

# 3 Wärmelehre und Thermodynamik

## 3.1 Temperatur und Wärme

### 3.1.1 Historische Entwicklung

Der Ausdruck Thermodynamik ist eine Kombination der griechischen Worte *thermós* (warm) und *dýnamis* (Kraft) und wird auch als Wärmelehre bezeichnet. Seit ihrer Begründung im 19. Jahrhundert hat die Thermodynamik eine enorme Bedeutung für die Physik, Chemie und viele ingenieurwissenschaftlichen Gebiete. Sie hat Konsequenzen für viele Anwendungen im Alltag. Einstein fasste ihre Bedeutung so zusammen:

Eine Theorie ist desto eindrucksvoller, je größer die Einfachheit ihrer Prämissen ist, je verschiedenartigere Dinge sie verknüpft, und je weiter ihr Anwendungsbereich ist. Deshalb der tiefe Eindruck, den die klassische Thermodynamik auf mich machte. Es ist die einzige physikalische Theorie allgemeinen Inhaltes, von der ich überzeugt bin, dass sie im Rahmen der Anwendbarkeit ihrer Grundbegriffe niemals umgestoßen werden wird.

Eine wichtige Motivation für ihre Entwicklung war die Verbesserung des Wirkungsgrades von Dampfmaschinen, welche im 19. Jahrhundert eine stark zunehmende Bedeutung als Treiber der industriellen Revolution erhielten.

Die Thermodynamik kann einerseits rein phänomenologisch behandelt werden, über Zustandsgrößen wie Druck, Temperatur und Volumen, oder ausgehend von atomaren Bestandteilen in der Form der statistischen Thermodynamik. Letztere ist ein anspruchsvolles Thema, welches im Rahmen dieser Vorlesung nicht behandelt werden kann.

### 3.1.2 Wärme als Energieform

In mechanischen Systemen ist die Energie nicht erhalten, sondern sie wird durch Reibung reduziert. Phänomenologisch findet man, dass bewegte mechanische Systeme Reibungseffekte zeigen, welche die Bewegung verlangsamen und Wärme erzeugen. Wärme stellt dabei eine Form von Energie dar, welche unabhängig ist von den bisher behandelten Formen wie kinetische und potenzielle Energie.

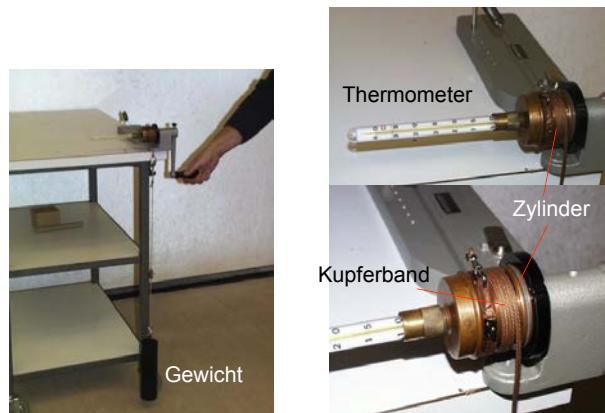


Abbildung 3.1: Experimenteller Nachweis der Umwandlung von Arbeit in Wärme.

Ein Beispiel für die Umwandlung von mechanischer Energie in thermische Energie sind Bremsen. Abb. 3.1 zeigt ein Experiment, bei dem die geleistete Arbeit und die dadurch erzeugte Wärme quantitativ verglichen werden können. Die quantitative Auswertung folgt in Kapitel 3.3.1.

Abb. 3.2 zeigt ein weiteres Beispiel: ein Rohr, welches ein Bleigranulat enthält. Das Granulat wird wiederholt im Rohr fallen gelassen. Die mechanische Energie der Bleikugeln wird dabei in Wärme umgewandelt. Die Temperaturerhöhung wird über ein Thermometer gemessen.

Wärme kann qualitativ als die kinetische Energie der ungeordneten Bewegung der atomaren und moleku-

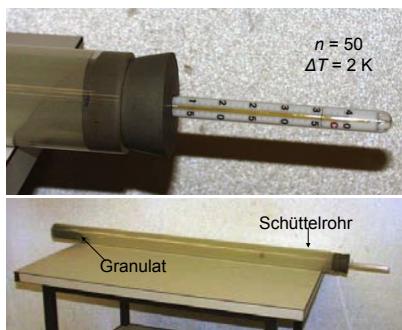


Abbildung 3.2: Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme in einem Blei-Granulat.

laren Bestandteile des Materials verstanden werden. Diese kann z.B. als Brown'sche Bewegung sichtbar gemacht werden, indem man kleine Partikel in einer Lösung unter einem Mikroskop beobachtet.

### 3.1.3 Temperatur und thermisches Gleichgewicht

Die wichtigsten Fakten der Thermodynamik werden in den sogenannten Hauptsätzen zusammengestellt. Dies haben für die Thermodynamik eine ähnliche Grundlagenfunktion wie die Newton'schen Axiome für die klassische Mechanik oder die Maxwell-Gleichungen für die Elektrodynamik.

Der 0. Hauptsatz wurde als letzter formuliert. Da er aber grundlegend für die Thermodynamik und die anderen Hauptsätze ist, wurde er an den Anfang gestellt. Weil die Zahlen 1-3 bereits vergeben waren, erhielt er den Index 0.

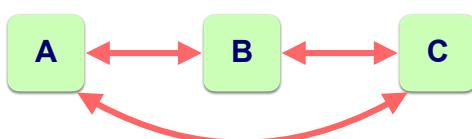


Abbildung 3.3: Thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Systemen A, B und C.

**Nullter Hauptsatz der Thermodynamik:** Ist System A mit System B im thermischen Gleichgewicht und System B mit System C, dann sind die Systeme A und C miteinander im thermischen Gleichgewicht. (→ Abb. 3.3)

Die Zustandsgröße, die bei diesen Systemen übereinstimmt, ist die Temperatur, die skalar, intensiv und im Gleichgewicht überall im System gleich ist. Haben zwei Körper die gleiche Temperatur, so sind sie thermisch im Gleichgewicht. Bei ungleichen Temperaturen fließt Wärme vom heißeren zum kälteren Körper, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Temperatur ist deshalb ein Maß für die im System gespeicherte Wärmemenge. Allerdings ist die Beziehung nicht linear.

#### 3.1.4 Temperaturskalen

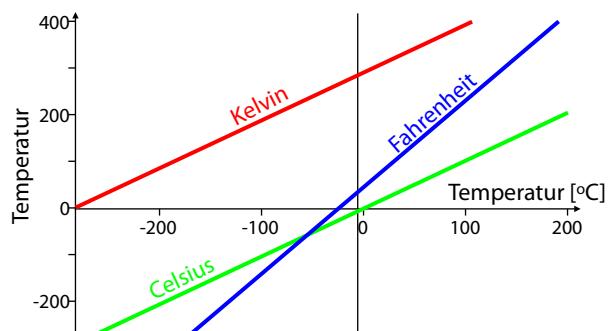


Abbildung 3.4: Vergleich der drei gebräuchlichen Temperaturskalen.

Die gebräuchlichsten Temperaturskalen sind Kelvin [K], Celsius und Fahrenheit. Abb. 3.4 vergleicht die 3 Skalen. Für jede Temperaturskala benötigt man Referenzpunkte, also Temperaturen, die man genau reproduzieren kann. Dafür sind Phasenübergänge geeignet, wie z.B. der Schmelz- und Siedepunkt von Wasser ( $0^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ ). An diesen Punkten sind zwei Phasen im Gleichgewicht. Wenn Wärme zu- oder abgeführt wird, ändert sich dadurch die Zusammensetzung des Systems, es geht z.B. Eis zu Wasser über, während die Temperatur konstant bleibt.

Schmelz- und Siedepunkt variieren jedoch, wenn der Druck im System sich ändert. Ein noch besseres Re-

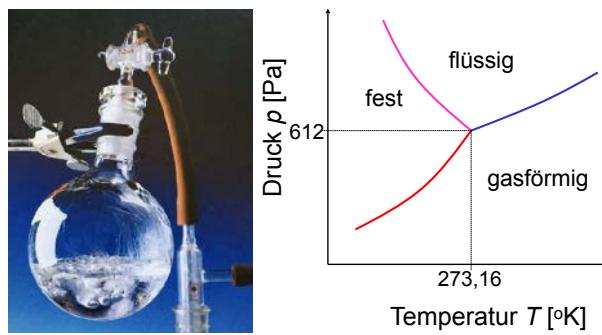


Abbildung 3.5: Tripelpunkt von Wasser.

ferenzsystem ist deshalb ein System, bei dem sich drei Phasen im Gleichgewicht befinden. Das wichtigste Beispiel ist der Tripelpunkt von Wasser, bei dem sich flüssiges Wasser, Eis und Wasserdampf im Gleichgewicht befinden. Abb. 3.5 zeigt das entsprechende Phasendiagramm.

Die Kelvin-Skala ist dadurch definiert, dass die Temperatur des Tripelpunkts von Wasser 273,16 K betragen soll. Die Bewegungsenergie eines Systems von  $N$  Massenpunkten ist dann gegeben als das Produkt aus Temperatur und universeller Gaskonstante,

$$\langle \mathcal{E}_{kin} \rangle = N k_B T = nRT, \quad (3.1)$$

mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B=1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ , der universellen Gaskonstanten  $R = k_B N_A = 8,31 \text{ J/(Mol K)}$  und  $n = N/N_A$  der Anzahl Mol.

Typische Referenztemperaturen sind

- Siedepunkt von  ${}^4\text{He}$ : 4.2 K
- Siedepunkt von  $\text{H}_2$ : 20 K
- Kritische Temperaturen für "warme" Supraleiter: 93 K
- Schmelzpunkt von Eis: 273.15 K
- Körpertemperatur des Menschen:  $\approx 310$  K
- siedendes Wasser: 373.15 K
- Sonneninneres:  $10^7$  K
- höchste Temperatur beim Urknall:  $10^{12}$  K

### 3.1.5 Temperaturmessung

Größen, die von der Temperatur abhängen, können zur Definition der Temperaturskala benutzt werden:

- Länge eines Stabes
- Volumen eines Gases
- Volumen einer Flüssigkeit
- elektrischer Widerstand eines Leiters
- elektrische Spannung an Lötstellen (Thermoelement)

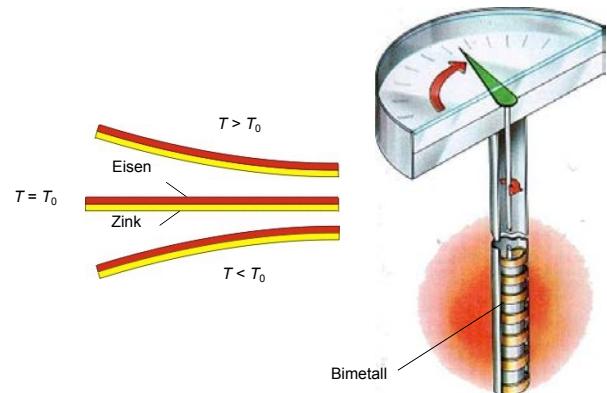


Abbildung 3.6: Bimetallthermometer.

Ein häufig verwendetes System ist das Bimetallthermometer ( $\rightarrow$  Abb. 3.6). Dazu werden Metallstreifen verwendet, welche aus zwei unterschiedlichen Lagen mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten ( $\rightarrow$  Kapitel 3.1.6) bestehen. Typische Beispiele sind

$$\begin{aligned}\alpha_{Fe} &= 12,3 \cdot 10^{-6} / \text{Grad} \\ \alpha_{Cu} &= 16,7 \cdot 10^{-6} / \text{Grad} \\ \alpha_{Pt} &= 9 \cdot 10^{-6} / \text{Grad}.\end{aligned}$$

Eine weitere Möglichkeit ist die Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten. Dies wird z.B. in klassischen Fieberthermometern oder in Quecksilberthermometern verwendet.

Für die elektronische Messung einer Temperatur verwendet man meist einen temperaturabhängigen Widerstand. Diesen misst man, wie in Abb. 3.7 gezeigt, indem man bei gegebener Spannung den Strom misst, oder umgekehrt.

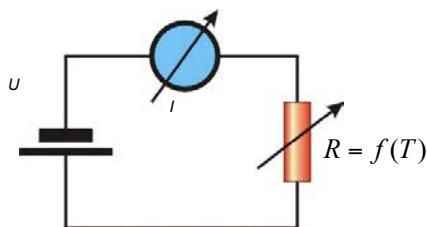


Abbildung 3.7: Elektrische Temperaturmessung: Widerstandsthermometer.

### 3.1.6 Wärmeausdehnung

Körper dehnen sich in alle drei Raumrichtungen aus. In einer Dimension nähert man die Längenänderung meist linear in der Temperatur:

$$L(T_0 + \Delta T) = L_0(T_0)(1 + \alpha \Delta T).$$

Typische Werte für den Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  sind

	Al	Pb	Fe	Cu	Pt	Quarzglas
$\alpha [10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}]$	2,4	2,7	1,2	1,7	0,9	0,05

Die Wärmeausdehnung in 3 Dimensionen kann entsprechend berechnet werden als

$$V(\Delta T) = L^3(\Delta T) = L_0^3(1 + \alpha \Delta T)^3.$$

Mit  $V_0 = L_0^3$  folgt

$$\begin{aligned} V(\Delta T) &= V_0(1 + 3\alpha \Delta T + \mathcal{O}(\Delta T^2)) \\ &\approx V_0(1 + 3\alpha \Delta T). \end{aligned}$$

Der Volumenausdehnungskoeffizient ist also einfacher der dreifache lineare Ausdehnungskoeffizient. Bei Flüssigkeiten und Gasen existiert kein linearer Ausdehnungskoeffizient, aber ein Volumenausdehnungskoeffizient. Bei Gasen ist dieser um mehrere Größenordnungen höher als bei Festkörpern und Flüssigkeiten (kondensierter Materie).

Die meisten Stoffe dehnen sich mit zunehmender Temperatur monoton aus. Eine der wenigen Ausnahmen ist Wasser. Hier erreicht die Dichte ein Maximum bei 4 Grad Celsius, wie in Abb. 3.8 gezeigt.

Dies führt unter anderem dazu, dass die Temperatur von tiefen Gewässern unten meist in der Nähe von 4 Grad liegt.

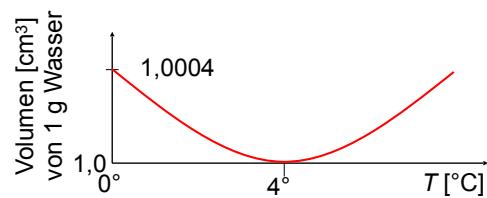


Abbildung 3.8: Volumenausdehnung von Wasser.

Eine weitere Anomalie ist, dass beim Wasser der Festkörper (Eis) eine geringere Dichte aufweist, als die Flüssigkeit. Dies führt unter anderem dazu, dass Seen oder Meere meist nur oberflächlich zufrieren, weil das Eis auf dem Wasser schwimmt. Durch die Vergrößerung des Volumens beim Einfrieren kann es außerdem dazu kommen, dass der Behälter, indem sich das Wasser befindet, gesprengt wird.

## 3.2 Gastheorie

### 3.2.1 Gase

Die Äquivalenz zwischen Wärme und anderen Energieformen lässt sich relativ leicht anhand der kinetischen Gastheorie diskutieren. Anhand des Modells eines idealen Gases können die wichtigsten thermodynamischen Größen auf die mechanischen Eigenschaften der darin enthaltenen Bestandteile (Atome, Moleküle) zurückgeführt werden. Für diese Art der Betrachtung ist es wesentlich, wie groß die Zahl der Teilchen ist; für große Zahlen können mit guter Genauigkeit Mittelwerte verwendet werden.

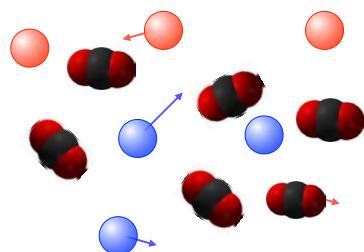


Abbildung 3.9: Atome und Moleküle als Bestandteile von Gasen.

Mikroskopisch gesehen bestehen Gase aus atomaren und molekularen Bestandteilen, wie in Abb. 3.9

gezeigt. Wichtig für die folgenden Betrachtungen ist die Stoffmenge. Im SI-System ist die Basiseinheit für die Stoffmenge das Mol. 1 Mol enthält dabei immer

$$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \frac{\text{Moleküle}}{\text{Mol}} \gg 1$$

Teilchen.  $N_A$ , die Avogadro-Zahl bezeichnet also die Anzahl Atome oder Moleküle pro Mol; sie wird auch als Loschmidt-Zahl  $N_L$  bezeichnet. Ein Mol hat eine Masse von  $n$  Gramm, wenn  $n$  die Masse der Konstituenten in atomaren Masseneinheit bezeichnet.

Beispiele: 1 Mol  ${}^4\text{He}$  hat eine Masse von 4g, 1 Mol  ${}^{238}\text{U}$  hat eine Masse von 238 g.

### 3.2.2 Das ideale Gas

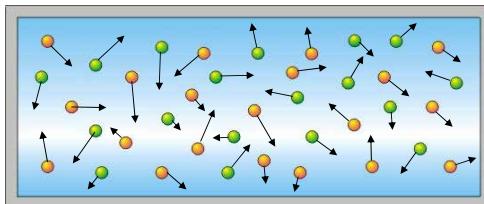


Abbildung 3.10: Modell eines idealen Gases.

Ein einfaches Modell für ein thermodynamisches System ist das des idealen Gases. Das System besteht aus  $N \gg 1$  Teilchen (Atome oder Moleküle), deren Struktur keine Rolle spielt. Es finden Stöße mit der Wand und untereinander statt. Die Beschreibung des Systems durch die  $3N$  Koordinaten der Teilchen ist wegen  $N \approx N_A$  nicht sinnvoll. Es müssen geeignete statistische Größen und deren Mittelwerte definiert werden. Das wichtigste Modellsystem ist das sog. "ideale Gas", das sich in einem abgeschlossenen Volumen  $V$  befindet, wie in Abb. 3.10.

Bei der Behandlung des idealen Gases werden folgende Annahmen gemacht:

1. Es gelten die Gesetze der klassischen Mechanik, d.h. die Newton'schen Axiome. Insbesondere sind alle auftretenden Geschwindigkeiten sehr klein gegen die Lichtgeschwindigkeit:  $v \approx 1000 \text{ m/s} \ll c = 300000 \text{ km/s}$  und die kinetische Energie der Teilchen ist groß im Vergleich zu ihrer potentiellen Energie,

$$\mathcal{E}_{kin}^{1T} \gg \mathcal{E}_{pot}^{1T}.$$

Der obere Index  $^{1T}$  gibt an, dass sich das auf ein Teilchen bezieht.

2. Die Teilchenzahl ist sehr groß,  $N \gg 1$ .
3. Der mittlere Abstand der Teilchen untereinander ist groß gegen den Durchmesser der Teilchen, d.h. die Ausdehnung der Teilchen ist vernachlässigbar.
4. Die Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen kann ebenfalls vernachlässigt werden. Für jedes Teilchen gilt:

$$\mathcal{E}_{kin} \gg \mathcal{E}_{pot}$$

Die Gasteilchen führen also im wesentlichen nur elastische Stöße untereinander und mit den Wänden ihrer Umgebung aus. Ihre mittlere kinetische Energie beträgt

$$\langle \mathcal{E}_{kin}^{1T} \rangle = \frac{1}{2} \langle mv^2 \rangle.$$

Für ein ideales Gas ist die mittlere Energie proportional zur Temperatur,

$$\langle \mathcal{E}_{kin}^{1T} \rangle = \frac{1}{2} \langle mv^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T.$$

Die Proportionalitätskonstante ist die Boltzmann-Konstante

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

Multipliziert man diese mit der Avogadrozahl, so erhält man die allgemeine Gaskonstante

$$R = k_B N_A = k_B N_L = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{Mol K}}.$$

Diese mittlere kinetische Energie ist unabhängig von der Masse der Teilchen. Sie kann u.a. auch direkt beobachtet werden, also Brown'sche Molekularbewegung.

### 3.2.3 Druck

Es finden elastische Stöße mit der Wand und untereinander statt. Die Gasteilchen (Atome oder Moleküle) haben eine bestimmte kinetische Energie und

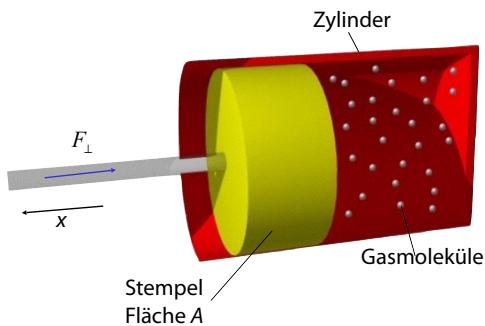


Abbildung 3.11: Molekulare Stöße erzeugen Druck auf die Wände.

damit einen Impuls. Beim Aufprall auf die Wand wird eine Kraft erzeugt.

Auf Grund der Brown'schen Molekularbewegung stoßen die Teilchen gegen die Wände, wie in Abb. 3.11 gezeigt. Die gemittelte Kraft, welche durch diese Stöße entsteht, entspricht dem Druck des Gases. Dieser Druck wächst mit der Temperatur.

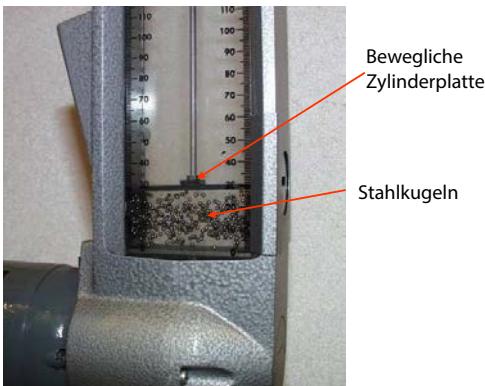


Abbildung 3.12: Modell eines Gases. Die Gasmoleküle werden durch Stahlkugeln simuliert.

Dies kann in einem Modell mit Stahlkugeln simuliert werden, wie in Abb. 3.12 gezeigt.

Für die formale Beschreibung betrachtet man ein mit Gasmolekülen gefülltes Volumen  $V$ . Die Teilchen haben bei Zimmertemperatur typische Geschwindigkeiten von einigen hundert m/s und stoßen elastisch mit den begrenzenden Wänden. Einen beweglichen Kolben muss man daher mit einer von außen wirkenden Kraft im Gleichgewicht halten und es

gilt

$$F_{\perp} = pA.$$

Der Gasdruck  $p$  entsteht also durch die große Anzahl mikroskopischer Impulsüberträge auf die Wand. Da die Masse der Wand sehr viel größer ist als die Masse der einzelnen Moleküle, kann man nur den gemittelten Effekt messen.

Die Richtung der Gasteilchen und ihre Geschwindigkeit sind statistisch verteilt. Der Druck ergibt sich dann als Summe über alle zur Wand senkrechten Impulsüberträge beim Stoß. Kollidiert ein Teilchen elastisch mit der Wand, so ändert sich die  $x$ -Komponente seiner Geschwindigkeit zu  $v'_x = -v_x$ . Die Kraft auf die Wand ergibt sich als das Produkt dieses Impulsübertrags mit der Anzahl Stöße pro Sekunde.

Um die Zahl der Teilchen zu berechnen, welche pro Zeiteinheit mit der Wand stoßen, betrachtet man eine Schicht der Dicke  $s$  auf der Wand. Darin befinden sich im Schnitt  $N$  Gasatome. Die Hälfte dieser Atome bewegt sich in Richtung der Wand mit Fläche  $A$  und trifft diese im Schnitt in der Zeit  $\Delta t = s/v_x$ . Die Teilchendichte im Gas ist

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N}{sA} = \frac{N}{v_x \Delta t A}.$$

Beim Stoß der Teilchen mit der Wand wird die Normalkomponente  $p$  des Impulses invertiert. Die Kraft auf den Kolben ist gegeben durch die Impulsänderung  $\Delta p_x = 2p_x = 2mv_x$  pro Zeit  $\Delta t$ , multipliziert mit der Zahl  $N/2$  der Teilchen, die sich in Richtung auf die Wand bewegen:

$$\begin{aligned} F_{ges} &= \frac{N}{2} \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = n v_x \Delta t A \frac{m v_x}{\Delta t} \\ &= n A m v_x^2 = 2n A \left( \frac{1}{2} m v_x^2 \right). \end{aligned}$$

Der Ausdruck in Klammern ist proportional zur kinetischen Energie eines Teilchens:

$$\mathcal{E}_{kin}^{1T} = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{3}{2} m v_x^2 = \frac{3}{2} k_B T. \quad (3.2)$$

Beim zweiten Schritt wurde berücksichtigt, dass die Geschwindigkeiten isotrop sind, dass also die Mittelwerte für alle drei Richtungen gleich sind. Die Temperatur ist, wie bei der Definition (3.1) die absolute

Temperatur.<sup>1</sup> Somit ist

$$F_{ges} = \frac{2}{3}nA\mathcal{E}_{kin}^{1T}.$$

Daraus ergibt sich der Druck

$$p = \frac{F_{ges}}{A} = \frac{2}{3}n\mathcal{E}_{kin}^{1T}.$$

### 3.2.4 Zustandsgleichung

Die kinetische Energie eines idealen Gases entspricht seiner inneren Energie  $U$ . Mit  $n = N/V$  und (3.2) entspricht dies

$$pV = \frac{2}{3}N\mathcal{E}_{kin}^1 = Nk_B T = \tilde{n}RT, \quad (3.3)$$

mit  $\tilde{n} = N/N_A$  der Anzahl Mol und der allgemeinen Gaskonstanten

$$R = N_A k_B = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{Mol K}}.$$

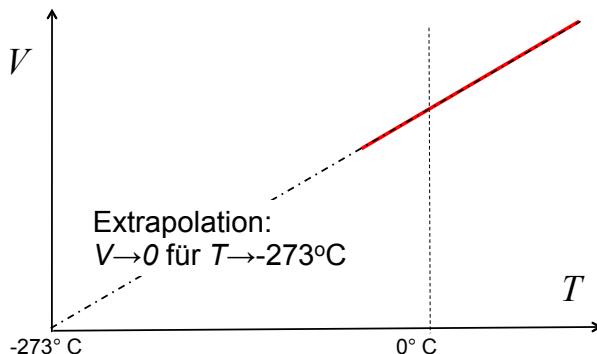


Abbildung 3.13: Abnahme des Gasvolumens mit der Temperatur.

Die ideale Gasgleichung 3.3 sagt aus, dass das Volumen einer Gasmenge proportional zur Temperatur sein sollte. Wie (3.13) zeigt, entspricht das auch dem tatsächlichen Verhalten: Für viele Gase ist die Abnahme mit der Temperatur näherungsweise linear. Extrapoliert man die gemessenen Daten zu tiefen Temperaturen, so findet man, dass das Volumen bei

<sup>1</sup>Allgemein gilt, dass die thermische Energie pro Freiheitsgrad (z.B. Translation, Vibration, Rotation) den Betrag  $k_B T/2$  hat.

etwa  $-273^\circ\text{C}$  verschwinden würde. Dies ist der Nullpunkt für die absolute Temperaturskala, gemessen in Kelvin (K).

Diese Gleichung gilt in guter Näherung nur für

- einatomige Gase (z.B. Edelgase wie He, Ne, Ar)
- mittlere Temperaturen, etwa Zimmertemperatur. Beim absoluten Nullpunkt verflüssigen Gase, bei Temperaturen  $> 1000^\circ\text{C}$  ionisieren sie.

Die Zustandsgleichung des idealen Gases kann auch geschrieben werden als

$$pV = \text{const.}$$

In dieser Form wird es als Boyle-Mariotte Gesetz bezeichnet.

## 3.3 Wärme

### 3.3.1 Wärmemenge, Wärmeäquivalent

Reibung reduziert mechanische Energie. Dabei erwärmt sich das System entsprechend. Messungen zeigen, dass die mechanische Energie, die an einem System verrichtet wird, wird unter Reibung vollständig in Wärmeenergie umgewandelt. Die an den Körper übertragene Wärmemenge  $\Delta Q$  ist proportional zur Masse  $m$  und proportional zur Temperaturänderung  $\Delta T$ :

$$\Delta Q = c m \Delta T$$

mit der spezifischen Wäremekapazität

$$c = \frac{\Delta Q}{m \Delta T}.$$

Sie hängt von dem verwendeten Material ab. Die Wärmemenge wird wie die Energie in Joule gemessen. Historisch wird teilweise noch die Calorie (cal) verwendet, mit

$$1\text{cal} = 4,184\text{J.}$$

Damit kann das Experiment, welches in Abb. 3.1 gezeigt ist, quantitativ analysiert werden. Die gezeigte

Trommel aus Kupfer ist mit Wasser gefüllt und von mehreren Windungen einer Kupferlitze umwickelt, die mit einer Masse  $m$  im Erdschwerefeld belastet ist. Die Trommel kann nun mit einem Handrad relativ zu den Windungen der Litze gedreht werden, wobei die notwendige Kraft der Gewichtskraft  $mg$  entspricht. Die geleistete mechanische Arbeit  $W$  wird über die Reibung in die Wärmemenge  $Q$  umgesetzt, die zu einer Temperaturerhöhung des Systems führt, die über ein Thermometer gemessen werden kann. Bei  $n$  Umdrehungen wird ein Weg  $2\pi Rn$  zurückgelegt. Bei einer Masse von  $m = 5 \text{ kg}$  und  $n=100$  Umdrehungen und einem Radius  $R=2,32 \text{ cm}$  der Trommel beträgt die mechanische Arbeit

$$W = mg 2\pi Rn = 715 \text{ J}. \quad (3.4)$$

Die erzeugte Wärmemenge  $Q$  kann geschrieben werden als das Produkt der Masse, der Temperaturänderung  $\Delta T$  und der Wärmekapazität  $c$ . Im Experiment werden zwei Stoffarten erwärmt, Wasser und Kupfer. Deshalb ist die erzeugte Wärmemenge

$$\begin{aligned} Q &= (m_{Cu}c_{Cu} + m_Wc_W)\Delta T \\ &= (0,125 \cdot 385 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 0,06 \cdot 4160 \frac{\text{J}}{\text{K}})2,4 \text{ K} \\ &= 722 \text{ J}. \end{aligned}$$

Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert (3.4) aus der mechanischen Arbeit. Somit geht die mechanische Energie nicht verloren, sie wird umgewandelt in Wärme. Dies berücksichtigt man in einen erweiterten Energiesatz:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{kin} + \mathcal{E}_{pot} + Q = \text{const.}$$

### 3.3.2 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität  $C$  eines Körpers gibt an, wie viel Wärme  $dQ$  zugeführt werden muss, damit die Temperatur des Körpers um einen Betrag  $dT$  ansteigt. Sie ist deshalb auch eine wichtige Größe um von der messbaren Größe Temperatur auf die enthaltene Wärmemenge zu schließen, welche eine Erhaltungsgröße darstellt. Die Wärmekapazität ist proportional zur Masse des Körpers. Man tabelliert deshalb die spezifische Wärmekapazität  $c = C/m$ .



Abbildung 3.14: Spezifische Wärmekapazität unterschiedlicher Materialien.

Abb. 3.14 zeigt die spezifische Wärmekapazität einiger Materialien.

Neben der Wärmeenergie, welche in eine Erhöhung der Temperatur fließt, können Stoffe unter bestimmten Bedingungen auch Wärme aufnehmen, um ihren Aggregatzustand zu ändern. Dies geschieht z.B. beim Übergang von einem Festkörper zu einer Flüssigkeit oder von einer Flüssigkeit zu einem Gas. Diese Wärme wird als latente Wärme bezeichnet und kann sowohl aufgenommen, wie auch abgegeben werden. Da auch diese Wärmemenge proportional zur Masse ist, wird sie über eine Wärmekapazität  $c_{latent}$  quantifiziert:

$$c_{latent} = \frac{\Delta Q}{m}.$$

In diesem Fall wird die Wärme nicht für die Erhöhung der Temperatur verwendet, sondern für die Änderung des Aggregatzustandes. Da hier keine Temperaturänderung stattfindet, fällt die Temperaturänderung im Nenner weg. Für das Verdampfen von Wasser beträgt z.B.  $c_{Verd.,H_2O}=2,26 \text{ MJ/kg}$ . Dies entspricht etwa der fünfachen Wärmemenge, welche benötigt wird, um Wasser von 0 auf 100 °C zu erwärmen. Abbildung 3.15 zeigt entsprechende Daten: Eine Wasserprobe wird zunächst mit Eis auf 0 °C abgekühlt und danach mit konstanter Heizrate erhitzt. Die Temperatur der Probe bleibt zunächst konstant, bis alles Eis geschmolzen ist. Danach nimmt sie zu bis der Siedepunkt erreicht ist.

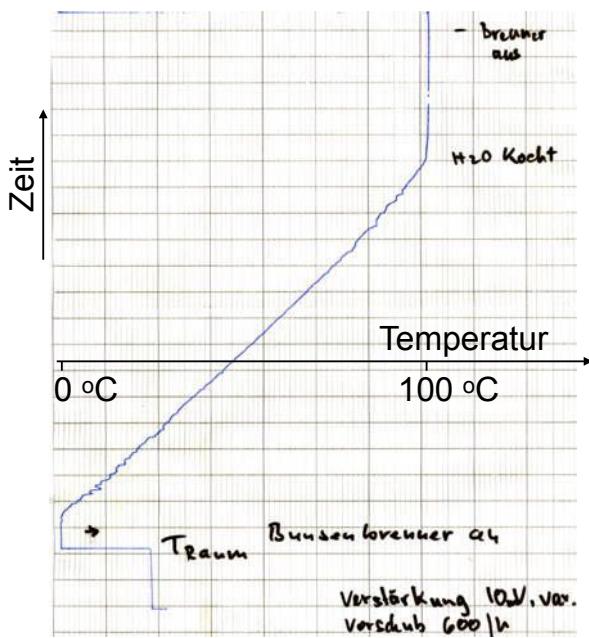


Abbildung 3.15: Temperatur von Wasser bei konstanter Heizrate.

### 3.3.3 Anwendungsbeispiele



Abbildung 3.16: Umwandlung von potenzieller Energie in Wärme.

Aus welcher Höhe  $h$  müßte man in eine Badewanne springen, damit sich das darin befindliche Wasser um  $\Delta T = 1^\circ\text{C}$  erwärmt? ( $\rightarrow$  Abb. 3.16) Energieerhaltung ergibt

$$\mathcal{E}_{pot} = m_{Person}gh = Q = m_{Wasser}c_{Wasser}\Delta T.$$

Auflösen nach der Höhe ergibt

$$\begin{aligned} h &= \frac{m_{Wasser} c_{Wasser} \Delta T}{m_{Person} g} \\ &= \frac{m_{Wasser} 4186 \text{J}/(\text{kg K}) \cdot 1 \text{K}}{m_{Person} 9,81 \text{m/s}^2}. \end{aligned}$$

Für  $m_{Wasser} = m_{Person}$  erhält man  $h = 426 \text{ m}$ , wobei die Reibungsverluste durch den Luftwiderstand nicht berücksichtigt wurden.

Abb. 3.2 zeigt ein Rohr, welches ein Bleigranulat enthält. Das Granulat wird wiederholt im Rohr fallen gelassen. Die mechanische Energie der Bleikugeln wird dabei in Wärme umgewandelt. Das Rohr enthält 1 kg Granulat, und dieses wird  $n$  Mal aus einer Höhe  $h=1 \text{ m}$  fallen gelassen. Die gesamte mechanische Energie beträgt damit

$$\Delta \mathcal{E}_{pot} = nmgh = n 9,81 \text{J} \approx 500 \text{J},$$

für  $m=1 \text{kg}$ ,  $h=1 \text{m}$  und  $n=50$ . Gemessen wird eine Temperaturerhöhung von 1,8 Grad, was einer Wärmemenge von

$$\Delta Q = mc_{Pb}\Delta T = \Delta T 129 \text{J/K} = 232 \text{J}$$

entspricht, mit der Wärmekapazität  $c_{Pb}=129 \text{J/(K}\cdot\text{kg)}$ . Offenbar ist ein Teil der Wärme auf das Rohr und die Luft übertragen worden.

### 3.3.4 Wärmetransport

Wärme ist ungeordnete Molekülbewegung: die Moleküle bewegen sich translatorisch wie auch rotatorisch und enthalten deshalb Energie. Diese Energie wird als Wärmeenergie gemessen und kann auch zwischen Molekülen oder über längere Distanzen übertragen werden. Die Gesetze dieser Übertragung gelten auch für viele andere Vorgänge.

Wärmeenergie kann übertragen werden durch

- Wärmeströmung: Transport von Materie, die Wärme enthält. Beispiel: Warmwasserheizung
- Wärmestrahlung
- Wärmeleitung

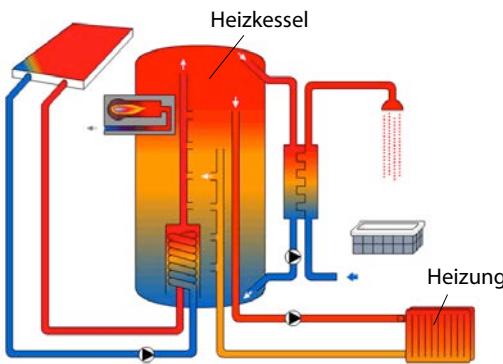


Abbildung 3.17: Wärmetransport in einer Warmwasserheizung.

Wärmestrahlung ist elektromagnetischer Natur, wie das Licht. Sie ermöglicht die Abgabe von Wärme auch im Vakuum (Beispiel: Sonne). Diese Abgabe ist nur von der Temperatur des strahlenden Körpers abhängig, aber für die Energiebilanz ist auch die Rückstrahlung der Umgebung wichtig.

Wärmestromung setzt makroskopische Bewegungen in der Flüssigkeit oder dem Gas voraus, deren Wärmeinhalt so an andere Stellen transportiert wird. Wärmeleitung erfolgt nur in Materie, ist aber nicht mit deren makroskopischer Bewegung verbunden, sondern nur mit Energieübertragung durch Stöße.

### 3.3.5 Wärmeleitung

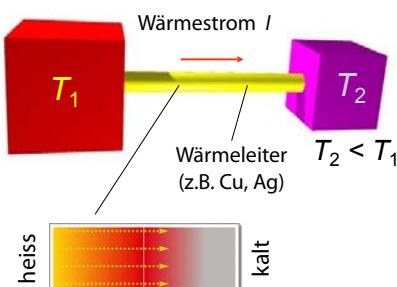


Abbildung 3.18: Wärmetransport durch Wärmeleitung.

Wärmeleitung tritt dann auf, wenn die Temperatur nicht homogen ist, wie z.B. in Abb. 3.18. Sie ist so gerichtet, dass sie zu einer Verringerung des Temperaturgefälles führt. Dabei wird zwischen stationären

und nichtstationären Problemen unterschieden. Stationäre Probleme werden durch inhomogene Randbedingungen charakterisiert, nichtstationäre durch eine inhomogene Anfangsbedingung. Inhomogene Randbedingungen können durch Wärmequellen wie z. B. Heizdrähte erzeugt werden. Negative Wärmequellen oder Senken sind Stellen, wo Wärme in andere Energieformen überführt wird, z. B. in chemische Energie, Verdampfungs- oder Schmelzenergie. Zwischen Quellen und Senken kann sich dann eine stationäre Temperaturverteilung einstellen.

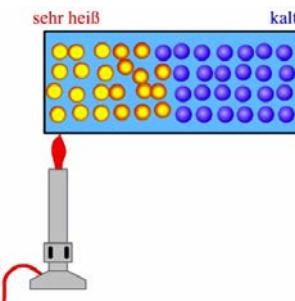


Abbildung 3.19: Schematischer Mechanismus der Wärmeleitung.

Auf mikroskopischer Ebene tragen unterschiedliche Mechanismen zur Wärmeleitung bei (→ Abb. 3.19). Die wichtigsten sind frei bewegliche Elektronen in Metallen und Schwingungen von Atomen.

Phänomenologisch kann die Übertragung von Wärme quantifiziert werden durch die Wärmestromdichte

$$\vec{j} = \frac{dP_Q}{dA} \vec{n}.$$

Sie beschreibt die Menge an Wärmeenergie, die pro Zeiteinheit durch ein Flächenelement  $dA$  mit Normalenvektor  $\vec{n}$  fließt und hat demnach die Einheit

$$[\vec{j}] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2}.$$

Betrag und Richtung der Wärmestromdichte  $\vec{j}$  sind dabei durch den Gradienten der Temperatur und die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Materials gegeben,

$$\vec{j} = -\lambda \vec{\nabla} T. \quad (3.5)$$

Der Wärmestrom zeigt dabei immer in Richtung der sinkenden Temperatur und nimmt mit zunehmender

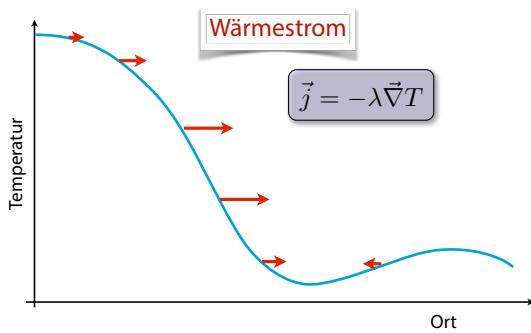


Abbildung 3.20: Abhängigkeit des Wärmestroms von der Temperaturverteilung.

Steilheit der Temperaturverteilung zu, wie in Abb. 3.20 gezeigt.

### 3.3.6 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  ist eine temperaturabhängige Stoffkonstante und hat die Einheit

$$[\lambda] = \frac{W}{K \cdot m}.$$

Stoff	$T$ [°C]	$\lambda$ [W/m·K]	Mechanismus
Silber	0	420	Freie Elektronen
Kupfer	50	390	Freie Elektronen
Quarzglas	50	1,4	Gitterschwingungen
Luft	0	0,024	Stöße
Wasser	0	0,54	Diffusion
Gewebe	37	0,1-0,2	Diffusion, Konvektion
Vakuum			Strahlung

Tabelle 3.1: Wärmeleitfähigkeit und Mechanismus der Wärmeleitung für verschiedene Stoffe.

Tabelle 3.1 vergleicht die Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten für einige Materialien. Allgemein sind Metalle gute Wärmeleiter, wobei der Wärmeleitkoeffizient stark mit der elektrischen Leitfähigkeit korreliert. In diesen Materialien wird die Wärme primär

über freie Elektronen übertragen. Elektrische Isolatoren wie z.B. Glas leiten um mehrere Größenordnungen schlechter. Hier sind Gitterschwingungen (Phononen) für den Transport verantwortlich. In Gasen ist der Wärmeleitkoeffizient nochmals deutlich geringer. In diesem Fall wird die Energie vor allem durch molekulare Stoßprozesse übertragen. In Wasser und anderen Flüssigkeiten wird die Wärme durch molekulare Diffusion übertragen.

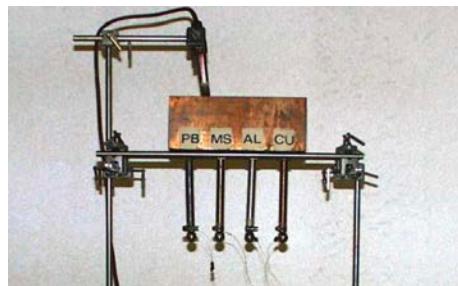


Abbildung 3.21: Messung der Wärmeleitfähigkeit von unterschiedlichen Metallen.

Im Experiment von Abb. 3.21 wird die Wärmeleitfähigkeit von 4 Stäben verglichen. Die Literaturwerte für die thermische Leitfähigkeit der Materialien sind

Material	Cu	Al	MS	Pb
Wärmeleitkoeffizient $\lambda$ [W/m·K]	379	220	128	34

Je höher die Wärmeleitfähigkeit, desto schneller erreicht die Spitze des entsprechenden Stabes die Schmelztemperatur des Wachses, mit dem jeweils eine Stahlkugel daran geklebt ist. Ist die Schmelztemperatur erreicht, fällt die entsprechende Kugel hinunter. Die beobachtete Reihenfolge entspricht der Reihenfolge der Wärmeleitfähigkeiten in abnehmender Richtung.

Die unterschiedliche thermische Leitfähigkeit hat viele praktische Konsequenzen. So ist eine geringe thermische Leitfähigkeit die wichtigste Voraussetzung für eine warme Kleidung. Schweiß kann die Leitfähigkeit deutlich erhöhen und so, nicht nur durch die Verdunstung, zu einer Abkühlung führen. Weil Wasser eine deutlich höhere Leitfähigkeit als Luft besitzt, kühlt man beim Schwimmen deutlich schneller aus als an der Luft. Metalle fühlen sich

wegen der hohen thermischen Leitfähigkeit auch besonders kalt (oder heiß) an.

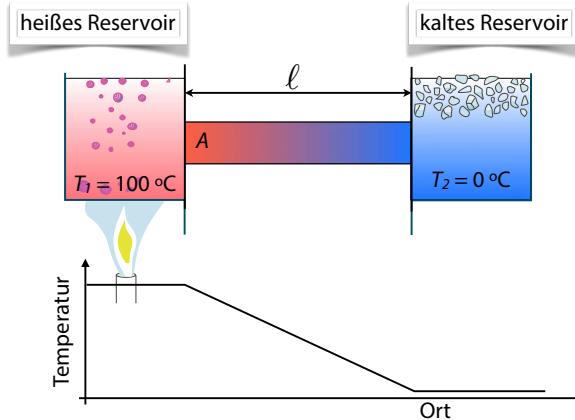


Abbildung 3.22: Wärme wird über einen Stab zwischen 2 Wärmereservoiren übertragen.

Wir betrachten als einfaches Beispiel die Wärmeleitung entlang eines Stabes mit Querschnitt  $A$  und Länge  $\ell$ . Der Stab sei homogen, so dass die darin transportierte Wärmeleistung als Produkt aus Wärmestromdichte  $j$  und Querschnittsfläche  $A$  berechnet werden kann:

$$P_Q = jA = A\lambda \frac{T_1 - T_2}{\ell}, \quad (3.6)$$

mit  $j = |\vec{j}|$  dem Betrag der Wärmestromdichte. Die Wärmeleistung ist also proportional zum Querschnitt des Stabes und zur Temperaturdifferenz, sowie indirekt proportional zur Länge. Wie in Abb. 3.22 gezeigt, bildet sich im stationären Gleichgewicht eine lineare Temperaturverteilung entlang des Stabes aus.

### 3.3.7 Wärmewiderstand

In Analogie zum Ohm'schen Gesetz  $I = V/R$  für die Leitung von Strom spricht man bei dieser Proportionalität auch gerne von einem Wärmewiderstand: Die transportierte Wärmemenge pro Zeit (der Wärmestrom) ist proportional zur Temperaturdifferenz (der Wärmespannung) und indirekt proportional zum Wärmewiderstand  $R_Q$ :

$$P_Q = \frac{T_1 - T_2}{R_Q}. \quad (3.7)$$

Der Vergleich der beiden Ausdrücke (3.6) und (3.7) ergibt

$$R_Q = \frac{\ell}{A\lambda} = \rho_Q \frac{\ell}{A}, \quad [R_Q] = \frac{\text{K}}{\text{W}}.$$

Der Wärmewiderstand ist allgemein das Produkt aus der Materialkonstanten  $\rho_Q = 1/\lambda$  und dem geometrischen Faktor  $\ell/A$ .

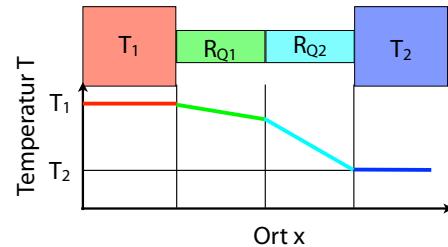


Abbildung 3.23: Reihenschaltung von Wärmewiderständen.

Für Wärmewiderstände gelten die gleichen Rechenregeln wie für elektrische Widerstände: man kann sie in Reihe oder parallel anordnen. Bei einer Reihenschaltung (→ Abb. 3.23; z.B. verschiedene Schichten von Kleidungsstücken) muss im stationären Fall der Wärmestrom durch zwei aufeinander folgende Schichten gleich sein,  $P_{Q1} = P_{Q2}$ . Somit gilt

$$\begin{aligned} P_{Q1} &= \frac{T_1 - T_3}{R_{Q1}} = P_{Q2} = \frac{T_3 - T_2}{R_{Q2}} \\ &= P_Q = \frac{T_1 - T_2}{R_Q^s}. \end{aligned}$$

Hier ist  $T_3$  die Temperatur zwischen den beiden Schichten und  $R_Q^s$  der Widerstand der Reihenschaltung. Wir können sie bestimmen aus  $P_{Q1} = P_{Q2} = P_Q$ :

$$T_3 = \frac{R_{Q2}T_1 + R_{Q1}T_2}{R_{Q1} + R_{Q2}}.$$

Sie entspricht somit einem gewichteten Mittelwert. Einsetzen in  $P_{Q1}$  oder  $P_{Q2}$  ergibt den Ausdruck für

$P_Q$ , z.B.

$$\begin{aligned} P_Q &= \frac{T_1 - T_3}{R_{Q1}} = \frac{T_1}{R_{Q1}} - \frac{R_{Q2}T_1 + R_{Q1}T_2}{R_{Q1}(R_{Q1} + R_{Q2})} \\ &= \frac{1}{R_{Q1}} \left( T_1 \left( 1 - \frac{R_{Q2}}{R_{Q1} + R_{Q2}} \right) - T_2 \frac{R_{Q1}}{R_{Q1} + R_{Q2}} \right) \\ &= \frac{T_1 - T_2}{R_{Q1} + R_{Q2}} = \frac{T_1 - T_2}{R_Q^s} \end{aligned}$$

und damit den Gesamtwiderstand

$$R_Q^s = R_{Q1} + R_{Q2}.$$

Somit addieren sich in der Reihenschaltung die Widerstände, wie beim elektrischen Widerstand. Dies nutzt man z.B. wenn man mehrere Kleidungsschichten verwendet, um sich warm zu halten.

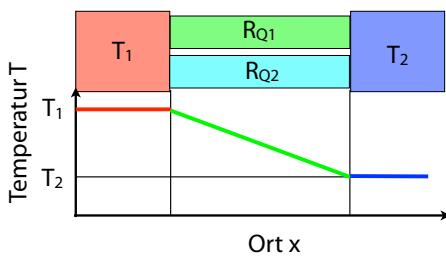


Abbildung 3.24: Parallelschaltung von Wärmewiderständen.

Bei Parallelschaltung ( $\rightarrow$  Abb. 3.24) addieren sich die Wärmeströme durch die beiden Leiter,  $P_Q = P_{Q1} + P_{Q2}$  und damit ihre Leitwerte:

$$\frac{1}{R_Q^p} = \frac{1}{R_{Q1}} + \frac{1}{R_{Q2}}.$$

### 3.3.8 Wärmeleitungsgleichung

Da Energie eine Erhaltungsgröße ist, gilt für die Übertragung von Energie eine Kontinuitätsgleichung. Wärme ist im Allgemeinen keine Erhaltungsgröße, da sie in andere Energieformen umgewandelt oder daraus erzeugt werden kann. Wir beschränken uns hier jedoch auf Systeme, in denen keine solchen

Umwandlungsprozesse stattfinden, so dass auch für die Wärmeenergie eine Kontinuitätsgleichung gilt: strömt mehr Energie in ein Volumenelement hinein als hinaus, so ändert sich die darin enthaltene Wärmeenergie und damit seine Temperatur:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} dV = -\frac{\partial Q}{\partial t}. \quad (3.8)$$

Die Divergenz  $\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$  des Wärmestroms ist die Differenz zwischen der in das Volumenelement hineinfließenden und der herausfließenden Wärme.  $\partial Q$  die Änderung der im Volumenelement  $dV$  enthaltene Wärmeenergie. Die Wärmeänderung kann über die Wärmekapazität

$$C = \frac{dQ}{dT} = \rho c dV,$$

oder die spezifische Wärmekapazität  $c$  auf eine Temperaturänderung zurückgeführt werden. Damit erhält man aus Gleichung (3.8)

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = -\frac{\partial Q}{\partial T} \frac{1}{dV} \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho c \frac{\partial T}{\partial t}.$$

Mit Hilfe von Gleichung (3.5) für die Wärmestromdichte erhalten wir daraus die allgemeine Wärmeleitungsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} &= -\frac{1}{\rho c} \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \frac{\lambda}{\rho c} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} T(\vec{r}, t) \\ &= D_w \Delta T(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Hier bezeichnet

$$D_w = \frac{\lambda}{\rho c}$$

den Wärmeleitungskoeffizienten, welcher dem Diffusionskoeffizienten entspricht.

Die Wärmeleitungsgleichung (3.9) sagt, dass die Temperaturänderung proportional zur Krümmung der Temperaturverteilung ist. Wie in Abb. 3.25 gezeigt, steigt die Temperatur somit in Bereichen mit positiver Krümmung und sinkt in Bereichen negativer Krümmung. Dies entspricht den Erwartungen aus der Kontinuitätsbedingung: in Bereichen positiver Krümmung fließt mehr Wärme hinein als hinaus und umgekehrt in Bereichen negativer Krümmung. Dies führt dazu, dass die Krümmungen reduziert werden. Im stationären Fall wird die Temperaturverteilung bei einem eindimensionalen System linear.

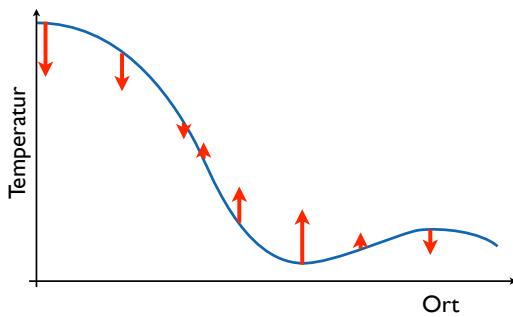


Abbildung 3.25: Abhängigkeit der Temperaturänderung von der Temperaturverteilung.

### 3.3.9 Wärmeleitung in 1D

Ein effektiv eindimensionales System erhält man auch bei der Diskussion des Wärmetransfers durch eine Wand. Dabei nimmt man an, dass das System in  $y$ - und  $z$ -Richtung homogen ist. Dadurch reduziert sich die Wärmeleitungsgleichung (3.9) auf

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}. \quad (3.10)$$

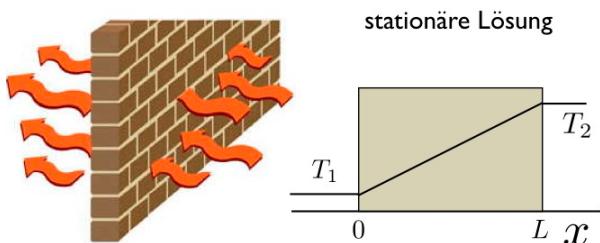


Abbildung 3.26: Wärmeleitung durch Mauer als 1D Problem.

Die stationäre Lösung, d.h. die Lösung der Gleichung

$$\frac{\partial T(x)}{\partial t} = 0 = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T(x)}{\partial x^2},$$

erhält man z.B. durch zweimalige Integration:

$$T_{st}(x) = A + Bx.$$

Die beiden Konstanten ergeben sich aus den in Abb. 3.26 dargestellten Randbedingungen: Die Temperatur bei  $x = 0$  soll  $T_1$  sein, bei  $x = L$   $T_2$ .

$$T_{st}(0) = T_1 = A$$

und

$$T_{st}(L) = T_2 = T_1 + BL.$$

Auflösen nach  $B$  ergibt

$$B = \frac{T_2 - T_1}{L}.$$

Somit ist die Temperaturverteilung linear,

$$T_{st}(x,t) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{L}x.$$

## 3.4 Thermodynamik

### 3.4.1 Der 1. Hauptsatz

Aus der Mechanik ist bekannt, dass

In rein mechanischen Systemen ist die Summe aus kinetischer und potentieller Energie konstant.

Oder mathematisch:

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{kin} + U_{pot} = \text{const.}$$

Die Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme widerspricht diesem Satz. Er muss deshalb erweitert werden. Für ein abgeschlossenes System findet man den ersten Hauptsatz der Thermodynamik:

#### 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Die totale Energie  $U$  (innere Energie) eines abgeschlossenen Systems ist konstant,  $dU = 0$ .

Findet ein Austausch von Wärme  $dQ$  oder mechanischer Arbeit  $dW$  statt, so ändert sich die Gesamtenergie um

$$dU = dQ + dW.$$

Innerhalb von abgeschlossenen Systemen kann Wärme in Arbeit umgewandelt werden. Dann gilt somit

$$dQ = -dW.$$

Bemerkungen:

- Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik entspricht dem Satz von der Erhaltung der Energie. Äquivalent wäre also die Formulierung:

$$\mathcal{E}_{\text{ges}} = \mathcal{E}_{\text{kin}} + \mathcal{E}_{\text{pot}} + Q = \text{const.}$$

für abgeschlossene Systeme.

- Die folgende Vorzeichenkonvention soll gelten: Alles, was in das System hineingeht, wird positiv gezählt, alles was rauskommt negativ. Wenn am System Arbeit geleistet oder Wärme hineingesetzt wird, dann gilt  $dW > 0, dQ > 0$ ; leistet das System Arbeit oder gibt es Wärme ab, dann ist  $dW < 0, dQ < 0$ .
- Die Energieerhaltung wird als fundamentales Prinzip in der Natur angesehen. Sie gilt sowohl im Mikrokosmos als auch makroskopisch. Sie gilt auch für Energieformen, die erst später behandelt werden (z.B. chemische Energie, Energie des elektromagnetischen Feldes etc.).

### 3.4.2 Arbeit und Weg

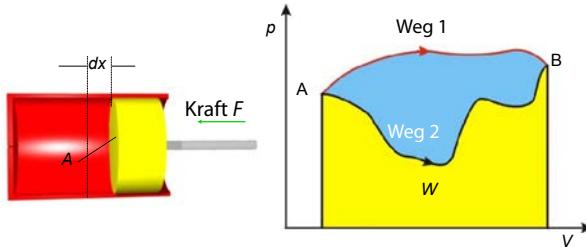


Abbildung 3.27: Links: Eine Kraft  $F$  leistet eine Arbeit  $dW$  wenn der Kolben eine Distanz  $dx$  zurücklegt. Rechts: Die Arbeit hängt i.A. vom zurückgelegten Weg ab.

Während einer Zustandsänderung kann das System Arbeit verrichten. Abb. 3.27 zeigt ein Beispiel: Eine Kraft  $F$  drückt auf den Kolben eines Zylinders, in dem ein Druck  $p$  herrscht. Diese Kraft muss die Druckkraft  $pA$  kompensieren können, um den Kolben zu bewegen. Für einen infinitesimalen Weg  $dx$  wird demnach am System die Arbeit

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

geleistet. Für einen endlichen Weg ergibt sich die geleistete Arbeit

$$W = - \int_A^B p dV.$$

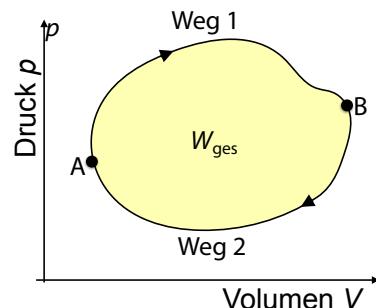


Abbildung 3.28: Kreisprozess.

Wichtig sind häufig Kreisprozesse, bei denen die thermodynamischen Variablen zum Ausgangspunkt zurück kommen. Solche spielen für alle zyklischen Prozesse, wie sie z.B. in Wärmekraftmaschinen (Dampfmaschine, Verbrennungsmotor) eine Rolle. Abb. 3.28 zeigt einen solchen Kreisprozess in einem pV-Diagramm. In diesem Fall ist die während einem Zyklus geleistete Arbeit

$$W_c = - \oint p dV.$$

Bei vielen Prozessen geht man (näherungsweise) davon aus, dass eine der thermodynamischen Variablen konstant bleibt. Beispiele umfassen

- Isochore :  $V = \text{const.}$
- Isotherme :  $T = \text{const.}$
- Isobare :  $p = \text{const.}$
- Adiabatische :  $Q = \text{const.}$  Expandiert ein Gas adiabatisch, so leistet es Arbeit an seiner Umgebung. Da die Gesamtenergie konstant ist, muss die geleistete Arbeit aus der thermischen Energie kommen: Das Gas kühlt ab.

Abbildung 3.29 zeigt den Verlauf von 2 solchen Prozessen für ein ideales Gas in einer Projektion auf die beiden anderen thermodynamischen Variablen. Aus der idealen Gasgleichung (3.3) findet man

$$p(T) = \frac{Nk_B}{V} T,$$

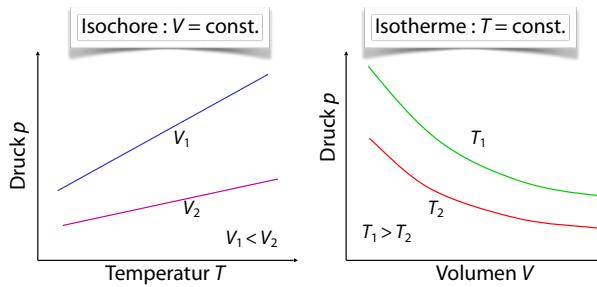


Abbildung 3.29: Isochore im  $pT$ -Diagramm und Isotherme im  $pV$ -Diagramm.

also  $p \propto T$ . Entsprechend sind die Isochoren im  $pT$ -Diagramm Gerade. Ebenfalls aus der idealen Gasgleichung erhält man

$$p(V) = Nk_B \frac{T}{V},$$

also  $p \propto 1/V$ . Somit sind die Isothermen im  $pV$ -Diagramm Hyperbeln. Schließlich findet man für die Isobaren

$$V(T) = Nk_B \frac{T}{p}.$$

Somit sind Isobaren im  $VT$ -Diagramm ebenfalls Geraden.

### 3.4.3 Der Stirling Motor

Der Stirling Motor ist ein interessantes Beispiel eines zyklischen thermodynamischen Prozesses, welcher Wärme in Arbeit umwandelt. Er wurde 1816 von Robert Stirling entwickelt. Darin wird ein Arbeitsgas in einem abgeschlossenen Volumen von außen erhitzt und danach gekühlt. Durch die damit verbundene Volumenänderung kann mechanische Arbeit geleistet werden. Der Stirlingmotor kann mit einer beliebigen äußeren Wärmequelle betrieben werden.

Abb. 3.30 zeigt die Funktionsweise eines idealen Stirling Motors. Im Experiment wird ein Modell verwendet, bei dem zwei Kolben in einem gemeinsamen Zylinder und auf einer gemeinsamen Kurbelwelle laufen. Der Arbeitskolben nimmt den Druck auf und leitet die resultierende Kraft nach außen, der

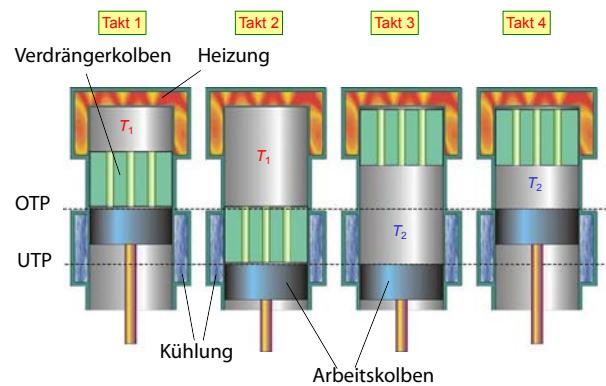


Abbildung 3.30: Modell eines idealen Stirling-Motors.

Verdrängerkolben bringt das Gas in Kontakt mit dem heißen, resp. dem kalten Wärmebad.

Es finden die folgenden 4 Schritte statt:

- Der Arbeitskolben steht im oberen Totpunkt (OTP) und der Verdrängerkolben befindet sich direkt über dem Arbeitskolben. Das Gas wird durch die Heizung auf die Temperatur  $T_1$  gebracht und dehnt sich aus. Der Kolben wird nach unten bewegt.
- Der Kolben und der Verdrängerkolben erreichen den unteren Totpunkt (UTP), das Gas bleibt auf  $T_1$ .
- Der Verdrängerkolben bewegt sich nach oben und das heiße Gas strömt durch die Bohrungen in den unteren gekühlten Zylinderraum und kühlt sich auf  $T_2$  ab.
- Das Gas zieht sich zusammen und der Kolben bewegt sich nach oben zum OTP. Zum Schluß bewegt sich der Verdrängerkolben wieder nach unten, das Gas strömt in den heißen Zylinderbereich. Damit ist der Zustand wie zu Beginn wieder erreicht.

Der Kreisprozess ( $\rightarrow$  Abb. 3.31) beinhaltet somit zwei Isothermen und zwei Isochoren. Dabei handelt es sich um eine Idealisierung. Reale Maschinen arbeiten kontinuierlich. Im Experiment wird dies durch ein Galvanometer an die Wand projiziert.

Entlang der Isochoren ( $dV = 0$ ) wird keine Arbeit geleistet. Entlang der Isotherme gilt (aus der idealen

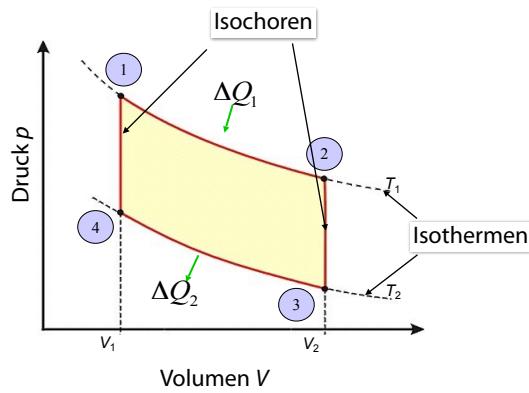


Abbildung 3.31:  $pV$ -Diagramm des Kreisprozesses im Stirling-Motor.

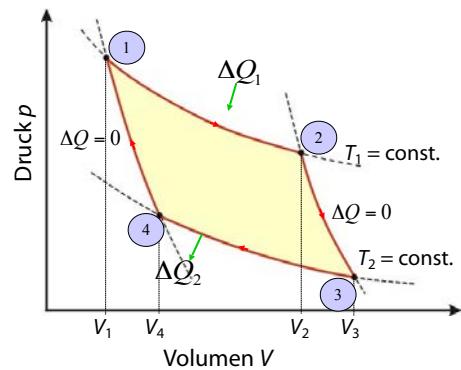


Abbildung 3.32: Carnot'scher Kreisprozess.

Gasgleichung)

$$\begin{aligned}\Delta W &= \int_{V_1}^{V_2} p(V)dV = Nk_B T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= Nk_B T \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).\end{aligned}$$

Über den gesamten Zyklus wird somit die Arbeit

$$\begin{aligned}\Delta W &= \Delta W_{12} + \Delta W_{34} \\ &= Nk_B \left( -T_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + T_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \right) \\ &= Nk_B \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) (T_2 - T_1)\end{aligned}$$

geleistet. Dafür wird die Wärme

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_{12}$$

zugeführt. Der Wirkungsgrad ist deshalb

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärmemenge}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} \\ &= \frac{T_1 - T_2}{T_1}.\end{aligned}$$

Der Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen ist also durch die Temperaturdifferenz der beiden Isothermen gegeben. Er ist immer kleiner als 100% ( $\eta < 1$ ).

### 3.4.4 Carnot'scher Kreisprozess

Der Kreisprozess nach Carnot ist eine andere Idealisierung einer Wärmekraftmaschine (→ Abb. 3.32).

Der wesentliche Unterschied zwischen dem Carnot'schen und dem Stirling-Prozess liegt darin, dass beim Carnot-Prozess zwei Zustandsänderungen adiabatisch erfolgen, statt isochor. Bei adiabatischen Zustandsänderungen erfolgt kein Wärmeaustausch mit der Umwelt. Dies ist nur möglich, wenn der Prozess genügend schnell erfolgt.

Bei einem idealen Gas erfolgen adiabatische Zustandsänderungen nach der Gleichung

$$pV^\kappa = \text{const.}$$

Der Exponent

$$\kappa = \frac{f+2}{f}$$

mit  $f$  = Anzahl der Freiheitsgrade beträgt für ein monoatomares Gas ( $f = 3$ )  $5/3$ , für zweiatomige Gase wie Stickstoff, Sauerstoff und Luft  $7/2$ .

Abb. 3.32 zeigt die einzelnen Schritte des Carnot-Prozesses:

1. Isotherme Expansion. Hier ist  $\Delta T = \Delta U_1 = 0$ . Das System leistet Arbeit. Diese stammt zu 100% aus der aus dem heißen Wärmereservoir aufgenommenen Wärmemenge  $\Delta Q_1$ .
2. Adiabatische Expansion. Hier ist  $\Delta Q_2 = 0$ . Das System leistet Arbeit. Diese stammt zu 100% aus der inneren Energie des Gases.

3. Isotherme Kompression. Hier ist  $\Delta T = \Delta U_3 = 0$ . Am System wird Arbeit geleistet. Diese wird zu 100% als Wärmemenge  $\Delta Q_3$  an das kalte Wärmereservoir abgeführt.
4. Adiabatische Kompression. Hier ist  $\Delta Q_4 = 0$ . Am System wird Arbeit geleistet. Diese taucht zu 100% als Erhöhung der inneren Energie des Gases auf.

Definiert man den Wirkungsgrad  $\eta$  des Kreisprozesses als Quotient der von der Maschine abgegebenen Arbeit pro Zyklus und der bei der heißen Temperatur aufgenommenen Wärmemenge, so kommt man im Fall des idealen Kreisprozesses zu einem überraschend einfachen Ergebnis. Der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses beträgt

$$\eta = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1.$$

$\Delta W$  ist die im pV-Diagramm eingeschlossene Fläche. Der Wirkungsgrad  $\eta$  hängt also ausschließlich von den Temperaturen der Reservoirs ab. Dies stellt das Optimum dar: Keine Wärme-Kraft-Maschine, die zwischen zwei Wärmespeichern mit  $T_1 < T_2$  arbeitet, hat einen größeren Wirkungsgrad als die Carnot'sche. Dies bedeutet, dass bei zyklischen Zustandsänderungen, also Kreisprozessen, wie sie in Maschinen, Generatoren und Motoren verwendet werden, eine vollständige Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Arbeit nicht gelingt. Ein Teil der bei der hohen Temperatur aufgenommenen Wärme wird an das kalte Wärmereservoir abgegeben.

### 3.4.5 Der 2. Hauptsatz

Daraus folgt u.a., dass es nicht möglich ist, Wärme vollständig in Arbeit umzuwandeln. Dies ist der 2. Hauptsatz der Thermodynamik, welcher unterschiedlich formuliert werden kann.

2. Hauptsatz nach Carnot und Kelvin: Es gibt keine zyklische thermodynamische Zustandsänderung, deren einzige Wirkung darin besteht, dass eine Wärmemenge einem Energiespeicher entzogen und vollständig in Arbeit umgewandelt wird.

2. Hauptsatz nach Clausius: Es gibt keine zyklische thermodynamische Zustandsänderung, deren einzige Wirkung darin besteht, Wärmemenge einem kälteren Wärmespeicher entzogen und an einen wärmeren abgegeben wird.

Oder einfacher: "Es gibt kein Perpetuum Mobile 2. Art!"

Die Tatsache, dass es nicht möglich ist, Wärme vollständig in Arbeit umzuwandeln, wohl aber das Gegenteil, kann dahingehend verallgemeinert werden, dass es Prozesse gibt, die nur in eine Richtung ablaufen können.

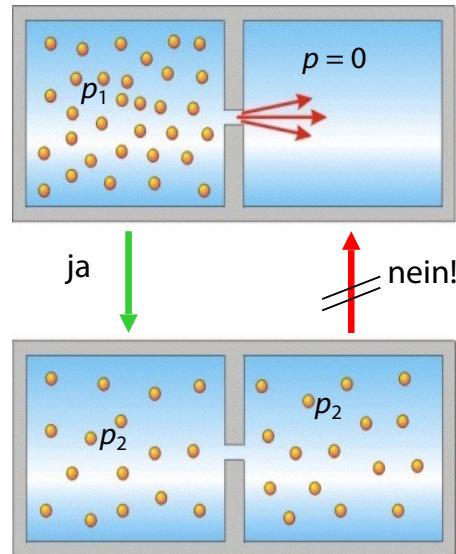


Abbildung 3.33: Beispiel eines irreversiblen Prozesses.

Abb. 3.33 zeigt als Beispiel eines irreversiblen Prozesses die Expansion eines Gases in einen leeren Behälter. Nach den Gesetzen der Mechanik sind beide Richtungen möglich, aber aus Erfahrung wissen wir, dass dieser Prozess nur von oben nach unten abläuft.

Abb. 3.34 zeigt ein weiteres Beispiel: zwei unterschiedliche Gase befinden sich zunächst in 2 getrennten Behältern. Nach Entfernen der Trennwand erhält man in kurzer Zeit eine homogene Mischung. Der umgekehrte Prozess ist energetisch gesehen genau so gut möglich, wie auch vom Standpunkt der

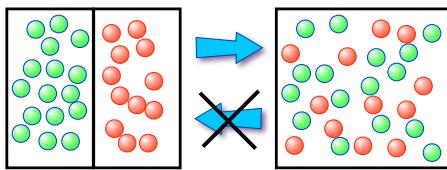


Abbildung 3.34: Mischung 2er unterschiedlicher Gase als irreversibler Prozess.

Mechanik, welche normalerweise symmetrisch bezüglich Zeitumkehr ist. Trotzdem findet erfahrungsgemäß nur der Prozess von links nach rechts statt.

Bemerkungen zum 2. Hauptsatz der Thermodynamik:

- Eine “zyklische thermodynamische Zustandsänderung” wird beispielsweise in Motoren, Dampfmaschinen oder Kühlschränken durchgeführt.
- Man kann also die Energie des Meerwassers nicht nutzen, um ein Schiff mit einem Motor anzutreiben.
- Der 2. Hauptsatz gilt natürlich nur für abgeschlossene Systeme.
- Der 2. Hauptsatz sagt somit, dass Wärmekraftmaschinen nie verlustfrei arbeiten können. Der Wirkungsgrad ist dabei nicht nur  $<1$ , sondern für alle Wärmekraftmaschinen, die bei einer Temperatur  $T_W$  arbeiten und ihre Abwärme an die Umwelt mit der Temperatur  $T_K$  abgeben auch immer kleiner als der Carnot-Wirkungsgrad:  $\eta_C = 1 - T_K/T_H$ .

### 3.4.6 Entropie

Man kann die Ursache statistisch verstehen: Die Gleichverteilung kann durch die größte Anzahl von Zuständen realisiert werden. Damit ist die Gleichverteilung die Verteilung eines Vielteilchensystems mit der größten Wahrscheinlichkeit. Prinzipiell könnte der in Abb. 3.34 gezeigte Prozess auch rückwärts ablaufen, d.h. nach dem Öffnen der Trennwand könnten alle grünen Teilchen nach links und alle roten nach rechts zurückwandern. Dieser Vorgang wäre allerdings schon bei wenigen Teilchen

wie etwa  $N = 100$  so unwahrscheinlich, dass er nicht eintritt. Für  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  Teilchen ist ein solcher Vorgang damit ausgeschlossen.

Dies ist der Ansatz für die statistische Thermodynamik, welche hier nicht behandelt, aber kurz angesprochen wird. Sie stellt eine quantitative Beziehung zwischen der Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Zustands und dessen Entropie als Maß für Ordnung bzw. Unordnung. Ist ein System geordnet, so ist die Wahrscheinlichkeit für deren Realisierung (Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten) klein. Unordnung zeichnet sich durch eine Vielzahl von Möglichkeiten aus diesen Zustand zu realisieren. Ein Maß für die Unordnung eines Zustandes (die Wahrscheinlichkeit  $P$  diesen Zustand zu realisieren) ist die Entropie  $S$ . Statistisch ist sie gegeben als

$$S = k_B \ln P$$

und wegen  $P \leq 1$  immer  $\leq 0$ . Für den Fall, dass die Teilchen sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in 1 von 2 Behältern aufhalten können, beträgt die Wahrscheinlichkeit dafür, dass  $N$  Teilchen sich alle in der gleichen Hälfte befinden,  $p_1 = 2^{-N}$ . Die entsprechende Entropie ist

$$S_1 = -k_B N \ln 2.$$

Die Wahrscheinlichkeit für eine Gleichverteilung ist für große Teilchenzahl  $p_2 \approx N^{-1/2}$ . Die entsprechende Entropie ist

$$S_2 = -k_B \sqrt{N} \ln 2.$$

Für  $N \gg 1$  ist somit  $S_2 \gg S_1$ .

Der zweite Hauptsatz sagt im Wesentlichen “Bei einem irreversiblen Prozess nimmt die Entropie eines abgeschlossenen Systems (Universum) zu” und “Bei einem reversiblen Prozess ist die Entropieänderung eines abgeschlossenen Systems (Universum) gleich Null”.

### 3.4.7 Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Der 3. Hauptsatz wurde von Walther Nernst<sup>2</sup> im Jahr 1906 vorgeschlagen und ist auch als Nernst-Theorem bekannt. Er lautet

<sup>2</sup>Walter Nernst (1864-1941)

3. Hauptsatz: Es ist nicht möglich, ein System  
bis zum absoluten Nullpunkt abzukühlen.

Ausgangspunkt ist, dass der thermodynamische Gleichgewichtszustand am absoluten Nullpunkt ein Zustand maximaler Ordnung ist, der nur eine Realisierungsmöglichkeit hat. Es ist also:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0.$$