Arbeit W wird $|Q_w|$ an wärmeres Reservoir abgebeben

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Beispiel: Kühlschrank



Der Wirkungsgrad einer Kältemaschine ist definiert als

$$\epsilon = \frac{Q_k}{W} = \frac{1}{\eta} - 1$$

(η: Wirkungsgrad Wärmekraftmaschine)

Da ϵ größer sein kann als 1
$\rightarrow$ Leistungszahl

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Beispiel: Kühlschrank

$$T_h = 293\ \text{K};\ T_k = 278\ \text{K} \quad \Rightarrow \quad \eta_{\max} = 5.1\ \% \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_k}{W} = 18.5$$

d.h. mit der elektrischen Energie 1 KJ wird die Kühlenergie 18.5 KJ erzeugt!

Weitere Anwendungen:

- Wärmepumpe:

  Dem warmen Reservoir wird die Wärme Q_h zu Heizzwecken zugeführt

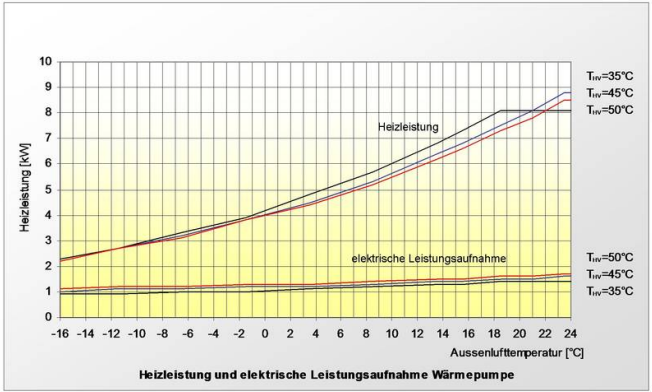
  $$\frac{Q_w}{W} = \frac{1}{\eta} = \frac{T_w}{T_w - T_k}$$

  $\rightarrow$ Besonders effizient bei kleinen Temperaturdifferenzen $\Delta T = T_w - T_k$

$\rightarrow$ Klassische Heizung: Umwandlung Energie alleine in Wärme ($Q_w = W$)

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Heizleistung versus Aussentemperatur (T_k) bei verschiedenen Innentemperaturen ($T_w = T_{HV}$):



6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Verständnisfragen: (Diskutieren Sie mit ihrem Sitznachbarn)

- Skizzieren Sie schematisch den Aufbau einer Wärmekraftmaschine und einer Kältemaschine. In welche Richtung fliesst Wärme?
- Wie ist der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine definiert? Was gilt für die gesamte Entropieänderung?
- Skizzieren Sie den Aufbau eines Stirling-Motors. Wie sieht der Prozesszyklus aus?
- Skizzieren Sie den Aufbau eines Otto-Motors. Wie unterscheidet sich der Prozesszyklus vom Stirling-Motor?
- Was gilt für die maximalen theoretisch-erreichbaren Wirkungsgrade für beide Motoren?
- Warum ist es sinnvoller Wärme mittels einer Wärmepumpe zu gewinnen, statt direkt Energie in Wärme umzuwandeln?