geben, wird die bei unterschiedlichem Innen- und Außendruck auftretende Arbeit als irreversible Volumenarbeit W_{irr} bezeichnet. Die nachfolgend angegebene Festlegung gilt im gewählten Modell sowohl für die Expansion wie auch für die Kompression.

$$W_{\text{irr}} = -p_{\text{ex}}(V_2 - V_1) \qquad \textit{(Der Index ex steht für „außen“)} \qquad (5.2)$$

Allgemein gültig ist diese Beziehung aber nur bei einer Expansion, da bei einer Kompression der Enddruck des Gases in der Regel kleiner ist als der aufgewendete Druck.

Für den Betrag der irreversiblen Volumenarbeit ist es gleichgültig, welche Temperatur und welchen Druck das Gas während des Prozesses hat.

Merktafel 39	**Irreversible Volumenarbeit**
$W_{\text{irr}} = -p_{\text{ex}}(V_2 - V_1)$	

Beispiel 5.1: Bei der in Abb. 5.1b dargestellten Expansion verrichtet das Gas nur Verschiebearbeit, denn es wird keine Last auf der Hebebühne gehoben. Beim Querschnitt des Zylinders von 0,16 m^2 übt der Kolben plus Plattform mit der Masse 24,5 kg einen Druck von p_{K} = 24,5 kg·9,81 m s^{-2}/0,16 m^2 = 1502 Pa aus. Zusammen mit dem Luftdruck p_{L} = 0,985 bar beträgt der Außendruck dann 1,0 bar. Für die irreversible Volumenarbeit bei der Expansion ergibt sich somit W_{irr} = – 1,0·10^5 Pa·(4,9884 – 3,9907) m^3 = – 99,77 kJ (zur Berechnung der Volumina s. Beispiel 5.2 (*S. 93*)). Die potentielle Energie des Kolbens + Plattform nimmt dabei um 24,5 kg·9,81 m s^{-2}·6,25 m = 1,502 kJ zu. Der größte Teil der vom Gas verrichteten Arbeit entfällt also mit 98,27 kJ auf die Vergrößerung seines Volumens gegen den äußeren Luftdruck.

Bei der Kompression erhält das Gas die Energie W_{irr} = 1,25·10^5 Pa·0,9977 m^3 = 124,71 kJ. Davon entfallen 99,77 kJ wiederum auf die Verschiebearbeit während 0,25·10^5 Pa·0,9977 m^3 = 24,94 kJ von den fünf Personen zu Lasten ihrer Inneren Energie aufgebracht werden. Dieser Betrag entspricht zum einen der Änderung ihrer potentiellen Energie beim Hinaufsteigen bzw. beim Herabfahren, also E_{pot} = |5·81,55 kg·9,81 m s^{-2}·6,235 m| = |24,94 kJ|, zum anderen der Wärme, die dissipativ abgegeben wird.

Fragen zum Kapitel 5.2

F- 5.2.a Warum muss die Volumenarbeit negativ definiert werden?
F- 5.2.b Darf bei der Berechnung der Volumenarbeit der Druck des Gases eingesetzt werden?
F- 5.2.c Welche Größen werden im p, V-Diagramm auf der Ordinate aufgetragen?
F- 5.2.d Ist für die Berechnung der irreversiblen Volumenarbeit die Temperatur erforderlich?

5.3 Reversible isotherme Volumenarbeit

5.3.1 Mehrstufiger irreversibler Modellprozess

Als Modell wird wiederum die in Abb. 5.1a gezeigte Vorrichtung gewählt. Allerdings verlässt im Beispiel von Abb. 5.2a bei der untersten Position nur eine Person die Hebebühne. Die dadurch bewirkte Verringerung des Außendrucks bringt die Hebebühne in die zweite Position. Hier steigt die nächste Person aus, wodurch die Hebebühne um eine weitere Position gehoben wird, usw. Nachdem die letzte Person ausgestiegen ist, bewegt sich die nun leere Hebebühne noch bis zur obersten Position weiter. Da mit sinkendem Druck der Koeffizient $(\partial V/\partial p)_{T,n}$ des Gases zunimmt, wird wegen des gleichen Gewichts der Personen der einzelne Hub immer größer.

Im Gegensatz zum Beispiel in Abb. 5.1a muss nun jede der fünf Personen nur ein paar Treppenstufen hochsteigen, um die Hebebühne wieder ein Stück herunterzubringen. Der in Abb. 5.2a dargestellte Vorgang kann anschließend stufenweise in umgekehrter Richtung durchgeführt werden. Die an diesem Prozess beteiligten Personen müssen aber gegenüber dem in Abb. 5.1a dargestellten Prozess insgesamt nur 20 % der Energie aufbringen, um die Hebebühne nach oben und wieder nach unten zu bewegen.

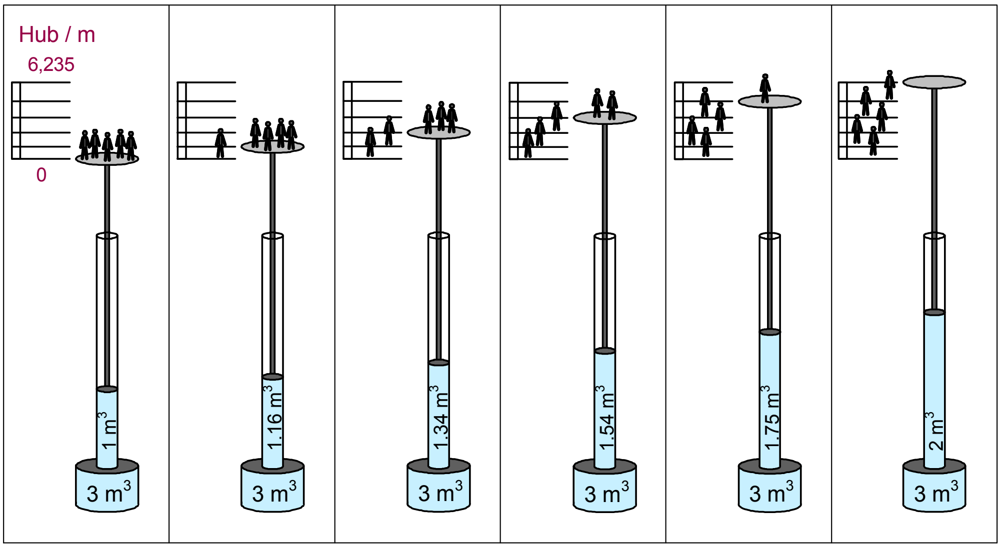

Abb. 5.2a *Stufenweise Expansion anstelle des in Abb. 5.1a gezeigten einstufigen Prozesses. Der Hub nimmt mit steigender Expansion des Gases zu. Die Kompression wird nicht gezeigt.*

5.3.2 Darstellung im p, V-Diagramm

In Abb. 5.2b ist dieser stufenweise Prozess im p, V-Diagramm dargestellt.

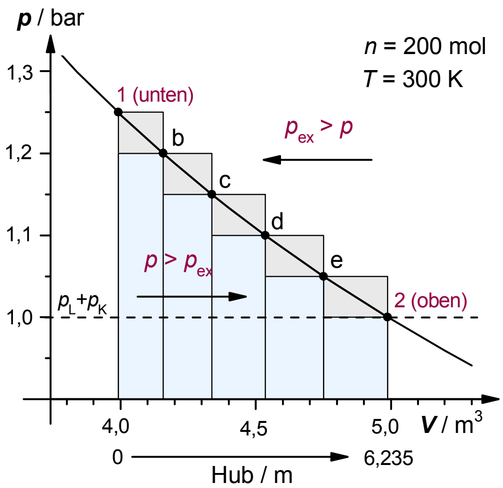

Abb. 5.2b *Erläuterung der Aufwärtsbewegung gemäß Abb. 5.2a sowie der nachfolgenden Abwärtsbewegung im p, V-Diagramm.*

Die zum Heben der Hebebühne mit den Lasten erforderliche Arbeit ist blau schattiert dargestellt (nur ab 0,9 bar eingetragen). Je mehr Personen die Hebebühne verlassen haben, desto größer wird der nachfolgende Einzelhub. Bei der Abwärtsbewegung kehren sich die Einzelschritte um. Die für die Kompression erforderliche Arbeit ist durch die insgesamt schattierten Flächen dargestellt.

Die von den fünf Personen aufzubringende Arbeit ist grau schattiert. Sie entspricht dem Betrag der mechanischen Energie, die irreversibel in Wärme umgewandelt wird.

Ein Vergleich der farbig schattierten Flächen mit den entsprechend markierten Flächen in Abb. 5.1b zeigt, dass bei schrittweiser Expansion insgesamt wesentlich mehr Arbeit vom Gas verrichtet wird (es werden ja einige Personen nach oben befördert). Umgekehrt muss für die schrittweise Kompression weniger Energie aufgebracht werden. Dies zeigt ein Vergleich der insgesamt schattierten Flächen in Abb. 5.2b und Abb. 5.1b.

Beispiel 5.2: Bei der in Abb. 5.2b dargestellten Expansion verrichtet das Gas nicht nur Verschiebearbeit, sondern auch Nutzarbeit, denn bei jedem Teilschritt wird eine Last gehoben. Außerdem beträgt die aufzubringende Hubarbeit mit 4,986 kJ nur 20 % der bei einem 1-stufigen Prozess erforderlichen Energie, wobei der Energiebeitrag der Personen allerdings nicht gleich ist (s. letzte Zeile der nachfolgenden Tabelle).

Das Volumen $V = 200\ \text{mol} \cdot 8{,}314\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 300\ \text{K}/p = 4{,}9884 \cdot 10^5\ \text{J}/p$ nimmt nicht linear zu. Daher wird auch die Hubhöhe $\Delta h = \Delta V/0{,}16\ \text{m}^2$ vom Zustand 1 über die Zustände b, c, d und e bis zum Zustand 2 bei jedem Teilschritt etwas größer. Die Differenz der Kompressionsarbeit und der Expansionsarbeit entspricht der Änderung der potentiellen Energie der fünf Personen, also der von ihnen verrichteten Arbeit.

Zustand	1	b	c	d	e	2	Bilanz
p / bar	1,25	1,20	1,15	1,10	1,05	1,00	
V / m^3	3,9907	4,1570	4,3377	4,5349	4,7508	4,9884	
Änderung / m^3		0,1663	0,1807	0,1972	0,2159	0,2376	0,9977
Δh / m		1,039	1,129	1,233	1,349	1,485	6,235
W_{Exp} / kJ		19,96	20,78	21,69	22,67	23,76	108,86
W_{Kom} / kJ	20,79	21,68	22,68	23,75	24,95		113,85
E_{pot} / kJ		0,831	0,903	0,987	1,079	1,188	4,988

5.3.3 Stufenloser reversibler Modellprozess

Wird dieses Experiment nun mit 10 Kindern (jeweils halben Gewichts) anstelle von 5 Erwachsenen durchgeführt, so verringert sich die aufzubringende Gesamtarbeit um den Faktor zwei. Noch geringer wäre diese Arbeit, wenn dressierte Hunde eingesetzt würden. Im Grenzfall sehr kleiner Massen nähert sich die für diesen Kreisprozess erforderliche Arbeit schließlich dem Wert Null. Die einzelnen Hubwege werden verschwindend klein und demzufolge dehnt sich das Gas entlang der Isotherme bei völlig reibungsloser Bewegung des Kolbens nahezu kontinuierlich aus, bzw. wird kontinuierlich komprimiert.

Das Gas durchläuft dabei Zustände, bei denen eine geringfügige Veränderung des Außendrucks die Hebebühne etwas nach oben bewegt oder nach unten drückt. Zu einer Schwankung der Temperatur kommt es nicht mehr. Sowohl die Expansionsarbeit wie auch die im Betrag identische Kompressionsarbeit wird jetzt, wie in Abb. 5.3 dargestellt, durch die Fläche unterhalb der Isotherme zwischen den Zuständen 1 und 2 repräsentiert. Als Strich eingetragen ist auch ein Beispiel für die differentielle Volumenarbeit $p\mathrm{d}V$. Die Addition solcher Segmente für den Prozess von 1 nach 2 oder auch von 2 nach 1 ergibt die gesamte blau schattierte Fläche, also das Integral von $p\mathrm{d}V$.

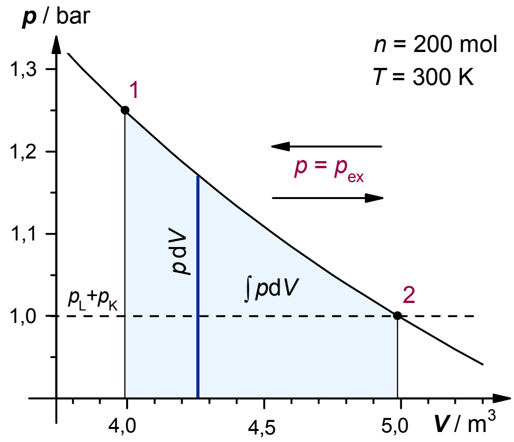

Abb. 5.3 *Darstellung einer stufenlosen Bewegung der Hebebühne im p, V-Diagramm.*

Im Gegensatz zu den Kreisprozessen der Beispiele in Abb. 5.1 und Abb. 5.2, bei denen in der Umgebung irreversibel mechanische Energie in die Innere Energie eines Wärmespeichers überführt wird, gibt es nach einem Zyklus eines reversiblen Kreisprozesses nicht nur im System, sondern auch in der Umgebung keinerlei Veränderungen. So wird die für die Kompression des Gases aufzubringende Energie bei der Expansion vollständig zurück gewonnen. Eine grau schattierte Fläche tritt nicht mehr auf.

5.3.4 Bilanz der reversiblen isothermen Volumenarbeit

Bei der reversiblen isothermen Expansion oder Kompression eines Systems entspricht sein Druck immer dem Außendruck. Im Integral der Volumenarbeit nach Gleichung (1.18) (*S. 24*) darf daher anstelle des Außendrucks p_{ex} der Druck des Systems p eingesetzt werden:

$$W = -\int p\mathrm{d}V \qquad (\textit{Reversible Prozesse}) \qquad (5.3)$$

Bei idealen Gasen können wir den Druck mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases durch die Zustandsgrößen Stoffmenge, Temperatur und Volumen ausdrücken:

$$p = nRT/V \qquad (\textit{Ideales Gas}) \qquad (5.4)$$

Bei isothermer Prozessführung und konstanter Stoffmenge resultiert dann die Beziehung (5.5), denn neben der allgemeinen Gaskonstante R können auch die Zustandsgrößen n und T vor das Integral gezogen werden:

$$W_{\mathrm{rev},T} = -nRT\int \frac{\mathrm{d}V}{V} \qquad (\textit{Ideales Gas}) \qquad (5.5)$$

Mit $(\mathrm{d}V/V) = \mathrm{d}\ln V$ (s. Anhang A-3 (*S. 334*)) ergibt sich somit für die reversible isotherme Volumenarbeit vom Zustand 1 zum Zustand 2 nach der Integration:

$$W_{\mathrm{rev},T} = -nRT\ln(V_2/V_1) \qquad (\textit{Rev. isotherme Vol.-arbeit von } 1 \textit{ nach } 2) \qquad (5.6)$$

Für eine differentielle Änderung gilt entsprechend:

$$\delta W_{\mathrm{rev},T} = -nRT\,\mathrm{d}\ln V = -nRT(\mathrm{d}V/V) \qquad (\textit{Ideales Gas}) \qquad (5.7)$$

Merktafel 40	**Reversible isotherme Volumenarbeit (ideales Gas)**
$\delta W_{\mathrm{rev},T} = -nRT(\mathrm{d}V/V)$	$W_{\mathrm{rev},T} = -nRT\ln(V_2/V_1)$

Der Index rev weist darauf hin, dass während der Änderung des Volumens der Druck des Gases immer nahezu gleich dem Außendruck ist. Der Index T zeigt an, dass es sich um einen isothermen Prozess handelt, die Temperatur im System also immer der der Umgebung entspricht. Die konstante Stoffmenge muss nicht als Index angeschrieben werden, da es sich um einen Prozess in einem geschlossenen System handelt, sie beeinflusst aber als Faktor den Betrag der Volumenarbeit.

Das Verhältnis der Volumina kann gemäß der Zustandsgleichung des idealen Gases durch den reziproken Quotienten der Drücke ersetzt werden. Wird, wie üblich, der Endzustand in den Zähler geschrieben, verändert sich das Vorzeichen des logarithmischen Terms. Die resultierende Beziehung (5.8) bietet gegenüber der Gleichung (5.6) den Vorteil, dass die einfach zu messenden Drücke anstelle der oft schwer zugänglichen Volumina verwendet werden können.

$$W_{\mathrm{rev},T} = nRT\ln(p_2/p_1) \qquad (\textit{Ideales Gas}) \qquad (5.8)$$

Der Betrag der reversiblen isothermen Volumenarbeit hängt demnach vom Verhältnis des Endvolumens zum Anfangsvolumen bzw. dem Verhältnis des Enddrucks zum Anfangsdruck ab und ist proportional zur Temperatur und zur Stoffmenge.

Beispiel 5.3: Bei der in Abb. 5.3 dargestellten reversiblen Expansion des Gases verrichtet das Gas die Volumenarbeit $W_{\text{rev},T} = -\ 200\ \text{mol}\cdot 8{,}314\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\cdot 300\ \text{K}\cdot\ln(4{,}9884/3{,}9907) = -\ 111{,}3\ \text{kJ}$ (die Berechnung der Volumina wird im Beispiel 5.2 (*S. 93*) erläutert). Davon entfallen auf die Verschiebearbeit $1{,}0\cdot 10^5\ \text{Pa}\cdot(4{,}9884 - 3{,}9907)\ \text{m}^3 = 99{,}77\ \text{kJ}$. Die bei der Expansion anfallende Nutzarbeit von 11,53 kJ (reversible Expansionsarbeit – Verschiebearbeit) repräsentiert also nur einen kleinen Teil der reversiblen Arbeit und geht bei der nachfolgenden Kompression wieder verloren. Für die Auf- und Abwärtsbewegung der Hebebühne muss allerdings keine potentielle Energie mehr aufgebracht werden.

Fragen zum Kapitel 5.3

F- 5.3.a Welche thermodynamischen Zustandsgrößen ändern sich bei der reversiblen isothermen Kompression eines idealen Gases?

F- 5.3.b Kann auch ein reales Gas reversibel-isotherm expandiert werden?

F- 5.3.c Wie erscheinen das End- und das Anfangsvolumen eines idealen Gases in den Beziehungen der irreversiblen bzw. der reversiblen isothermen Volumenarbeit?

F- 5.3.d Wie groß ist der Betrag der reversiblen isothermen Volumenarbeit bei der Expansion von 20 m^3 eines idealen Gases bei 0 °C auf das vierfache Volumen? Wie groß ist die erforderliche Arbeit, wenn das Gas auf den vierfachen Druck komprimiert wird?

5.4 Reversible adiabatische Volumenarbeit

5.4.1 Allgemeines

Wird der in Abb. 5.2a skizzierte Modellprozess nicht stufenweise, sondern unter kontinuierlicher Veränderung des Außendrucks in einem Zylinder aus völlig Wärme undurchlässigen (adiabatischen) Wänden vorgenommen (auch der Kolben soll keine Fähigkeit zur Aufnahme oder Abgabe von Energie in Form von Wärme besitzen), dann kühlt sich das Gas aufgrund der Expansion ab, während es bei der Kompression erwärmt wird.

Wenden wir auf diesen reversiblen adiabatischen Prozess den ersten Hauptsatz der Thermodynamik an, resultiert die Beziehung:

$$(\mathrm{d}U)_{\text{rev,ad}} = (\delta W)_{\text{rev,ad}} = -(p\mathrm{d}V)_{\text{rev,ad}} \qquad (5.9)$$

Die zur Hebung des Kolbens erforderliche Energie wird der Inneren Energie des Gases entnommen, ohne dass es dafür zu einem Ersatz aus der Umgebung kommt. Umgekehrt verbleibt bei einer Kompression die dem Gas aus dem Arbeitsspeicher zugeführte Energie vollständig im Gas.

Die Integration der Beziehung (5.9) ist aufgrund der gleichzeitigen Änderung von Druck, Volumen und Temperatur schwierig. Wie anhand von Abb. 3.2 (*S. 68*) erläutert wurde, ist jedoch der Betrag der Änderung der Inneren Energie eines idealen Gases bei einer Veränderung der Temperatur unabhängig vom Prozessweg. Alternativ zum einstufigen adiabatischen Prozess betrachten wir daher den in Abb. 5.4 eingetragenen zweistufigen Prozess mit einem isochoren und einem isothermen Teilschritt.

Da die Innere Energie des idealen Gases beim isothermen Teilschritt konstant bleibt, entspricht die bei einem adiabatischen Prozess eintretende Änderung der Inneren Energie derjenigen beim isochoren Prozess. Die für die adiabatische Kompression eines idealen Gases unter Erhöhung der Temperatur aufzuwendende Arbeit ist demzufolge identisch mit der entsprechenden Erwärmung durch Zufuhr von Wärme. Damit ergibt sich für die reversible adiabatische Arbeit mit Gleichung (4.6) (*S. 79*):

$$(\delta W)_{\text{rev,ad}} = (\mathrm{d}U)_V = nc_v\mathrm{d}T \qquad (\textit{Ideales Gas}) \qquad (5.10)$$