

3 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.

In rein mechanischen Systemen ist die Energie nicht erhalten, sondern sie wird durch Reibung reduziert. Phänomenologisch findet man, dass bewegte mecha-

nische Systeme Reibungseffekte zeigen, welche die Bewegung verlangsamen und Wärme erzeugen.

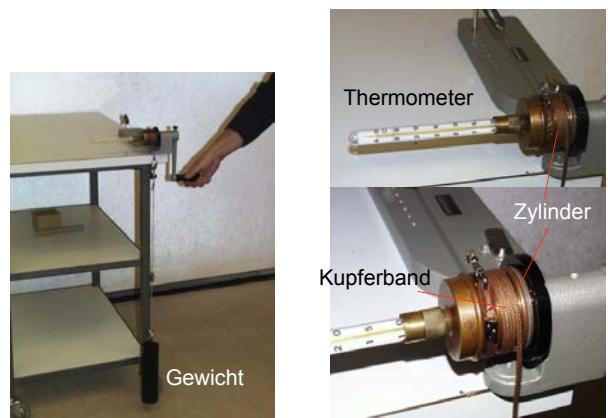


Abbildung 3.1: Experimenteller Nachweis der Umwandlung von Arbeit in Wärme.

Ein Beispiel dafür sind Bremsen, welche mechanische Energie in thermische Energie umwandeln. 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.

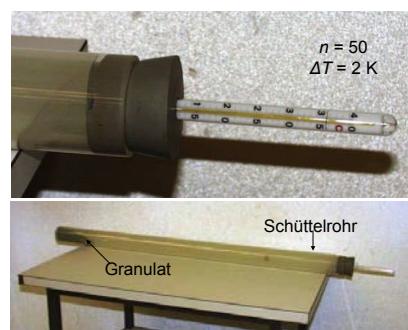


Abbildung 3.2: Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme in einem Blei-Granulat.

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. Die Temperaturerhöhung wird über ein Thermometer gemessen.

Wärme kann qualitativ als die kinetische Energie der ungeordneten Bewegung der atomaren und molekularen 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.

3.1.2 Temperatur und thermisches Gleichgewicht

Die wichtigsten Fakten der Thermodynamik werden in den sogenannten Hauptsätzen zusammengestellt. 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.

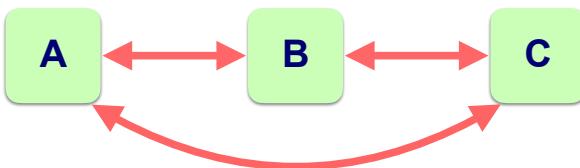


Abbildung 3.3: Thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Systemen A, B und C.

Nullter Hauptsatz der Thermodynamik: Ist System A mit dem System B im thermischen Gleichgewicht und System B mit System C, dann sind die Systeme A und C miteinander im thermischen Gleichgewicht.

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 nicht linear.

3.1.3 Temperaturskalen

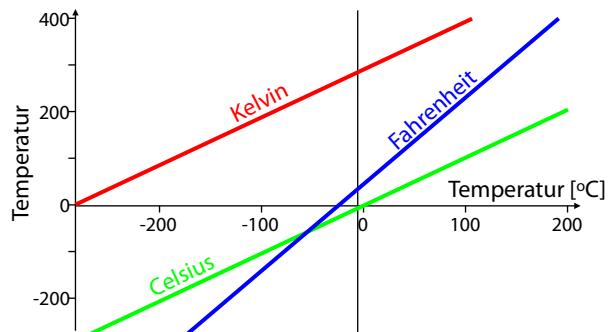


Abbildung 3.4: Vergleich der drei gebräuchlichen Temperaturskalen.

Die gebräuchlichsten Temperaturskalen sind Kelvin [K], Celsius und Fahrenheit. 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°C , 100°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.

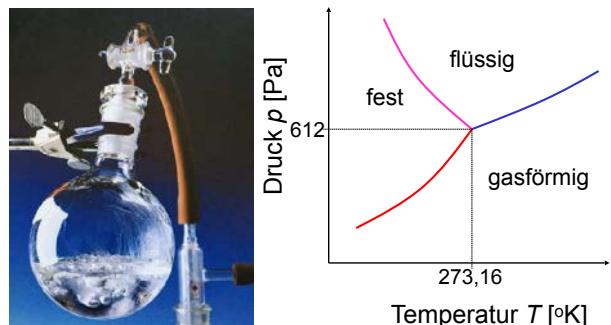


Abbildung 3.5: Tripelpunkt von Wasser.

Schmelz- und Siedepunkt variieren jedoch, wenn der Druck im System sich ändert. Ein noch besseres Referenzsystem 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 Massenpunkten ist dann gegeben als das Produkt aus Temperatur und universeller Gaskonstante,

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

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

Typische Referenztemperaturen sind

- Siedepunkt von ${}^4\text{He}$: 4,2 K
- Siedepunkt von H_2 : 20 K
- Kritische Temperaturen für "warme" Supraleiter: 93 K
- Schmelzpunkt von Eis: 273,15 K
- Körpertemperatur des Menschen: ≈ 310 K
- siedendes Wasser: 373,15 K
- Sonneninneres: 10^7 K
- höchste Temperatur beim Urknall: 10^{12} K

3.1.4 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)

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 3.1.5) bestehen. Typische Beispiele sind

$$\alpha_{Fe} = 12,3 \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$$

$$\alpha_{Cu} = 16,7 \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$$

$$\alpha_{Pt} = 9 \cdot 10^{-6} / \text{Grad.}$$

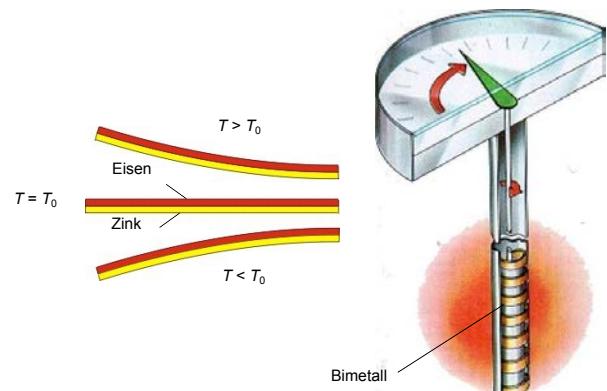


Abbildung 3.6: Bimetallthermometer.

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

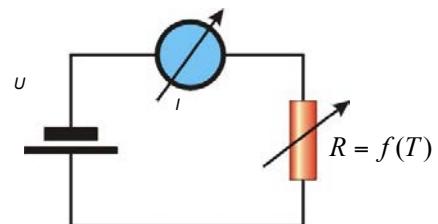


Abbildung 3.7: Elektrische Temperaturmessung: Widerstandsthermometer.

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.

3.1.5 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 sind

	Al	Pb	Fe	Cu	Pt	Quarzglas
$\alpha [10^{-5} / ^\circ\text{C}]$	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 einfach der dreifache lineare Ausdehnungskoeffizient.

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.

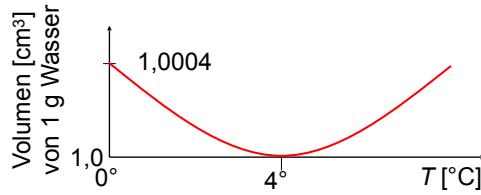


Abbildung 3.8: Volumenausdehnung von Wasser.

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

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

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.

Ausgangspunkt 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.

3.2.1 Das ideale Gas

Ein einfaches Modell für ein thermodynamisches System ist das des idealen Gases (→ Abb. 3.9).

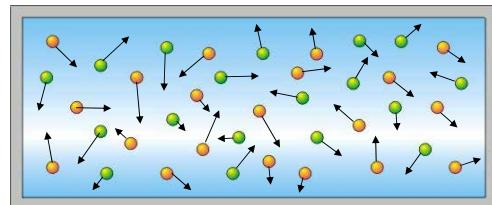


Abbildung 3.9: Modell eines idealen Gases.

Gegeben sei ein System mit $N \gg 1$ Teilchen. 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.

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 km/s und die kinetische Energie der Teilchen ist groß im Vergleich zu ihrer potentiellen Energie,

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

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

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

3.2.2 Druck

Es finden elastische Stöße mit der Wand und untereinander statt. Die Gasteilchen (Atome oder Moleküle) haben eine bestimmte kinetische Energie und damit einen Impuls. Beim Aufprall auf die Wand wird eine Kraft erzeugt.

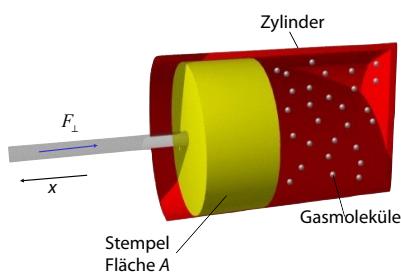


Abbildung 3.10: Molekulare Stöße erzeugen Druck auf die Wände.

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

Dies kann in einem Modell mit Stahlkugeln simuliert werden.

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 der das Volumen begrenzenden Wand. 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.

In einer Schicht der Dicke s 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 Stoße 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 Δt , multipliziert mit der Zahl $N/2$ der Teilchen, die sich in Richtung auf die Wand bewegen:

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

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

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

Beim zweiten Schritt wurde berücksichtigt, dass die Geschwindigkeiten isotrop sind, dass also die Mittelwerte gleich sind, beim die Definition (3.1) der absoluten Temperatur.¹ Somit ist

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

Daraus ergibt sich der Druck

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

3.2.3 Zustandsgleichung

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

$$pV = \frac{2}{3} N \mathcal{E}_{kin}^1 = N k_B T = \tilde{n} RT, \quad (3.2)$$

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

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

Die ideale Gasgleichung 3.2 sagt aus, dass das Volumen einer Gasmenge proportional zur Temperatur sein sollte. Wie (3.11) 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 etwa -273°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)

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

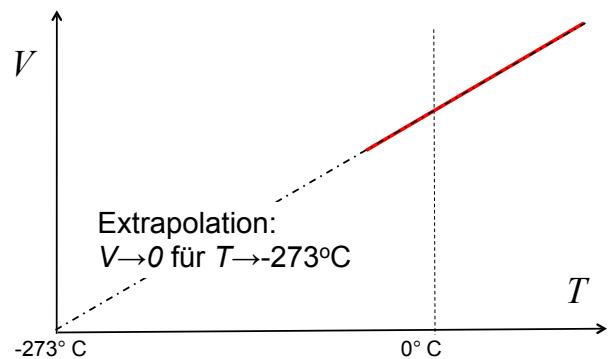


Abbildung 3.11: Abnahme des Gasvolumens mit der Temperatur.

- 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 ΔQ ist proportional zur Masse m und proportional zur Temperaturänderung ΔT :

$$\Delta Q = cm\Delta T$$

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

$$W = mg 2\pi Rn = 715\text{J.} \quad (3.3)$$

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

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

Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert (3.3) 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 $c = C/m$.

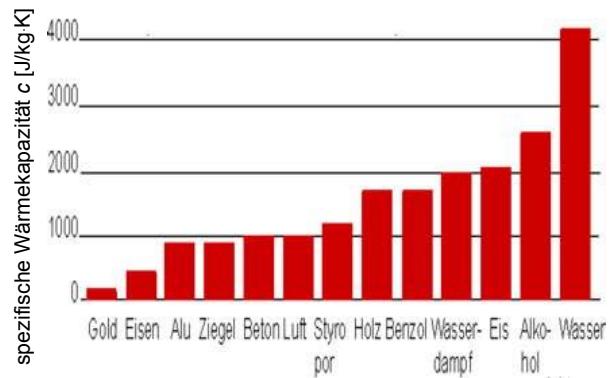


Abbildung 3.12: Spezifische Wärmekapazität unterschiedlicher Materialien.

Abb. 3.12 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 fünffachen Wärmemenge, welche benötigt wird, um Wasser von 0 auf 100 °C zu erwärmen.

3.3.3 Anwendungsbeispiele



Abbildung 3.13: 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? (→ Abb. 3.13) Energieerhaltung ergibt

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

Auflösen nach der Höhe ergibt

$$h = \frac{m_{\text{Wasser}} c_{\text{Wasser}} \Delta T}{m_{\text{Person}} g} = \frac{m_{\text{Wasser}}}{m_{\text{Person}}} \frac{4186 \text{ J/K}}{9,81 \text{ m/s}^2}.$$

Für $m_{\text{Wasser}} = m_{\text{Person}}$ 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

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{pot}} = nmgh = n9,81 \text{ J} \approx 500 \text{ J},$$

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

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

entspricht, mit der Wärmekapazität $c_{\text{Pb}}=129 \text{ J/(K\cdot kg)}$. 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.

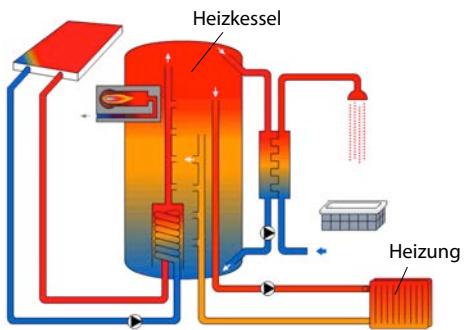


Abbildung 3.14: Wärmetransport in einer Warmwasserheizung.

Wärmeenergie kann übertragen werden durch

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

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.

Wärmeströmung 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

Wärmeleitung tritt dann auf, wenn die Temperatur nicht homogen ist, wie z.B. in Abb. 3.15. Sie ist so

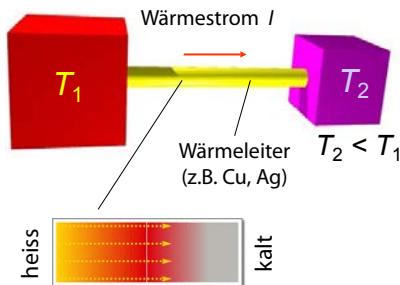


Abbildung 3.15: Wärmetransport durch Wärmeleitung.

gerichtet, dass sie zu einer Verringerung des Temperaturgefälles führt. Dabei werden wir zwischen stationären und nichtstationären Problemen unterscheiden. 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.

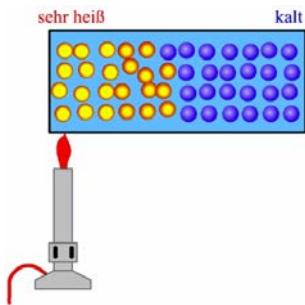


Abbildung 3.16: Schematischer Mechanismus der Wärmeleitung.

Auf mikroskopischer Ebene tragen unterschiedliche Mechanismen zur Wärmeleitung bei (→ Abb. 3.16). Die wichtigsten sind frei bewegliche Elektronen in Metallen und Schwingungen von Atomen.

Die Übertragung von Wärme kann 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 λ des Materials gegeben,

$$\vec{j} = -\lambda \vec{\nabla} T. \quad (3.4)$$

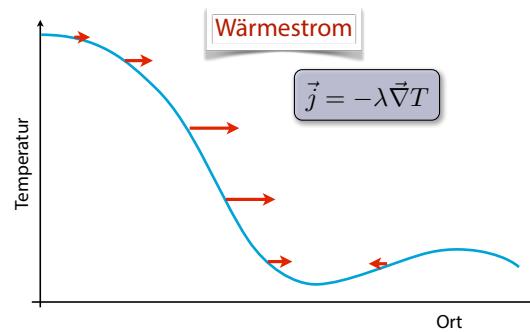


Abbildung 3.17: Abhängigkeit des Wärmestroms von der Temperaturverteilung.

Der Wärmestrom zeigt dabei immer in Richtung der sinkenden Temperatur und nimmt mit zunehmender Steilheit der Temperaturverteilung zu.

3.3.6 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit λ ist eine temperaturabhängige Stoffkonstante und hat die Einheit

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

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

Stoff	T [°C]	λ [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 verschiedener Stoffe.

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.

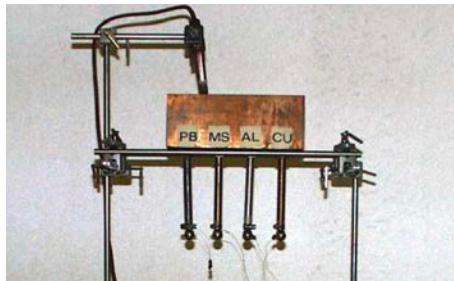


Abbildung 3.18: Messung der Wärmeleitfähigkeit von unterschiedlichen Metallen.

Im Experiment von Abb. 3.18 wird die Wärmeleitfähigkeit von 4 Stäben verglichen. Die Literaturwerte für die thermische Leitfähigkeit der Materialien ist

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

Dementsprechend fallen die Kugeln in der Reihenfolge abnehmender Leitfähigkeit herunter.

Die unterschiedliche thermische Leitfähigkeit hat viele praktische Konsequenzen. So ist eine gerin-

ge 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.

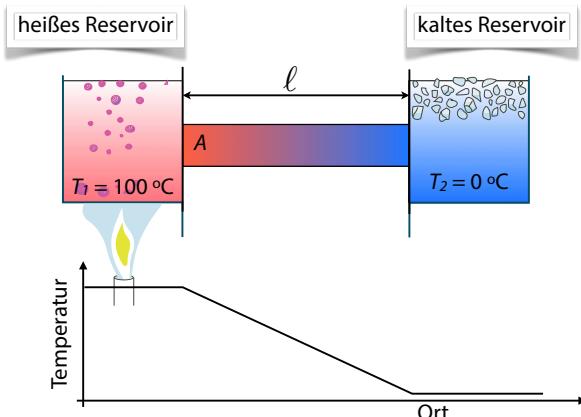


Abbildung 3.19: Wärme wird über einen Stab zwischen 2 Wärmereservoiren übertragen.

Wir betrachten als einfaches Beispiel die Wärmeleitung entlang eines Stabes mit Querschnitt A und Länge ℓ . In diesem Fall ist die Wärmeleistung

$$P_Q = jA = A\lambda \frac{T_1 - T_2}{\ell}, \quad (3.5)$$

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. 3.19 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 :

$$P_Q = \frac{T_1 - T_2}{R_Q}. \quad (3.6)$$

Der Vergleich der beiden Ausdrücke (3.5) und (3.6) ergibt

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

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

$$R_Q = \rho_Q \frac{\ell}{A}.$$

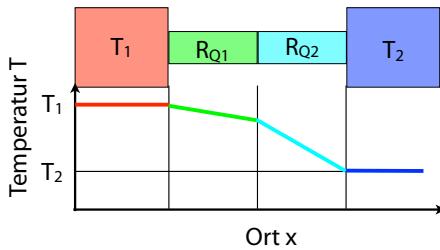


Abbildung 3.20: Reihenschaltung von Wärmewiderständen.

Für Wärmewiderstände gelten die gleichen Rechenregeln wie für elektrische Widerstände: man kann sie in Reihe oder parallel anordnen. Bei einer Reihenschaltung (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.

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

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.

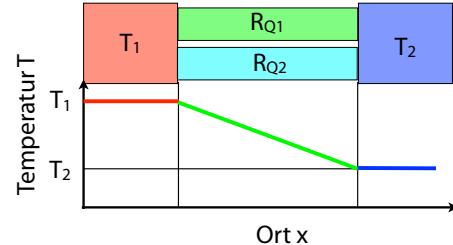


Abbildung 3.21: Parallelschaltung von Wärmewiderständen.

Bei Parallelschaltung 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:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} dV = -\frac{\partial Q}{\partial t}. \quad (3.7)$$

Die Divergenz $\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$ des Wärmestroms ist die Differenz zwischen der in das Volumenelement hineinfließenden und der herausfließenden Wärme. ∂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 (3.7)

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

Mit Hilfe von Gleichung (3.4) für die Wärmestromdichte erhalten wir daraus die allgemeine Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\rho c} \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \frac{\lambda}{\rho c} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} T(\vec{r}, t) = D_w \Delta T(\vec{r}, t). \quad (3.8)$$

Hier bezeichnet

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

den Wärmeleitungskoeffizienten, welcher dem Diffusionskoeffizienten entspricht.

Die Wärmeleitungsgleichung (3.8) sagt, dass die Temperaturänderung proportional zur Krümmung der Temperaturverteilung ist. Wie in Abb. 3.22 gezeigt, steigt die Temperatur somit in Bereichen mit positiver Krümmung und sinkt in Bereichen negativer Krümmung. Dies entspricht den Erwartungen

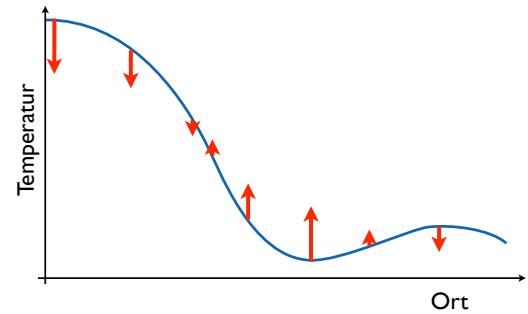


Abbildung 3.22: Abhängigkeit der Temperaturänderung von der Temperaturverteilung.

aus der Kontinuitätsbedingung: in Bereichen positiver Krümmung fließt mehr Wärme hinein als heraus 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.

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 (3.8) auf

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2}. \quad (3.9)$$

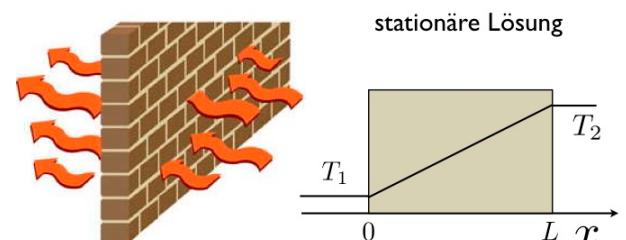


Abbildung 3.23: Wärmeleitung durch Mauer als 1D Problem.

Die stationäre Lösung, d.h. die Lösung der Glei-

chung

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

erhält man z.B. durch zweimalige Integration:

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

Die beiden Konstanten ergeben sich aus den in Abb. 3.23 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 Energieumwandlung

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:

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 zum 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

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

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

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 hineingelegt 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

Während einer Zustandsänderung kann das System Arbeit verrichten (\rightarrow Abb. 3.24). Für einen infinitesimalen Weg dx beträgt diese

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

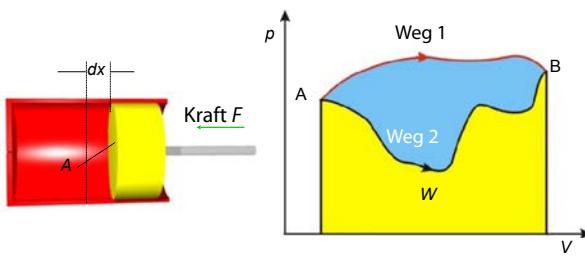


Abbildung 3.24: Links: Eine Kraft F leistet eine Arbeit dW wenn der Kolben eine Distanz dx zurücklegt. Rechts: Die Arbeit hängt i.A. vom zurückgelegten Weg ab.

Für einen endlichen Weg ergibt sich die geleistete Arbeit

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

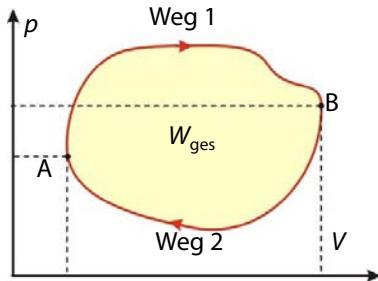


Abbildung 3.25: Kreisprozess.

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. 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.

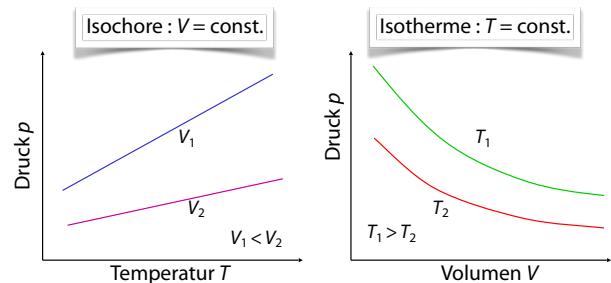


Abbildung 3.26: Isochore im pT -Diagramm und Isotherme im pV -Diagramm.

Abbildung 3.26 zeigt den Verlauf von 2 solchen Prozessen für ein ideales Gas in einer Projektion auf die beiden anderen thermodynamischen Variablen. Aus der idealen Gasgleichung (3.2) findet man

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

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.

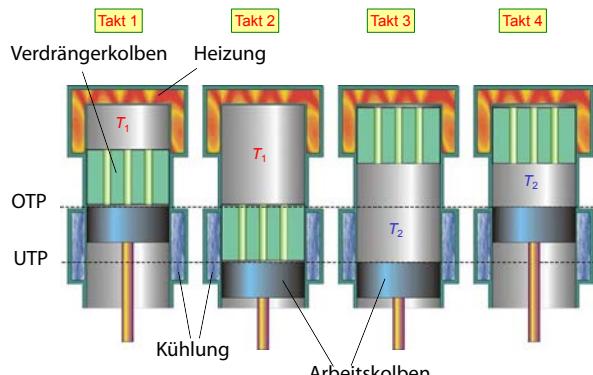


Abbildung 3.27: Modell eines idealen Stirling-Motors.

Abb. 3.27 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 Verdrängerkolben bringt das Gas in Kontakt mit dem heißen, resp. dem kalten Wärmebad.

Es finden die folgenden 4 Schritte statt:

1. 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.
2. Der Kolben und der Verdrängerkolben erreichen den unteren Totpunkt (UTP), das Gas bleibt auf T_1 .
3. 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.

4. 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.

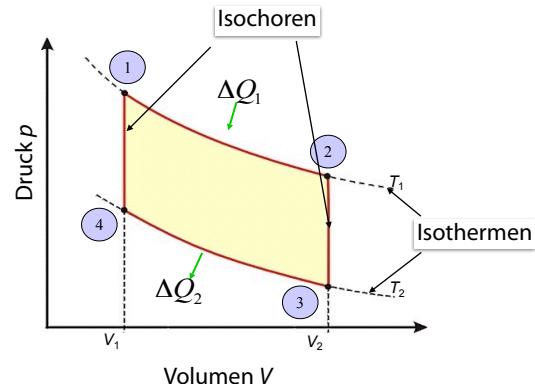


Abbildung 3.28: pV -Diagramm des Kreisprozesses im Stirling-Motor.

Der Kreisprozess 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 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

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

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. 3.29).

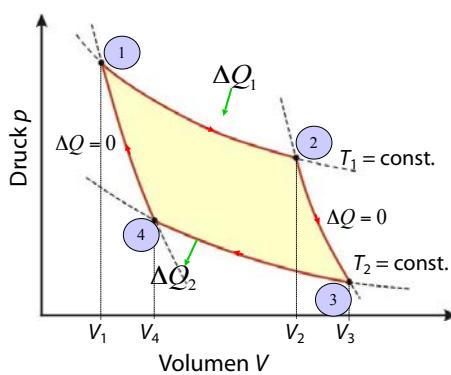


Abbildung 3.29: Carnot'scher Kreisprozess.

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. 3.29 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 ΔQ_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 ΔQ_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 η 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

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

ΔW ist die im pV-Diagramm eingeschlossene Fläche. Der Wirkungsgrad η 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.

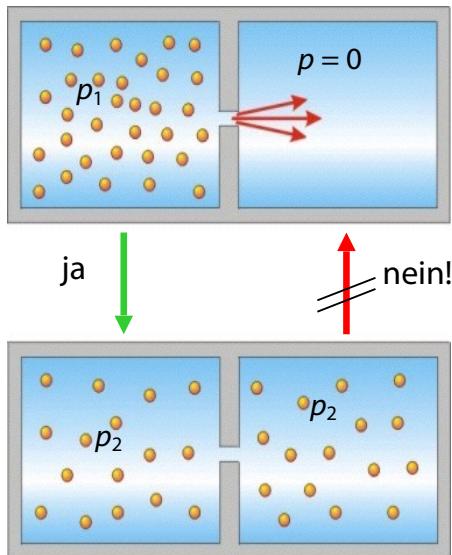


Abbildung 3.30: Beispiel eines irreversiblen Prozesses.

Abb. 3.30 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.

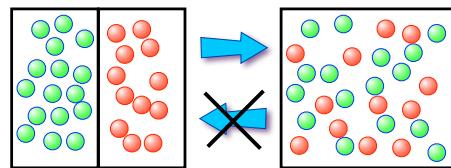


Abbildung 3.31: Mischung 2er unterschiedlicher Gase als irreversibler Prozess.

Abb. 3.31 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 Mechanik, welche normalerweise symmetrisch bezüglich Zeitumkehr ist. Trotzdem findet erfahrungsgemäß nur der Prozess von links nach rechts statt.

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. 3.31 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.

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. Es

ist sogar noch deutlich schlimmer, da folgendes für alle Wärmekraftmaschinen gilt, die bei einer Temperatur T_W arbeiten und ihre Abwärme an die Umwelt mit der Temperatur T_K abgeben: Der Wirkungsgrad η einer Wärmekraftmaschine ist immer kleiner als der Carnot-Wirkungsgrad: $\eta_C = 1 - T_K/T_H$.

3.4.7 Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Der 3. Hauptsatz wurde von Walther Nernst² im Jahr 1906 vorgeschlagen und ist auch als Nernst-Theorem bekannt. Er lautet

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

3.4.6 Entropie

Über die statistische Interpretation hatten wir schon ein Maß für Ordnung bzw. Unordnung kennengelernt. 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 ≤ 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”.

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

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

²Walter Nernst (1864-1941)