

Formelsammlung Thermodynamik

Version vom 19. Februar 2006

Inhaltsverzeichnis

1 Gasgleichungen	2
2 Hauptsätze	2
2.1 Nullter Hauptsatz	2
2.2 Erster Hauptsatz	2
2.3 Zweiter Hauptsatz	2
2.4 Dritter Hauptsatz	3
3 Thermodynamische Größen	3
3.1 Übersicht	3
3.2 Spezifische Wärmekapazitäten	3
4 Kreisprozesse	3

Werner Schwalbach <schwalbach@chemie-mainz.de> <http://www.chemie-mainz.de>

Dieses Dokument darf ohne das Einverständnis des Autors nicht auf anderen Seiten veröffentlicht oder gegen Bezahlung verbreitet werden. Der Autor übernimmt keine Garantie dafür, dass dieses Dokument fehlerfrei ist und ist für Verbesserungsvorschläge und Korrekturhinweise dankbar.

1 Gasgleichungen

- Allgemeine Gasgleichung für ideale Gase

$$pV = nRT$$

- Gasgleichung für reale Gase (VAN-DER WAALS Gleichung)

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

Wird für $a = 0$ und $b = 0$ zur Gleichung für ideale Gase

2 Hauptsätze

2.1 Nullter Hauptsatz

Der Nullter Hauptsatz beschreibt die Äquivalenz thermischer Systeme:

- Alle Systeme, die mit einem System im thermischen Gleichgewicht stehen, sind auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.

Auf dieser Grundlage funktionieren alle Thermometer.

2.2 Erster Hauptsatz

Der Erste Hauptsatz drückt das Prinzip der Energieerhaltung bei einem thermodynamischen Prozess aus.

- »Die Änderung der inneren Energie bei einer beliebigen (reversiblen oder irreversiblen) Zustandsänderung ist dann gegeben durch die Summe der mit der Umgebung ausgetauschten Arbeit ΔW und der Wärme ΔQ .«
- »Es gibt kein Perpetuum mobile erster Art.«
Ein Perpetuum mobile erster Art ist eine Maschine, die permanent Energie erzeugt ohne dieser aus der Umgebung abzuführen d.h. Energie aus dem nichts erschafft.

Die innere Energie U ist die Summe aus Arbeit W und der Wärme Q : $\Delta U = \Delta W + \Delta Q$

Es ist $\Delta W < 0$ die Arbeit, die vom System geleistet wird und $\Delta W > 0$ die Arbeit die am System verrichtet wird.

2.3 Zweiter Hauptsatz

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt:

- »Es gibt keine natürlichen Prozesse, in denen die Gesamtentropie abnimmt.
Ein Prozeß, bei dem lediglich Wärme auf einem Reservoir entnommen und vollständig in Arbeit umgewandelt wird, ist unmöglich.«

- »Es gibt kein Perpetuum mobile zweiter Art.«
Ein solches Perpetuum mobile ist eine Maschine, die nichts anderes macht als ein Wärmereservoir abzukühlen und dabei Arbeit zu leisten und somit die abgeführte Wärme hundertprozentig in Arbeit umwandelt. Dies ist unmöglich. Es ist immer ein zweites Reservoir, das aufgeheizt wird notwendig.
- »Jedes abgeschlossene System stirbt nach dem wahrscheinlichsten Zustand.«
Dieser Zustand ist der Zustand großer Entropie.

Mathematisch ausgedrückt bedeutet dies, dass die Entropieänderung immer größer oder gleich Null sein muss: $\Delta S \geq 0$

Für Teilsysteme ist es möglich, dass die Entropie kleiner Null ist, aber in der Summe kann dies nicht für ein ganzes System gelten.

2.4 Dritter Hauptsatz

- »Jeder Körper besitzt am absoluten Nullpunkt die Entropie Null.«
- »Der absolute Nullpunkt ist nie experimentell erreichbar.«

3 Thermodynamische Größen

3.1 Übersicht

Größe	Definition	Differential
innere Energie	$U = Q + W$	$dU = TdS - pdV$
Entropie	$S = Q/T$	$dS = dQ/T$
Enthalpie	$H = U + pV$	$dH = Vdp + TdS$
freie Energie	$F = U - TS$	$dF = -pdV - SdT$
freie Enthalpie	$G = H - TS$	$dG = Vdp - SdT$

3.2 Spezifische Wärmekapazitäten

- bei konstantem Volumen: $C_V = \frac{1}{2} \cdot f \cdot n \cdot R$
- bei konstantem Druck: $C_p = C_V + R = \frac{1}{2} \cdot (f + 2) \cdot n \cdot R$

4 Kreisprozesse

- Carnot: isotherm \rightarrow adiabatisch \rightarrow isotherm \rightarrow adiabatisch
- Stirling: isotherm \rightarrow isochor \rightarrow isotherm \rightarrow isochor
- Otto: adiabatisch \rightarrow isochor \rightarrow adiabatisch \rightarrow isochor
- Diesel adiabatisch \rightarrow isobar \rightarrow adiabatisch \rightarrow isochor

Der Wirkungsgrad berechnet sich mit: $\eta := -\frac{\text{geleistete Arbeit } W}{\text{aufgenommene Wärme } Q}$

Prozess	Isotherm	Isobar	Isochor	Adiabatisch
Konstant	$pV = \text{const.}, T = \text{const.}$	$V/T = \text{const.}, p = \text{const.}$	$p/T = \text{const.}, V = \text{const.}$	$\Delta Q = 0,$ $S = \text{const.}$
Innere Energie $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$	$\Delta U = 0$	$\Delta U = C_V \cdot \Delta T$	$\Delta U = C_V \cdot \Delta T$ $= \Delta Q$	$\Delta U = C_V \cdot \Delta T$ $= \Delta W$
Wärmezufuhr $\Delta Q = C \cdot \Delta T$	$\Delta Q = -\Delta W$	$\Delta Q = C_p \cdot \Delta T$	$\Delta Q = C_V \cdot \Delta T$	$\Delta Q = 0$
Arbeit $\Delta W = -\int p \, dV$	$\Delta W = -mRT \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$	$\Delta W = -p_{\text{ex}} \cdot (V_f - V_i)$	$\Delta W = 0$	$\Delta W = \Delta U$
Entropie $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$	$\Delta S = mR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$\Delta S = C_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$	$\Delta S = C_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$	$\Delta S = 0$