Physikalische Chemie: Kreisprozesse

Version vom 29. Mai 2006

Inhaltsverzeichnis

Werner Schwalbach ⟨schwalbach@chemie-mainz.de⟩ http://www.chemie-mainz.de

1 Diesel Kreisprozess

Schritt 1: Adiabatische Kompression von $1 \to 2, \delta Q = 0$
Schritt 2: Isobare Expansion von $2 \to 3, \mathrm{d}p = 0$
Schritt 3: Adiabatische Expansion von $3 \to 4, \delta Q = 0$
Schritt 4: Isochore Druckerniedrigung von $4 \to 1, \mathrm{d}V = 0$

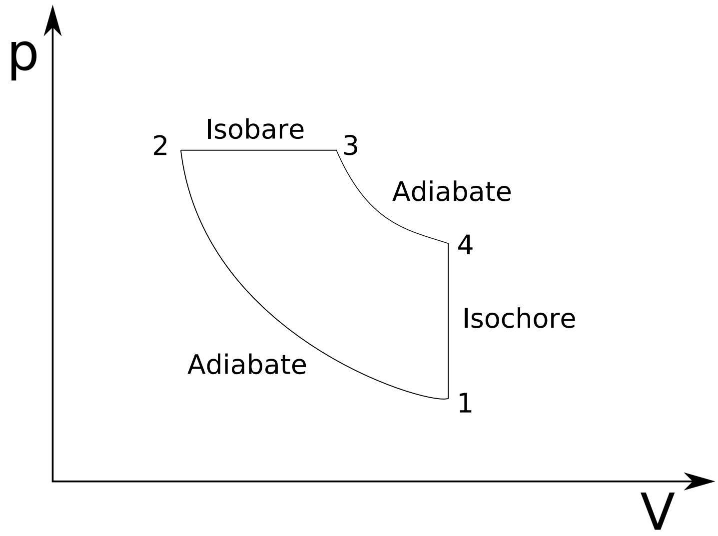

Abbildung 1: Diesel Kreisprozess im pV-Diagramm

1.1 Wärmemenge Q

- adiabatische Kompression: $Q_{12} = 0$
- isobare Expansion: $Q_{23} = C_p \left(T_3 - T_2\right)$
- adiabatische Expansion: $Q_{34} = 0$
- isochore Druckerniedrigung: $Q_{41} = C_V \left(T_1 - T_4\right)$
- Gesamt: $Q_{\text{gesamt}} = C_p \left(T_3 - T_2\right) + C_V \left(T_1 - T_4\right)$

1.2 Arbeit W

- adiabatische Kompression: $W_{12} = C_V \left(T_2 - T_1\right)$
- isobare Expansion: $W_{23} = -p \left(V_3 - V_2\right) = \left(C_p - C_V\right) \left(T_3 - T_2\right)$
  (Beweis durch 1.2.1)
- adiabatische Expansion: $W_{34} = C_V \left(T_4 - T_3\right)$

- isochore Druckerniedrigung: $W_{41} = 0$
- Gesamt: $W_{\text{gesamt}} = C_V\,(T_2 - T_1 + T_4 - T_3) - (C_p - C_V)\,(T_3 - T_2)$

1.2.1 Beweis

Zunächst soll gezeigt werden, dass für die isobare Volumenarbeit gilt $W_{12} = -p\,(V_2 - V_1) = (C_p - C_V)\,(T_2 - T_1)$:

$$W = -\int p\mathrm{d}V \quad \text{für } p = \text{const.}: \quad W_{12} = -p\,(T_2 - T_1) \tag{1.1}$$

Da $p = \text{const.}$ gilt (unter Verwendung von $pV = n\mathrm{R}T$) auch:

$$p_1 = \text{const.} = p_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{V_1\mathrm{R}}{T_1} = \frac{V_2\mathrm{R}}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_1}{V_2} \tag{1.2}$$

Wir können daher in (1.1) p durch die ideale Gasgleichung ersetzen. Hierbei ist es egal, ob für die Temperatur T_1 oder T_2 eingesetzt wird. Dies kann durch Gleichung (1.2) überprüft werden. Es folgt aus Gleichung (1.1) durch Einsetzen von $p = V_2 \cdot \mathrm{R}/T_2$:

$$W_{12} = -\mathrm{R}T_2\left(\frac{V_1}{V_2} - 1\right) \overset{V_1/V_2 = T_1/T_2}{=} +R\,(T_2 - T_1) \tag{1.3}$$

Für ideale Gase $C_p - C_V = \mathrm{R}$ gilt erhalten wir damit aus Gleichung (1.4) schließlich:

$$W_{12} = (C_p - C_V)\,(T_2 - T_1) \tag{1.4}$$

1.3 Innere Energie U

- adiabatische Kompression: $U_{12} = W_{12} = C_V\,(T_2 - T_1)$
- isobare Expansion: $U_{23} = C_V\,(T_3 - T_2)$
- adiabatische Expansion: $U_{34} = W_{34} = C_V\,(T_4 - T_3)$
- isochore Druckerniedrigung: $U_{41} = C_V\,(T_1 - T_4)$
- Gesamt: $U_{\text{gesamt}} = C_V\,(T_2 - T_1 + T_3 - T_2 + T_4 - T_3 + T_1 - T_4) = 0$ (1. HS erfüllt)

1.4 Entropie S

- adiabatische Kompression: $S_{12} = 0$
- isobare Expansion: $S_{23} = C_p \ln(T_2/T_1)$
- adiabatische Expansion: $S_{34} = 0$
- isochore Druckerniedrigung: $S_{41} = C_V \ln(T_1/T_4)$
- Gesamt: $S_{\text{gesamt}} = C_p \ln(T_2/T_1) + C_V \ln(T_1/T_4)$

1.5 Wirkungsgrad η

Allgemein ist der Wirkungsgrad η der Quotient aus geleisteter Arbeit und aufgenommener Wärmemenge. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \eta := & \frac{-W_{\text{gesamt}}}{Q_{\text{warm}}} \\ = & \; 1 + \frac{C_V\,(T_1 - T_4)}{C_p\,(T_3 - T_2)} \quad = \quad 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} \end{aligned} \tag{1.5}$$

2 Otto Kreisprozess

Schritt 1: Adiabatische Kompression von $1 \to 2, \delta Q = 0$
Schritt 2: Isochore Druckverminderung von $2 \to 3, \mathrm{d}V = 0$
Schritt 3: Adiabatische Expansion von $3 \to 4, \delta Q = 0$
Schritt 4: Isochore Druckerhöhung von $4 \to 1, \mathrm{d}V = 0$

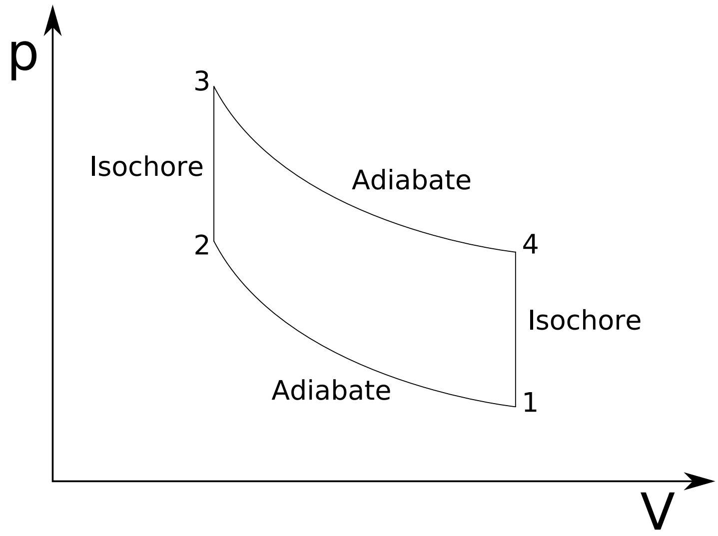

Abbildung 2: Otto Kreisprozess im pV-Diagramm

2.1 Wärmemenge Q

- adiabatische Kompression: $Q_{12} = 0$
- isochore Druckerhöhung: $Q_{23} = C_V\,(T_3 - T_2)$
- adiabatische Expansion: $Q_{34} = 0$
- isochore Druckerniedrigung: $Q_{41} = C_V\,(T_1 - T_4)$
- Gesamt: $Q_{\text{gesamt}} = C_V\,(T_3 - T_2 + T_1 - T_4)$

2.2 Arbeit W

- adiabatische Kompression: $W_{12} = C_V\,(T_2 - T_1)$
- isochore Druckerhöhung: $W_{23} = 0$
- adiabatische Expansion: $W_{34} = C_V\,(T_4 - T_3)$
- isochore Druckerniedrigung: $W_{41} = 0$

- Gesamt: $W_{\text{gesamt}} = C_V \left(T_2 - T_1 + T_4 - T_3\right)$

2.3 Innere Energie U

- adiabatische Kompression: $U_{12} = W_{12} = C_V \left(T_2 - T_1\right)$
- isochore Druckerhöhung: $U_{23} = Q_{23} = C_V \left(T_3 - T_2\right)$
- adiabatische Expansion: $U_{34} = W_{34} = C_V \left(T_4 - T_3\right)$
- isochore Druckerniedrigung: $U_{41} = Q_{41} = C_V \left(T_1 - T_4\right)$
- Gesamt: $U_{\text{gesamt}} = C_V \left(T_2 - T_1 + T_3 - T_2 + T_4 - T_3 + T_1 - T_4\right) = 0$ (1. HS erfüllt)

2.4 Entropie S

- adiabatische Kompression: $S_{12} = 0$
- isochore Druckerhöhung: $S_{23} = C_V \ln\left(T_3/T_2\right)$
- adiabatische Expansion: $S_{34} = 0$
- isochore Druckerniedrigung: $S_{41} = C_V \ln\left(T_1/T_4\right)$
- Gesamt: $S_{\text{gesamt}} = C_V \left(\ln\left(T_3/T_2\right) + \ln\left(T_1/T_4\right)\right) = C_V \ln\left(\frac{T_3 \cdot T_1}{T_2 \cdot T_4}\right)$

2.5 Wirkungsgrad η

Allgemein ist der Wirkungsgrad η der Quotient aus geleisteter Arbeit und aufgenommener Wärmemenge. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \eta &:= \frac{-W_{\text{gesamt}}}{Q_{\text{warm}}} \\ &= \frac{-C_V \left(T_2 - T_1 + T_4 - T_3\right)}{C_V \left(T_3 - T_2\right)} = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} \end{aligned} \tag{2.1}$$

Es ist bekannt, dass für Adiabaten gilt $TV^c = \text{const.}$, woraus folgt:

$$T_1 V_1^c = \text{const.} = T_2 V_2^c \quad \text{und} \quad T_3 V_3^c = \text{const.} = T_4 V_4^c \tag{2.2}$$

Mit $V_1 = V_4$ und $V_2 = V_3$ ergibt sich:

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^c = \frac{T_2}{T_1} \quad , \quad \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^c = \frac{T_4}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^c \quad \Rightarrow \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \tag{2.3}$$

Beziehung (2.3) in (2.1) eingesetzt liefert:

$$\eta = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} = 1 + \frac{T_1 - T_3/T_2}{T_4/T_1 - T_2} = 1 + \frac{T_1\left(1 - T_3/T_2\right)}{T_2\left(T_3/T_2 - 1\right)} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \tag{2.4}$$

Da T_2 der kalten Temperatur und T_1 der warmen Temperatur entspricht, ist der $\eta_{\text{Otto}} < \eta_{\text{Carnot}}$ und der 2. Hauptsatz erfüllt.

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 $\Delta W = -\int p \, \mathrm{d}V$	$\Delta W = -n\mathrm{R}T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$\Delta W = -p_{\mathrm{ex}} \cdot (V_2 - V_1)$	$\Delta W = 0$	$\Delta W = \Delta U$
Entropie $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$	$\Delta S = n\mathrm{R} \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$\Delta S = C_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$	$\Delta S = C_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$	$\Delta S = 0$

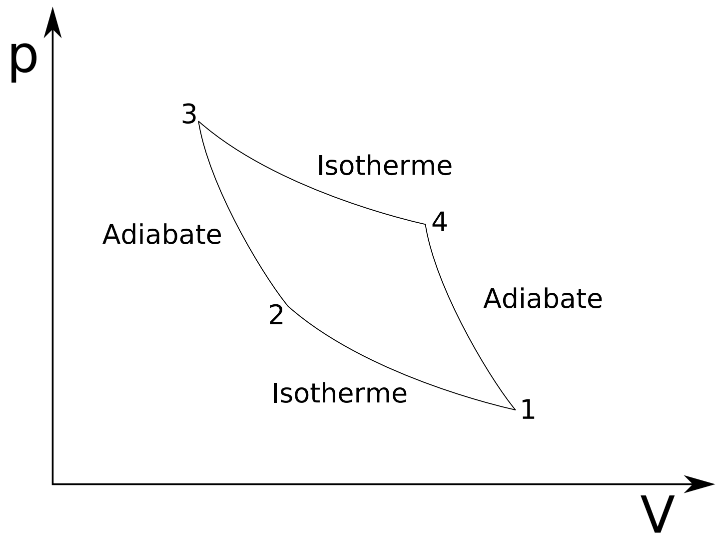

Abbildung 3: Carnot Kreisprozess im pV-Diagramm

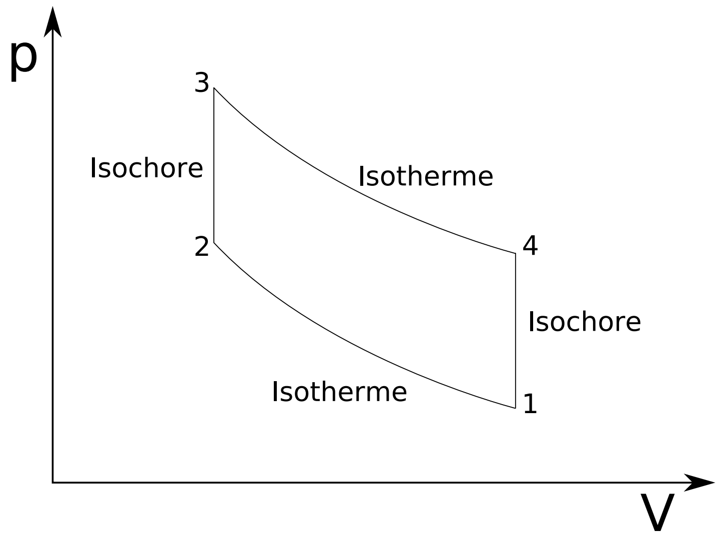

Abbildung 4: Stirling Kreisprozess im pV-Diagramm