

Skript - Wärmelehre

Autor: Norbert Marxer
Erstellung: 4.2.2026 (Version 1)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Übersicht	5
Nullter Hauptsatz der Thermodynamik (T)	17
Was ist die Temperatur?	17
Nullter Hauptsatz	17
Temperaturskalen	18
Thermometer	20
Erster Hauptsatz der Thermodynamik (U , Q , W)	22
Erster Hauptsatz	22
Was ist die innere Energie?	23
Was ist die Wärme?	23
Was ist die Arbeit?	24
Unterschied zwischen Wärme und Arbeit	25
Thermodynamische Potenziale U , F , H , G	26
Innere Energie U (engl. internal energy)	27
Enthalpie H (engl. Enthalpy)	27
Freie Energie F (engl. Helmholtz free energy)	28
Freie Enthalpie G (engl. Gibbs free energy)	29
Messung von thermodynamischen Potenzialen	29
Maxwell Relationen	30
Zusammenfassung	29
Energiequellen	31
Einleitung	31
Verbrennungsenergie	31
Elektrische Energie	31
Energie der Lage	32
Sonnenenergie	32
Vergleich der Energiequellen	32

Wärmezufuhr und Phasenübergänge	34
Phasen	34
Phasenumwandlung - Zustandsdiagramm im PVT-Raum	34
pT, pV und VT-Diagramme	37
Einleitung	37
pT-Diagramm	37
pV-Diagramm	38
VT-Diagramm	38
Temperaturerhöhung (c_V , c_p), Wärmekapazität	39
Festkörper, Flüssigkeiten und Gase	40
Isobares Schmelzen und Verdampfen	41
Schmelzen und Erstarren	42
Verdampfen und Kondensieren	43
Sublimieren und Resublimieren	44
Verdunsten	45
Dämpfe	46
Luftfeuchtigkeit	47
Mischungen	48
Ideale und Reale Gase	50
Modellvorstellung des idealen Gases	50
Thermische Zustandsgleichung des idealen Gases ($p V = N k T$)	50
Teilchenanzahl	51
Masse	52
Volumen	52
Innere Energie des idealen Gases	53
Gasgesetze	53
Gesetz von Boyle - Mariotte (1662, 1676)	53
Gesetz von Amontons (1699?)	54
Gesetz von Gay - Lussac (1802)	54
Satz von Avogadro (1811)	54
Zustandsgleichung des realen Gases	55
Reale Gase	55
Van-der-Waals Gleichung	55
Kühlen und Verflüssigen von Gasen	58
Einleitung	58
Adiabatische Expansion ins Vakuum (Gay-Lussac bzw. Joule Effekt)	58
Adiabatische Expansion mit Arbeitsleistung bei konstanter Entropie	59
Adiabatische Expansion bei konstanter Enthalpie (Joule-Thomson Effekt)	59
Vergleich	61
Linde-Verfahren	62
Volumen- und Längenänderung (α , γ)	63
Ausdehnung von Festkörpern	63
Ausdehnung von Flüssigkeiten	64
Ausdehnung von Gasen	65
Volumenänderung (bei konstantem Druck)	66
Druckänderung (bei konstantem Volumen)	67
Vergleich der Ausdehnung bei Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen	68

Thermodynamische Prozesse	69
Thermodynamische Prozesse	69
Isochore Zustandsänderung	69
Isobare Zustandsänderung	70
Isotherme Zustandsänderung	70
Isentrope Zustandsänderung	71
Polytrope Zustandsänderung	73
Vergleich der Zustandsänderungen	73
Zusammenfassung	74
Thermodynamische Maschinen	75
Einleitung	75
Carnot-Kreisprozess	76
Wirkungsgrad	77
Thermische Maschinen (mit Carnot-Zyklus)	78
Zweiter und Dritter Hauptsatz der Thermodynamik	80
Zweiter Hauptsatz	80
Entropie gemäss Rudolf Clausius	80
Entropie gemäss Ludwig Boltzmann	81
Dritter Hauptsatz	82
Reversible und irreversible Prozesse	82
Entropieänderung beim Carnot-Prozess	82
Entropie des idealen Gases	83
Kinetische Wärmetheorie	84
Einleitung	84
Druck in einem Gas	84
Geschwindigkeit der Moleküle	85
Mittlere Stosszahl und Weglänge	88
Gleichverteilungssatz	89
Wärmetransport	90
Einleitung	90
Wärmeströmung (Konvektion)	90
Wärmeleitung	91
Wärmeleitung	91
Wärmeübergang	93
Wärmedurchgang	93
Wärmestrahlung	95
Absorption	95
Emission eines schwarzen Körpers	96
Emission eines realen Körpers	98
Oberflächentemperatur der Sonne	99
Oberflächentemperatur der Erde ohne Atmosphäre	100

Anhang		101
Anhang A	Quellen	102
	Übersicht über die ... Quellen	102
	H. Kuchling, "Taschenbuch der Physik", 2022 (22. Auflage)	102
	N. Marxer, "Physik Merkhilfe", 2019,	103
Anhang B	Experimente	104
	Längenausdehnung	104
	Konvektion	104
	Schmelztemperatur	105
	Schmelzen von Eis	105
	Kondensation	106
	Das Leidenfrost'sche Phänomen	106
Anhang C	Physik Merkhilfe - Thermodynamik	107
	Temperatur, Normbedingungen	107
	Ausdehnung durch Temperaturerhöhung	107
	Temperaturerhöhung durch Wärmezufuhr	108
	Aggregatzustandsänderung durch Wärmezufuhr	109
	Energieformen	110
	Luftfeuchtigkeit	111
	Zustandsgleichung des Idealen Gases	111
	1. Hauptsatz der Thermodynamik	112
	Kreisprozesse und Entropie	112
	Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung	113
	Kinetische Wärmetheorie	114
	Wärmeleitung und Wärmedurchgang	115
	Wärmestrahlung	116
Anhang D	Begriffe der Thermodynamik	117
Anhang E	Differentiale dU , dT , dS ... (Mathematik)	118
Anhang F	Kurze Geschichte der klassischen Wärmelehre	119
	1. Einleitung: Von der Sinneserfahrung zur Naturwissenschaft	119
	2. Erste Vorstellungen: Antike und Mittelalter	119
	3. Die Geburt der modernen Wärmelehre: 17. Jahrhundert	119
	4. Die Caloric-Theorie im 18. Jahrhundert	119
	5. Revolution durch Experimente: 18.–19. Jahrhundert	120
	6. Die Formulierung der Hauptsätze der Thermodynamik	120
	7. Die kinetische Gastheorie: Von Clausius zu Maxwell und Boltzmann	121
	8. Abschluss des klassischen Zeitalters	121
	9. Schlussbemerkung	121

Übersicht

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über den in diesem Skript behandelten Inhalt. Es kann sowohl als Einleitung, als Zusammenfassung, aber später auch als Repetition gelesen werden. Die im Text und in den Formeln verwendeten Begriffe und Formelzeichen für physikalische Größen sind alle weiter hinten im Skript erklärt.

Einleitung

Die **Wärmelehre** oder **Thermodynamik** (Link, Link) ist ein Teilgebiet der Physik. Sie hat ihren Ursprung im Studium der Dampfmaschinen und beschäftigte sich insbesondere mit der Frage, wie Wärme in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann. Als Begründer gilt **Sadi Carnot** (1796 - 1832, Link), der im Jahr 1824 die Ergebnisse in einer Schrift zusammenfasste.

Die grossen klassischen Entwicklungen fanden in den Jahren 1820 - 1890 statt und sind mit den Wissenschaftlern Sadi Carnot, Julius Robert Mayer, Rudolf Clausius, Lord Kelvin und Ludwig Boltzmann verknüpft. Eine interessante geschichtliche Entwicklung kann im Anhang F und unter Link gefunden werden.

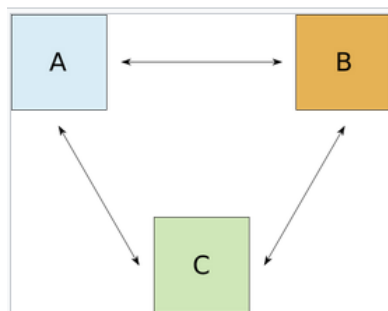
Im Rahmen der Behandlung der Thermodynamik kommen viele neue Begriffe vor: Wärme, innere Energie, Arbeit, Entropie, Enthalpie, Verdampfungswärme, spezifische Wärmekapazität, molares Volumen, Volumenausdehnungskoeffizient, Joule-Thomson Koeffizient, Wärmeleitfähigkeit usw. usw. All diese Begriffe und viele weitere werden wir im Rahmen dieses Skripts kennenlernen und erläutern. Eine Zusammenstellung mit den Formelzeichen und Einheiten dieser Begriffe (nicht alle) kann auch in der Physik Merkhilfe gefunden werden.

Nullter Hauptsatz der Thermodynamik (T)

Wir beginnen dieses Skript mit dem Kapitel "Nullter Hauptsatz der Thermodynamik (T)". Darin wird der wichtige Begriff der Temperatur mit Hilfe des nullten Hauptsatzes der Thermodynamik erläutert:

Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Zwei Systeme, die jeweils mit einem dritten System im thermischen Gleichgewicht stehen, stehen auch untereinander im Gleichgewicht.



Der nullte Hauptsatz besagt somit im Wesentlichen, dass man mit einem Thermometer verschiedene Systeme bezüglich ihres thermischen Gleichgewichts eindeutig charakterisieren kann. Er ist die Grundlage für die Definition und Messung der Temperatur, da die Zustandsgrösse, die bei diesen Systemen übereinstimmt, die Temperatur ist.

Wir beschränken uns in diesem Skript meistens auf den einzigen Arbeitsterm $-p dV$. Der erste Hauptsatz lautet dann ...

$$dU = T dS - p dV$$

Bei der Optimierung von thermodynamischen Maschinen wurde festgestellt, dass sich die Arbeit vollständig in Wärme, die Wärme jedoch nicht vollständig in Arbeit umwandeln lässt. Wir werden diesen wesentlichen **Unterschied zwischen Wärme und Arbeit** erläutern.

Bei der Diskussion von thermodynamischen Prozessen ist nicht immer die innere Energie die geeignetste Grösse. Sehr gebräuchlich sind auch die folgenden Grössen ...

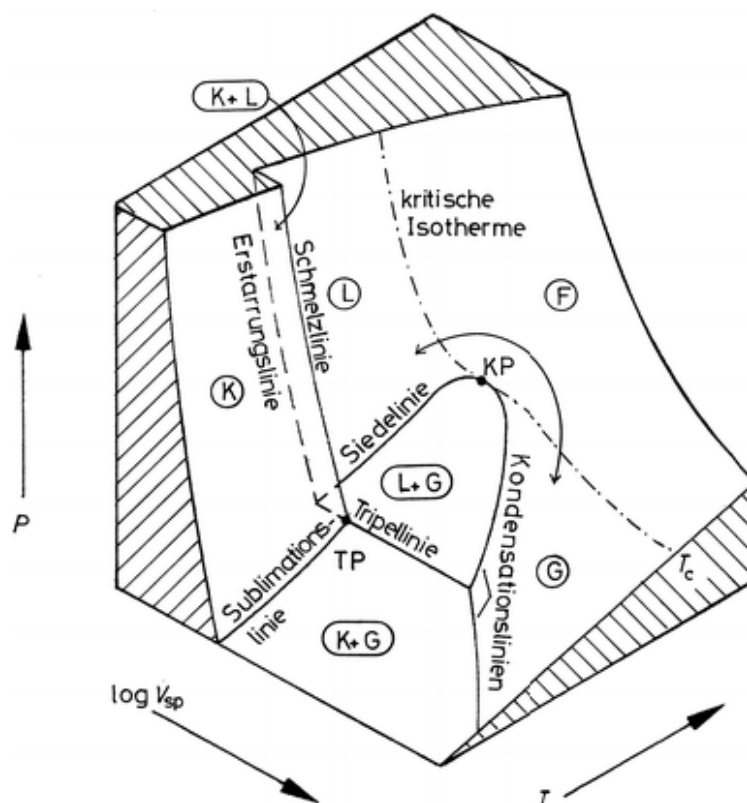
Enthalpie	$H = U + pV$
Freie Energie	$F = U - TS$
Freie Enthalpie	$G = U - TS + pV$

Wir werden in diesem (etwas mathematischeren) Teil die Beziehungen zwischen ihnen genauer unter die Lupe nehmen.

Am Schluss dieses Kapitel werden wir noch verschiedene **Energiequellen** besprechen.

Wärmezufuhr und Phasenübergänge

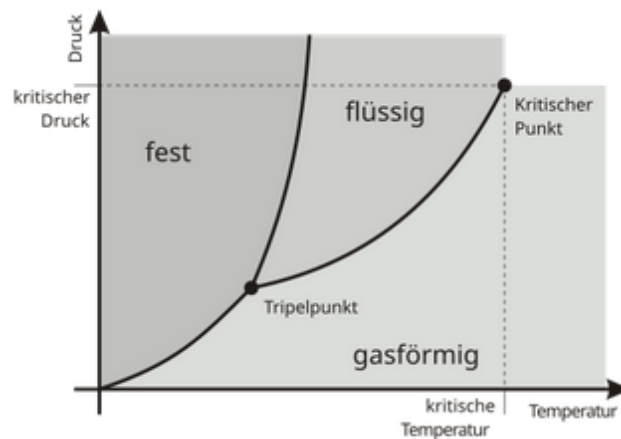
Im Kapitel "Wärmezufuhr und Phasenübergänge" werden wir die Übergänge zwischen Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen näher untersuchen. Sehr anschaulich und umfassend können diese Phasenübergänge mit Hilfe von pVT-Diagrammen untersucht werden, bei dem die Gleichgewichtszustände im pVT-Raum dargestellt werden.



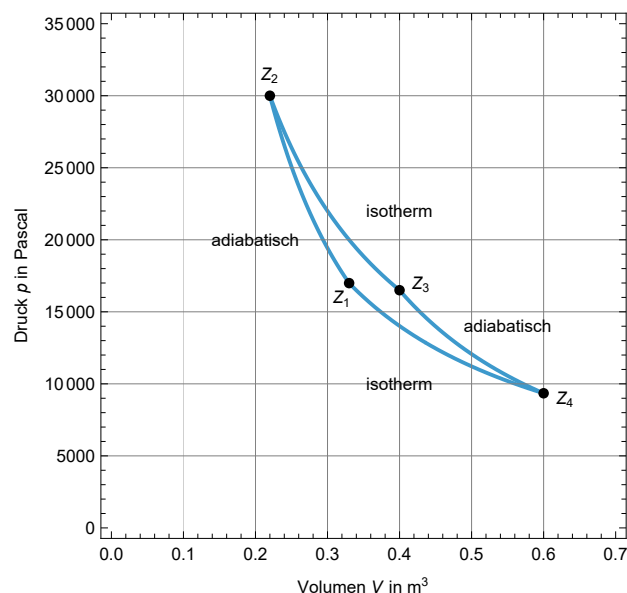
Man sieht, wie die Grössen Druck p , Volumen V und Temperatur T für Gleichgewichtszustände zusammenhängen, den kritischen Punkt, die Tripellinie (die den Tripelpunkt enthält), die Schmelzlinie und vieles mehr.

Projektionen auf die pT-, die pV- oder die TV-Ebene liefern weitere anschauliche Darstellungen.

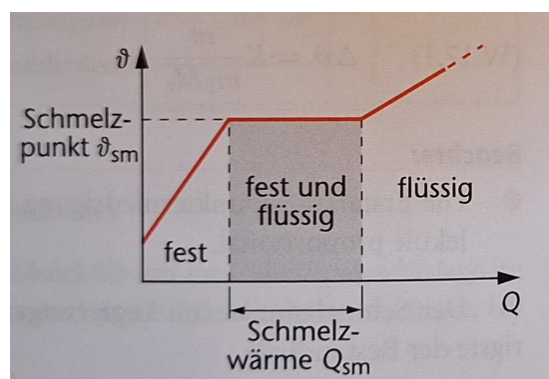
Die Projektion des pVT-Raums auf die pT-Ebene liefert eine anschauliche Darstellung, bei welchen Temperaturen und Drücken die verschiedenen Phasen existieren und bei welchen p/T Kombinationen die Phasenübergänge stattfinden, dass es auch direkte Übergänge zwischen fest und gasförmig gibt, bei der die flüssige Phase übersprungen wird (Sublimation und umgekehrt Resublimation) ...



Die Projektion des pVT-Raums auf die pV-Ebene liefert eine schöne Übersicht von thermodynamischen Prozessen: die geleistete Arbeit, die Isothermen, die Adiabaten ...



Nützlich ist auch ein TQ-Diagramm: Es zeigt anschaulich, was bei einer Wärmezufuhr geschieht und dass die Temperatur beim Phasenübergang konstant ist ...



Wir werden sehen, dass Energie notwendig ist, um einen Phasenübergang (bei konstanter Temperatur) zu bewirken, und dass dazwischen eine lineare Zunahme der Temperatur stattfindet ...

$$Q = c_p m \Delta T \quad \text{bei konstantem Druck}$$

und mit Hilfe der spezifischen Wärmekapazität c_p beschrieben werden kann.

Weitere wichtige Themen sind ...

- das Verdunsten, bei der unterhalb des Siedepunkts Teilchen von der flüssigen Phase in die Gasphase übergehen.,
- gesättigte und ungesättigte Dämpfe,
- die Luftfeuchtigkeit mit den Begriffen relative Feuchte, Taupunkt und Nebel sowie
- die Mischungstemperatur, die sich ergibt, wenn zwei Körper unterschiedlicher Temperatur in Kontakt gebracht werden.

Ideale und Reale Gase

In der Thermodynamik ist für die theoretische Analyse die Modellvorstellung eines idealen Gases (ausdehnungslose Massepunkte mit elastischen Stößen zwischen den Teilchen, aber ohne Anziehungs- oder Abstossungskraft) äusserst wichtig. Sie können durch die thermische Zustandsgleichung beschrieben werden. Je nachdem wie die Stoffmenge angegeben wird, gibt es unterschiedliche Formulierungen ...

$$\frac{pV}{T} = N k_B = n R = m R_i = n M R_i = \text{konstant}$$

Alle diese Konstanten werden erläutert.

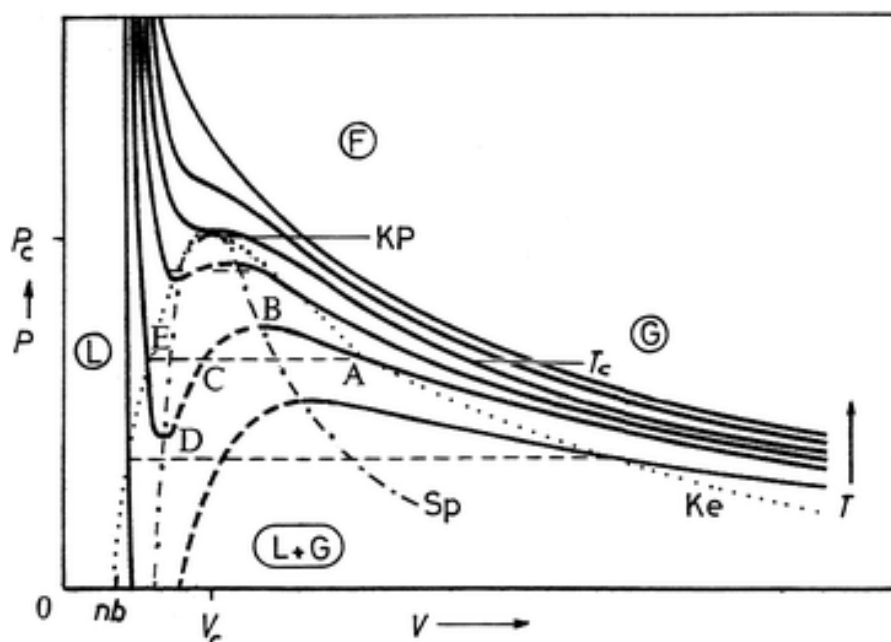
Diese Zustandsgleichung enthält die folgenden (vertrauten) Gasgesetze ...

$T = \text{konstant}$	$\rightarrow$	$pV = \text{konstant}$	Gesetz von Boyle - Mariotte
$V = \text{konstant}$	$\rightarrow$	$\frac{p}{T} = \text{konstant}$	Gesetz von Amontons
$p = \text{konstant}$	$\rightarrow$	$\frac{V}{T} = \text{konstant}$	Gesetz von Gay - Lussac
$p, T = \text{konstant}$	$\rightarrow$	$N = \text{konstant}$	Satz von Avogadro

In der Realität haben wir es mit Gasen zu tun, bei denen auch Kräfte zwischen den einzelnen Molekülen bestehen. Die Zustandsgleichung des idealen Gases muss abgeändert werden. Wir besprechen insbesondere die **van-der-Waals Gleichung**, bei der der Druck (auf Grund der Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen) erhöht und das Volumen (auf Grund der endlichen Ausdehnung der Gasteilchen) verkleinert wird ...

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

Im Gegensatz zum idealen Gas hat das van-der-Waals Gas Phasenübergänge. Im pV-Diagramm können diese genauer untersucht werden.



Wir besprechen verschiedene Möglichkeiten, ein Gas zu verflüssigen. Die am häufigsten verwendete Methode ist die adiabatische Expansion bei konstanter Enthalpie, der **Joule-Thomson Effekt**. Die Temperaturreduktion ergibt sich zu ...

$$\Delta T = \mu_{JT} \Delta p$$

μ_{JT} ist der Joule-Thomson Koeffizient

Wir erwähnen auch das **Lindeverfahren**, bei dem durch die wiederholte Anwendung des Joule-Thomson Effekts sehr tiefe Temperaturen (bis nahe an den absoluten Nullpunkt) erreicht werden und Gase verflüssigt werden können.

Volumen- und Längenänderung (α , γ)

Wenn einem Körper Wärme zugeführt wird, ändert sich neben der Temperatur auch die Länge eines Stabes, die Fläche einer Platte oder das Volumen eines Festkörpers. In der Näherung 1. Ordnung gilt ...

$$\Delta L = \alpha L \Delta T$$

Längenausdehnungskoeffizient α

$$\Delta A = 2 \alpha A_1 \Delta T$$

$$\Delta V = 3 \alpha V_1 \Delta T$$

oder das Volumen einer Flüssigkeit oder eines Gases ...

$$\Delta V = \gamma V \Delta T$$

Volumenausdehnungskoeffizient γ

Es gibt einfache Beziehungen für den Volumenausdehnungskoeffizienten für ein ideales Gas ...

$$\gamma = \frac{1}{T_1}$$

$$\text{mit } \frac{\Delta V}{V_1} = \gamma \Delta T$$

Er ist umgekehrt proportional zur absoluten (Anfangs)temperatur. Das gleiche gilt für den Spannungskoeffizienten des idealen Gases ...

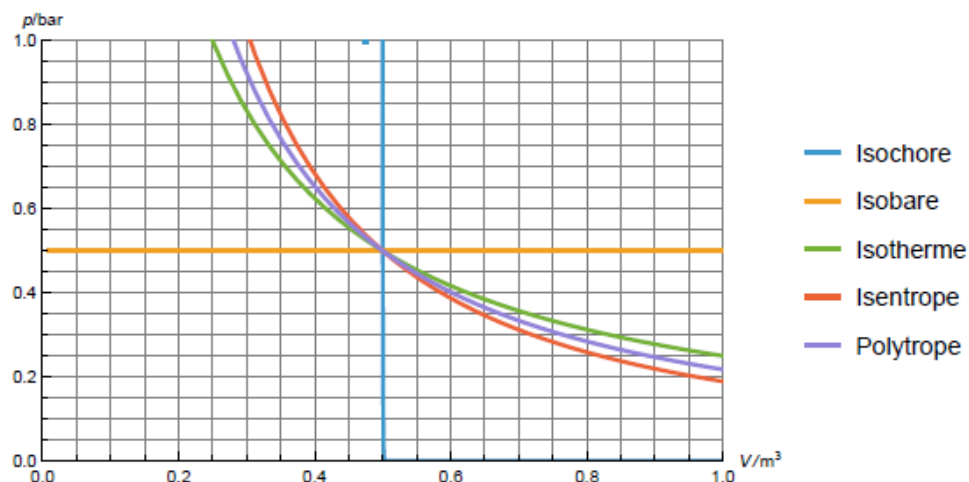
$$\gamma = \frac{1}{T_1}$$

$$\text{für } \frac{\Delta p}{p_1} = \gamma \Delta T$$

Thermodynamische Prozesse

Im Kapitel "Thermodynamische Prozesse" besprechen wir die wichtigsten thermodynamischen Prozesse ...

- | | |
|------------------------------|---|
| ■ Isochore Zustandsänderung | Volumen konstant |
| ■ Isobare Zustandsänderung | Druck konstant |
| ■ Isotherme Zustandsänderung | Temperatur konstant |
| ■ Isentrope Zustandsänderung | Entropie konstant (reversible Adiabaten, keine Wärmezufuhr) |
| ■ Polytrope Zustandsänderung | Verlauf zwischen isentrop und isotherm |



Wir leiten für diese fünf Prozesse die Ausdrücke für die geleistete Arbeit, die übertragene Wärme, die Änderung der inneren Energie und die Änderung der Entropie her.

	isochor	isobar	isotherm	isentrop	polytrop
	$V = \text{konst}$	$p = \text{konst}$	$T = \text{konst}$	$S = \text{konst}$	
	$W = 0$		$\Delta U = 0$	$Q = 0$	
1. Hauptsatz	$\Delta U = Q$	$\Delta U = Q + W$	$Q = -W$	$\Delta U = W$	$\Delta U = Q + W$
pVT - Beziehung	$\frac{p}{T} = \text{konst}$	$\frac{V}{T} = \text{konst}$	$p V = \text{konst}$	$p V^\gamma = \text{konst}$ $T V^{\gamma-1} = \text{konst}$ $T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{konst}$	$p V^n = \text{konst}$
Arbeit W	0	$-p \Delta V$ $-m R_i \Delta T$	$m R_i T \ln\left[\frac{V_1}{V_2}\right]$ $m R_i T \ln\left[\frac{p_2}{p_1}\right]$ $p V \ln\left[\frac{V_1}{V_2}\right]$ $p V \ln\left[\frac{p_2}{p_1}\right]$	$c_V m \Delta T$ $\frac{m R_i}{\gamma - 1} \Delta T$ $\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$	$\frac{m R_i}{n - 1} \Delta T$ $\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{n - 1}$
Wärmeenergie Q	$c_V m \Delta T$	$c_p m \Delta T$	$-W$	0	$c_V m \frac{n - \gamma}{n - 1} \Delta T$
Innere Energie ΔU	$c_V m \Delta T$	$c_V m \Delta T$	0	W	$c_V m \Delta T$
Entropie ΔS	$c_V m \ln\left[\frac{T_2}{T_1}\right]$ $c_V m \ln\left[\frac{p_2}{p_1}\right]$	$c_p m \ln\left[\frac{T_2}{T_1}\right]$ $c_p m \ln\left[\frac{p_2}{p_1}\right]$	$m R_i \ln\left[\frac{V_2}{V_1}\right]$ $m R_i \ln\left[\frac{p_1}{p_2}\right]$	0	$c_V m \frac{\gamma - n}{n - 1} \ln\left[\frac{T_1}{T_2}\right]$

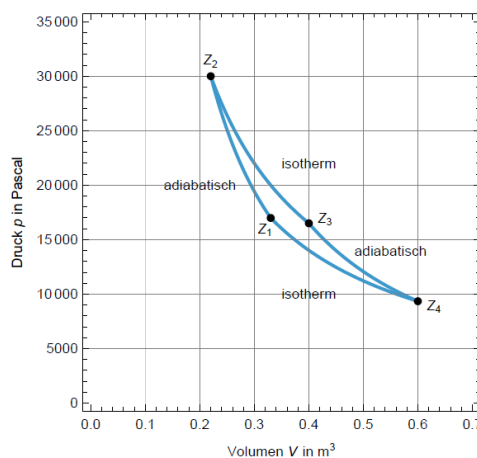
Diese Beziehungen werden für die Analyse der thermodynamischen Maschinen gebraucht.

Thermodynamische Maschinen

Im Kapitel "Thermodynamische Maschinen" untersuchen wir verschiedene zyklisch arbeitende thermodynamische Maschinen ...

Thermodynamische Maschine	isobar	isochor	isotherm	adiabatisch
Carnot	-	-	ja	ja
Kältemaschine/Wärmepumpe	-	-	ja	ja
Otto-Motor	ja	ja	-	-
Diesel-Motor	ja	ja	-	-
Stirling-Motor	-	ja	ja	-
Gasturbinen	ja	-	-	ja
Dampfmaschine	ja	ja	ja	ja

Sehr detailliert gehen wir auf den Carnot Kreisprozess, der aus zwei adiabatischen und zwei isothermen Prozessen zusammengesetzt ist, ein.

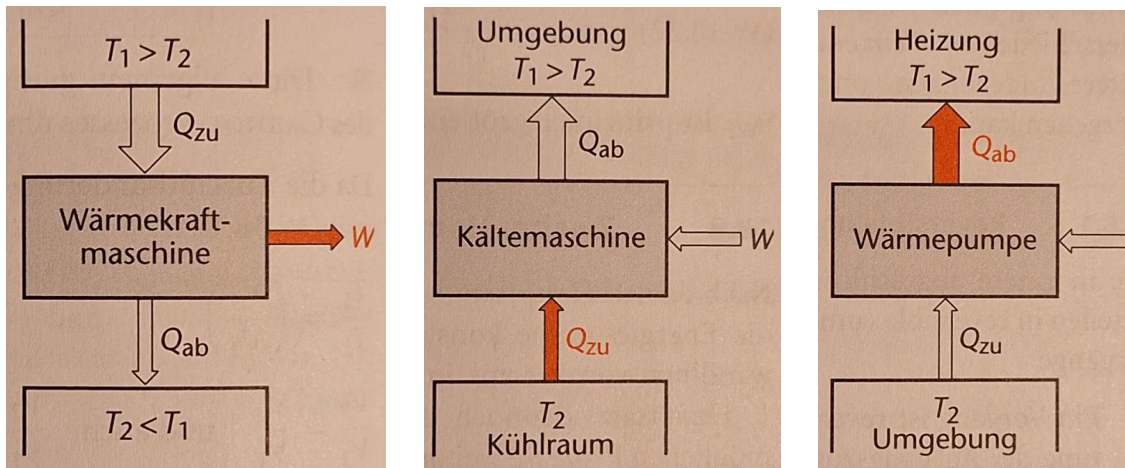


Die Arbeit entspricht der Fläche.

Wir untersuchen den Wirkungsgrad dieser Wärme-Kraft Maschine, die Energie aus dem Reservoir höherer Temperatur bezieht und einen Teil in nutzbare Arbeit umwandelt und den Rest in das Reservoir tieferer Temperatur abgibt. Die Carnot Maschine hat den maximal möglichen Wirkungsgrad. Er beträgt ...

$$\eta = \frac{T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}}} = 1 - \frac{T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}}}$$

Wenn die Carnot Maschine in umgekehrter Reihenfolge betrieben wird, resultiert eine Kraft-Kälte (Kühlschrank) oder eine Kraft-Wärme (Wärmepumpe) Maschine.



Wir werden die Leistungsfaktoren dieser beiden Maschinen berechnen ...

$$\varepsilon_{\text{Kühlschrank}} = \frac{Q_{\text{zugeführt}}}{W} = \frac{T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}} = \frac{1}{T_{\text{hoch}}/T_{\text{tief}} - 1}$$

$$\varepsilon_{\text{Wärmepumpe}} = \frac{-Q_{\text{abgeführt}}}{W} = \frac{T_{\text{hoch}}}{T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}} = \frac{1}{1 - T_{\text{tief}}/T_{\text{hoch}}}$$

Zweiter und Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Auf Grund von Beobachtungen von Carnot, Joule, Watt, Kelvin und anderen hat Rudolf Clausius im Jahre 1850 den Begriff der **Entropie** mit dem Formelzeichen S eingeführt. Es gelang ihm, die Beobachtung, dass sich zwar Arbeit vollständig in Wärme, jedoch Wärme nicht vollständig in Arbeit umwandeln lässt, quantitativ zu erklären. Clausius fand, dass es für eine zyklisch arbeitende Wärme-Kraft Maschine eine den Arbeitsstoff charakterisierende Grösse gibt, deren Differenz zwischen zwei Gleichgewichtszuständen A und B durch die Ungleichung ...

$$S[B] - S[A] \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

gegeben ist, wobei das Gleichheitszeichen für reversible Prozesse gilt. Aus dieser Ungleichung kann auch geschlossen werden, dass in einem abgeschlossenen System die Entropie des Systems nur zunehmen kann.

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

- | | | |
|--------------|---|-------------|
| mathematisch | $S[t_2] \geq S[t_1]$ | $t_2 > t_1$ |
| verbal | <ul style="list-style-type: none"> – Wärme kann nicht von selbst von einem Körper niedriger Temperatur auf einen Körper höherer Temperatur übergehen. – Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts als die Hebung einer Last und die Abkühlung eines Wärmereservoirs bewirkt. | |

Es gibt auch noch andere äquivalente Formulierungen dieses Hauptsatzes.

Die Entropie ist eine Zustandsgrösse, die Wärme(zufuhr) eine Prozessgrösse. Nur für reversible Prozesse ist die Wärme auch eine Zustandsgrösse und wir können schreiben ...

$$dQ = T dS$$

Reversible Prozesse sind solche, die quasistatisch (also sehr langsam, so dass das System immer in der Nähe des Gleichgewichts liegt) und verlustfrei ablaufen.

In der Praxis interessieren meistens nur die Entropieänderungen, die gemäss $\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T}$ berechnet werden. Die absolute Entropie wird durch den dritten Hauptsatz der Thermodynamik festgelegt. Er besagt ...

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

mathematisch $\lim_{T \rightarrow 0} S[T] = 0$ $S[0] = 0$

verbal Die Entropie ist am absoluten Nullpunkt gleich 0.

Wir können die Entropieänderungen bei den verschiedenen Prozessen bei einem idealen Gas berechnen und erhalten ...

- isentrop (adiabatisch) $\Delta S = 0$
- isotherm ($T_1 = T_2$) $\Delta S = m R_i \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right]$
- isochor ($V_1 = V_2$) $\Delta S = c_V m \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \right]$

Kinetische Wärmetheorie

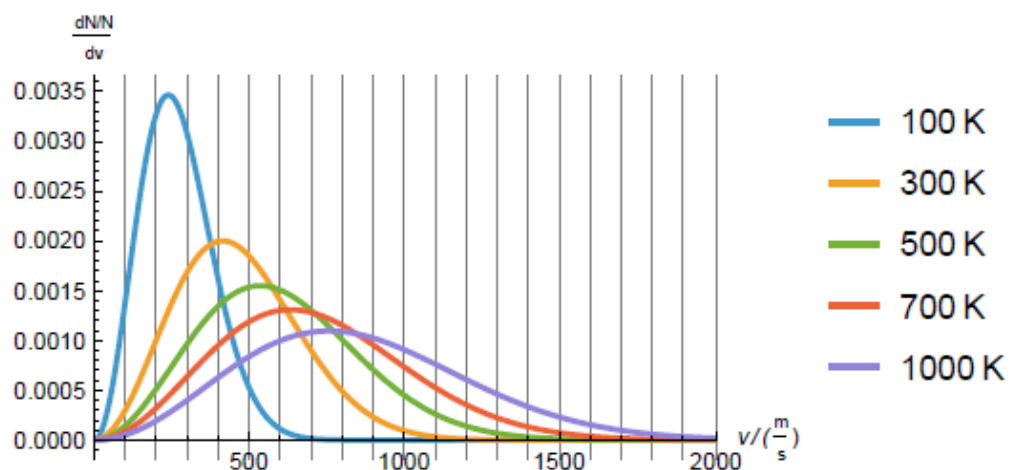
Ein Paradebeispiel für Emergenz bzw. die Erklärung der Makrophysik durch die Mikrophysik ist das Kapitel "Kinetische Wärmetheorie". Aus Eigenschaften von mikroskopischen Teilchen (Atomen, Molekülen, ...) wie Energie, Impuls können die Eigenschaften von makroskopischen Systemen (Gase) wie Druck oder Temperatur hergeleitet werden. Wir erhalten ...

$$p = \frac{m \overline{v^2}}{3V} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} \quad \text{Druck} \leftrightarrow \text{Geschwindigkeit}$$

$$\overline{E_{\text{kin},M}} = \frac{3}{2} k T = \frac{3}{2} m_M R_i T \quad \text{mittlere kinetische Energie} \leftrightarrow \text{Temperatur}$$

Wir untersuchen auch die Geschwindigkeitsverteilung von Gasen und erhalten die Maxwell Geschwindigkeitsverteilung ...

$$\frac{dp[v]}{dv} = \frac{dN/N}{dv} = \left(\frac{1}{2\pi R_i T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{\frac{-v^2}{2R_i T}}$$



Bei höheren Temperaturen nimmt die mittlere Geschwindigkeit zu. Wir können zwischen den drei Geschwindigkeiten unterscheiden ...

$$\hat{v} = \sqrt{2 R_i T} \quad \text{wahrscheinlichste Geschwindigkeit}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} R_i T} \quad \text{mittlere Geschwindigkeit}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3 R_i T} \quad \text{Wurzel aus der mittleren quadrierten Geschwindigkeit}$$

Die Teilchen bewegen sich mit grosser Geschwindigkeit und stossen immer wieder mit anderen Teilchen und der Wand zusammen. Die mittlere Stosszahl ...

$$\bar{z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} \cdot \frac{p}{k_B T}$$

beträgt zirka 10^9 bis 10^{10} Stösse pro Sekunde, und die mittlere freie Weglänge ...

$$\bar{L} = \frac{\bar{v} \cdot t}{\bar{z} \cdot t} = \frac{\bar{v}}{\sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} \cdot \frac{p}{k_B T}} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 \cdot p}$$

beträgt zirka $10^{-7} \text{ m} = 100 \text{ nm}$.

Jeder Freiheitsgrad eines Teilchens enthält die gleiche Energie. Dies ist die Aussage des Gleichverteilungssatzes oder Äquipartitionsprinzips ...

Äquipartitionsprinzip

Die Energie verteilt sich im Gleichgewicht gleichmässig auf alle Freiheitsgrade. Jeder Freiheitsgrad enthält eine Energie von $\frac{1}{2} k_B T$.

Ein ideales Gas enthält drei Freiheitsgrade (Translation in x , y , z Richtung). Moleküle mit mehreren Teilchen können auch Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade enthalten.

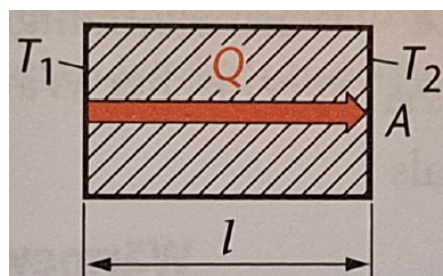
Wärmetransport

Wir unterscheiden drei Arten von Wärmetransport ...

- Konvektion bzw. Wärmeströmung
- Wärmeleitung (mit Wärmeübergang und Wärmedurchgang)
- Wärmestrahlung

Die **Wärmekonvektion** kann sowohl natürlich (Aufwind, Wasser beim Kochen) als auch erzwungen (Haartrockner, Ventilator) sein. Sie führt dazu, dass Volumina mit innerer Energie bewegt werden.

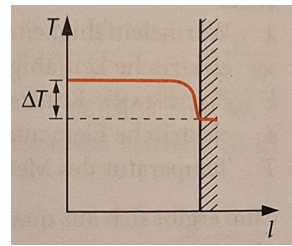
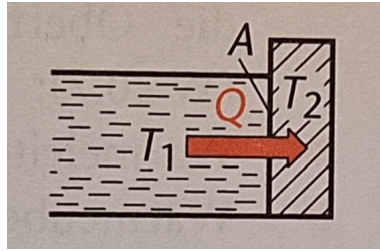
Die **Wärmeleitung** kommt in zwei verschiedenen Situationen vor. Wenn sich zwischen zwei verschiedenen Positionen eines Körpers ein Temperaturunterschied besteht, dann wird Wärme vom Ort höherer Temperatur zum Ort tieferer Temperatur geleitet.



Der Wärmestrom ($\phi = \frac{Q}{t}$, d.h. die pro Zeit transportierte Wärmeenergie) wird durch die **Wärmeleitfähigkeit** λ bestimmt und ist folgendermassen definiert ...

$$\phi = \frac{Q}{t} = \lambda \cdot \frac{\Delta T}{L} A \quad [\lambda] = \frac{\text{W}}{\text{m K}}$$

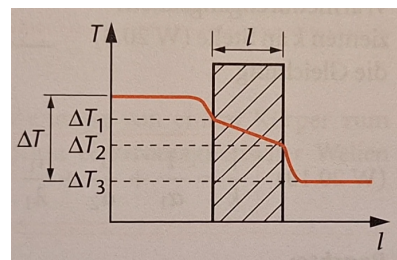
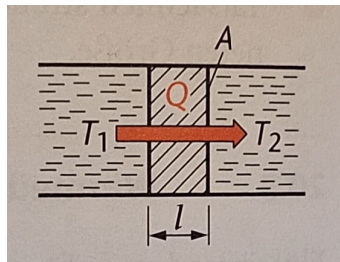
Die zweite Situation besteht beim Wärmeübergang zwischen einem Fluid höherer Temperatur und einem Festkörper ...



Der Wärmestrom wird durch den **Wärmeübergangskoeffizient** α bestimmt und ergibt sich zu ...

$$\phi = \frac{Q}{t} = \alpha A \Delta T \quad [\alpha] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

Wir können diese beiden Situationen auch kombinieren ...



und erhalten den **Wärmedurchgangskoeffizienten** k zu ...

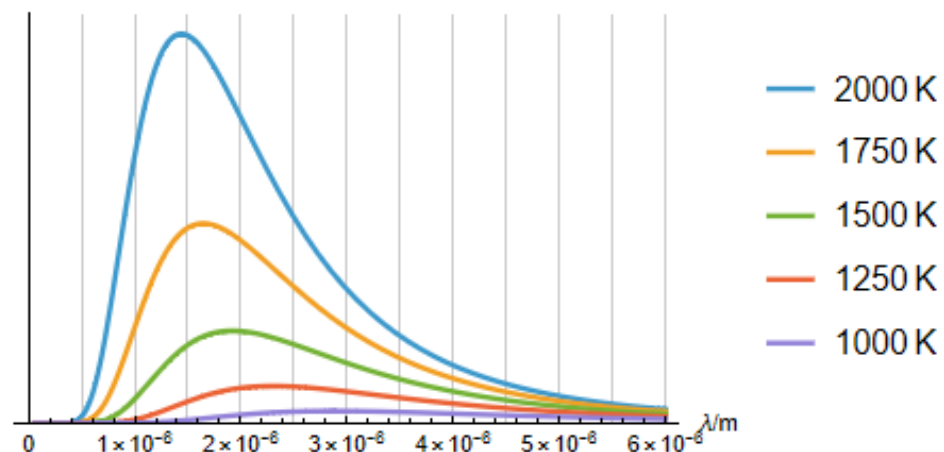
$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{l}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \quad [k] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

$$\phi = \frac{Q}{t} = k \Delta T A$$

Die dritte Möglichkeit der Wärmeübertragung ist die **Wärmestrahlung**. Jeder Körper, dessen Temperatur von 0 K verschieden ist, emittiert Strahlung aller Wellenlängen und wellenlängenabhängiger Leistung. Man bezeichnet diese Strahlung deshalb als Temperatur- oder Wärmestrahlung. Bei gegebener Temperatur und Wellenlänge strahlt der schwarze Körper am stärksten. Für ihn gilt das **Planck'sche Strahlungsgesetz**,

$$dP[\lambda, T] = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} * \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k T}} - 1} dA d\lambda$$

$\propto$ Leistung



Die abgestrahlte Leistung über alle Wellenlängen ist gegeben durch das **Stefan-Boltzmann Gesetz**.

$$P[T] = \sigma T^4 A$$

Und die maximale Leistung ist bei der Wellenlänge λ_{max} , die gemäss dem **Wien'schen Verschiebungsgesetz** wie folgt gegeben ist ...

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{b}{T} \quad b \approx 2.898 * 10^{-3} \text{ m K}$$

Der Strahlungsfluss $\phi_e[\lambda, T]$ eines realen Körpers ist geringer als der Strahlungsfluss eines schwarzen Körpers $\phi_{SK}[\lambda, T]$ gemäss dem **Emissionsgrad** $\varepsilon[\lambda, T]$...

$$\phi_e[\lambda, T] = \varepsilon[\lambda, T] * \phi_{SK}[\lambda, T]$$

Die insgesamt über alle Wellenlängen abgestrahlte Energie ist gegeben durch die **Emissivität** $\varepsilon[T]$...

$$\phi_e[T] = \varepsilon[T] * \phi_{SK}[T]$$

Das Stefan-Boltzmann Gesetz lautet für reale Körper ...

$$P = \varepsilon[T] \sigma T^4 A$$

Mit Hilfe dieser Gesetze können wir aus der Solarkonstanten die Oberflächentemperatur der Sonne ...

$$T = \left(\frac{\text{Solarkonstante}}{\sigma} \left(\frac{d_{ES}}{R} \right)^2 \right)^{1/4} = 5769 \text{ K}$$

sowie die Oberflächentemperatur der Erde (ohne Atmosphäre) berechnen ...

$$T_{\text{Erde}} = \left(\frac{0.7 * \text{Solarkonstante} * \pi R_{\text{Erde}}^2}{\sigma 4 \pi R_{\text{Erde}}^2} \right)^{1/4} \approx 256 \text{ K} = -18 \text{ °C}$$

Ohne die dämpfende Wirkung der Atmosphäre wäre die Erde extrem kalt und vollständig mit Eis bedeckt.

Nullter Hauptsatz der Thermodynamik (T)

Was ist die Temperatur?

Wir alle haben eine Vorstellung, was die Temperatur ist, und kennen die Bedeutung von warm oder kalt. Aber wie in der Akustik oder Optik gilt auch hier: unsere Sinne können uns täuschen.

- Wenn wir zunächst die linke Hand in heisses Wasser und die rechte Hand in kaltes Wasser halten, und dann gleichzeitig beide Hände in laues Wasser, dann empfinden wir die Temperaturen als unterschiedlich.
- Wenn wir ein kaltes Holz- und ein Metallstück gleicher Temperatur anfassen, dann empfinden wir das Metallstück als kälter.
- Wenn im Winter der Wind weht, empfinden wir die gleiche Temperatur als kühler im Vergleich zu Windstille.

Mit anderen Worten: die Haut des Menschen ist ein schlechter Temperaturmesser: Die Haut misst eher den Wärmetransport.

Nullter Hauptsatz

Obwohl der physikalische Begriff Temperatur schon lange in Gebrauch war und auch in vielen Formeln der Thermodynamik vorkam, wurde er erst im Jahre 1931 von Ralph H. Fowler (1889 - 1944, [Link](#)) mit der Formulierung des "Nullten Hauptsatzes" auf eine eindeutige Grundlage gestellt.

Die Bezeichnung bzw. Nummerierung mit nulltem Hauptsatz ist ungewohnt, hat aber historische Gründe. Der erste Hauptsatz und der zweite Hauptsatz wurden schon früher eingeführt. Erst viel später erkannte man, dass die wichtige physikalische Grösse "Temperatur" ungenügend spezifiziert war. Und da die "Temperatur" Grundlage der Hauptsätze 1 bis 3 ist, wurde der Begriff "Nullter Hauptsatz" gewählt, um ihn vor die anderen Hauptsätze zu stellen.

Die Thermodynamik hat auch eine interessante Geschichte, und viele Wissenschaftler haben zu ihrer Entwicklung beigetragen. Die wesentlichen Meilensteine in der Formulierung der Hauptsätze der Thermodynamik fanden zu diesen Zeitpunkten statt ...

- Erster Hauptsatz der Thermodynamik
 - 1824 Sadi Carnot (1796 - 1832, [Link](#))
 - 1842 Julius Robert Mayer (1867 - 1878, [Link](#))
 - 1850 Rudolf Clausius (1822 - 1888, [Link](#))
- Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik
 - 1865 Rudolf Clausius
 - 1877 Ludwig Boltzmann (1844 - 1906, [Link](#))
- Dritter Hauptsatz der Thermodynamik ([Link](#))
 - 1905 Walther Nernst (1864 - 1941, [Link](#))
- Nullter Hauptsatz
 - 1931 Ralph H. Fowler (1889 - 1944, [Link](#))

Der nullte Hauptsatz kam also lange nach den andern. Der **Nullte Hauptsatz der Thermodynamik** (Link, Link) besagt ...

Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Zwei Systeme, die jeweils mit einem dritten System im thermischen Gleichgewicht stehen, stehen auch untereinander im Gleichgewicht.

Zwei Systeme, die durch eine für Wärme durchlässige Wand verbunden sind, sind im **thermischen Gleichgewicht**, wenn keine thermische Energie zwischen ihnen fließt. Ein System ist im thermischen Gleichgewicht mit sich selbst, wenn die Temperatur räumlich gleichmässig und zeitlich konstant ist.

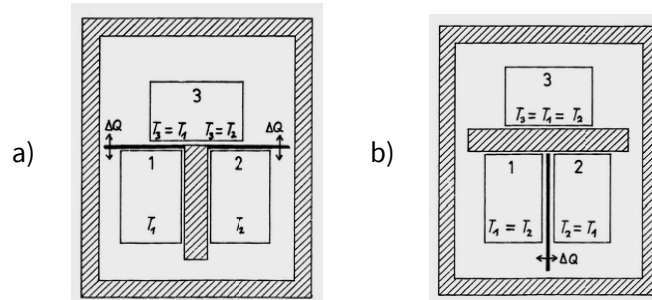


Abbildung Illustration des nullten Hauptsatzes. Schwarze Balken stellen wärmedurchlässige Wände und schraffierte Balken stellen wärmeundurchlässige Wände dar.

a) 1 und 3 wie auch 2 und 3 stehen im thermischen Gleichgewicht.

DARAUS FOLGT

b) 1 und 2 stehen auch im thermischen Gleichgewicht.

Der nullte Hauptsatz hört sich trivial an, ist er aber nicht. Es könnte ja sein, dass beim thermischen Kontakt untereinander die Systeme 1 und 2 noch eine andere energetische Wechselwirkung besitzen, die vorher durch die wärmeundurchlässige Trennwand unterbunden war, und dass sich ihre Temperatur durch diese andere Wechselwirkung verändert. Die Erfahrung sagt uns jedoch, dass so etwas nicht vorkommt (Stierstadt).

Der nullte Hauptsatz besagt somit, dass man mit einem Thermometer verschiedene Systeme bezüglich ihres thermischen Gleichgewichts eindeutig charakterisieren kann. Er ist die Grundlage für die Definition und Messung der Temperatur: die Zustandsgrösse, die bei diesen Systemen übereinstimmt, ist die Temperatur.

- Wenn zwei Körper die gleiche Temperatur wie ein drittes (Thermometer) haben, dann haben sie auch untereinander die gleiche Temperatur und können als temperaturmässig „eins“ betrachtet werden.
- Durch die Anwendung des nullten Hauptsatzes kann die Temperatur eines unbekannten Systems bestimmt werden, indem man es mit einem kalibrierten Thermometer in Kontakt bringt.

Temperaturskalen

Einleitung

Um die Mitte des 17. Jahrhunderts erkannte man, dass die Anzeige der damals verwendeten Gas- und Flüssigkeitsthermometer sich durch eine Gleichung der Form ...

$$T = aX + b$$

darstellen lässt. Dabei ist T die Temperatur, X eine an der Skala des Thermometers abzulesende Strecke und a sowie b sind Konstanten, die durch Eichung zu ermitteln sind. Zur Bestimmung dieser beiden Konstanten braucht man zwei Fixpunkte.

Die bekannten und gebräuchlichen Temperaturskalen haben die folgenden Fixpunkte ...

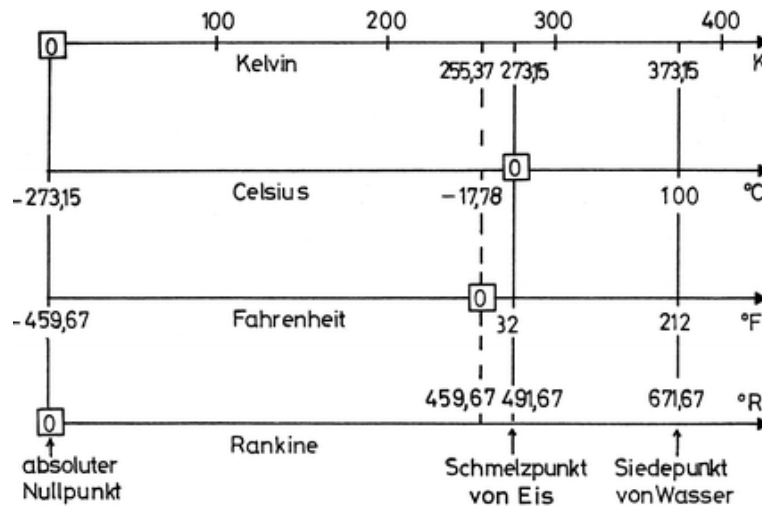


Abbildung Fixpunkte der verschiedenen Temperaturskalen (Stierstadt)

- Kelvin (K) absoluter Nullpunkt (0 K) und Schmelzpunkt von Eis (273.15 K)
Die **Kelvin Temperaturskala** wurde im Jahre 1848 von Lord Kelvin (1824 - 1907, Link, Link) vorgeschlagen.
- Celsius (°C) Schmelzpunkt von Eis (0 °C) und Siedepunkt von Wasser (100 °C)
- Rankin (°R) absoluter Nullpunkt (0 °R) und Schmelzpunkt von Eis (491.67 °R)
Die **Rankine Temperaturskala** wurde im Jahre 1859 von William Rankine (1820 - 1872, Link, Link) vorgeschlagen.
- Fahrenheit (°F) Schmelzpunkt von Eis (32 °F) und Siedepunkt von Wasser (212 °F)
- Réaumur (°Ré) Schmelzpunkt von Eis (0 °Ré) und Siedepunkt von Wasser (80 °Ré)

Bemerkung

- Das **Kelvin** ist die **SI-Einheit** der Temperatur (Formelzeichen T) und seit 2019 durch die Boltzmann-Konstante k_B definiert.
 - Definition: Ein Kelvin entspricht einer Änderung der thermodynamischen Temperatur, die mit einer Änderung der thermischen Energie von exakt $1.380649 \cdot 10^{-23}$ J einhergeht.
 - Der Nullpunkt der Kelvinskala (0 K) entspricht der kleinstmöglichen Temperatur.
 - Man sagt Kelvin und nicht Grad Kelvin (im Gegensatz zu Grad Celsius, Grad Fahrenheit ...).
- Der **Schmelzpunkt** von Eis (bei Normdruck) entspricht $0\text{ °C} = 273.15\text{ K} = 32\text{ °F} = 491.67\text{ °R}$
- Der **Siedepunkt** von Wasser (bei Normdruck) entspricht $100\text{ °C} = 373.15\text{ K} = 212\text{ °F} = 671.67\text{ °R}$
- Der Nullpunkt der Fahrenheit Skala entspricht $0\text{ °F} = -17.78\text{ °C} = 255.37\text{ K} = 459.67\text{ °R}$
- Die Kelvin- und die **Rankine**-Temperaturskalen sind **absolute Temperaturskalen**. Sie starten beim absoluten Nullpunkt mit 0 K bzw. 0 °R.
- Temperaturdifferenzen haben in der Kelvin und Celsius-Skala den gleichen Zahlenwert.
- Temperaturdifferenzen haben in der Rankine und Fahrenheit-Skala den gleichen Zahlenwert.
- Fahrenheit verwendete ursprünglich als Nullpunkt seiner Skala (0 °F) die tiefste Temperatur, die er mit einer Mischung aus Eis, Wasser und Salmiak (= Ammoniumchlorid) oder Seesalz (Kältemischung) erzeugen konnte: $-17,8\text{ °C}$. Heute hat sie die gleichen Fixpunkte wie die Celsius Skala (aber andere Zahlenwerte).

- Vom Schmelzpunkt von Eis bis zum Siedepunkt von Wasser sind bei der Celsius-Skala 100 °C und bei der Fahrenheit-Skala 180 °F. Eine Temperaturdifferenz von **1 °C** entspricht somit einer Differenz von $\frac{9}{5}$ °F.
- Die Fahrenheit und Rankine-Skala sind v.a. in Nordamerika in Gebrauch.
- Die Réaumur-Skala wurde im Jahr 1730 von René-Antoine Ferchault de Réaumur (1683 - 1757, Link) eingeführt. Sie ist veraltet.

Die Umrechnung (für die Zahlenwerte) erfolgt gemäss den folgenden Formeln ...

	t_K	t_C	t_R	t_F
$t_K =$	---	$t_C + 273.15$	$\frac{5}{9} t_R$	$\frac{5}{9} (t_F + 459.67)$
$t_C =$	$t_K - 273.15$	---	$\frac{5}{9} (t_R - 491.67)$	$\frac{5}{9} (t_F - 32)$
$t_R =$	$\frac{9}{5} t_K$	$\frac{9}{5} t_C + 491.67$	---	$t_F + 459.67$
$t_F =$	$\frac{9}{5} t_K - 459.67$	$\frac{9}{5} t_C + 32$	$t_R - 459.67$	---

Tabelle Umrechnung zwischen Kelvin, Celsius, Rankine und Fahrenheit

Viele Eigenschaften von Gasen werden für Normbedingungen angegeben, d.h. für ...

$$T_0 = 0^\circ\text{C} = 273.15\text{ K}$$

Normtemperatur

$$p_0 = 1013.25\text{ hPa} = 101\,325\text{ Pa}$$

Normdruck

Man verwendet üblicherweise die folgenden Formelzeichen ...

t, ϑ Celsius-temperatur, $[t] = ^\circ\text{C}$

T Kelvintemperatur, $[T] = \text{K}$ es gilt: $\{T_0\} = \{T\} - \{t\}$,

In den meisten Formeln der Thermodynamik ist die absolute Temperatur zu verwenden.

Um Verwechslungen mit der physikalischen Grösse Zeit zu vermeiden, sollte für die Celsius-Temperatur das Formelzeichen ϑ verwendet werden.

Thermometer

Die menschliche Haut ist kein zuverlässiger Temperatursensor. Deren Sensoren messen eher die Wärmeströmung.

Zuverlässiger sind **Thermometer**. Sie beruhen darauf, dass physikalische Eigenschaften von Körpern temperaturabhängig sind. Sie zeigen jedoch immer ihre Eigentemperatur an. Erst nach einer gewissen Zeit stimmt diese Eigentemperatur mit der (zu messenden) Umgebungstemperatur überein. Thermometer besitzen also eine gewisse Trägheit. Bei sehr kleinen Proben können sie auch die Temperatur der zu messenden Probe verändern.

Flüssigkeitsthermometer

Das Flüssigkeitsthermometer benutzt die Tatsache, dass sich das Volumen einer Flüssigkeit bzw. die Länge einer Flüssigkeitssäule mit der Temperatur verändert. Die Grösse dieser Änderung ist durch den Volumenausdehnungskoeffizienten gegeben.

Bemerkungen

- Der Messbereich ist begrenzt durch den Erstarrungs- und den Siedepunkt der Flüssigkeit.
- Messfehler können entstehen, wenn nicht die ganze Flüssigkeitssäule der gleichen Temperatur ausgesetzt ist.

Metallthermometer

Das Metallthermometer besteht aus einem Bimetallstreifen, d.h. aus zwei miteinander verschweissten oder vernieteten Streifen unterschiedlichen Metalls. Infolge der ungleichen Ausdehnung der beiden Metalle beim Erwärmen, krümmt sich dieser Bimetallstreifen. Längere Streifen werden zu einer Spirale verbogen.

Widerstandsthermometer

Das Widerstandsthermometer benutzt die Tatsache, dass sich der elektrische Widerstand von Metallen und Halbleitern mit der Temperatur ändert.

Bemerkungen

- Der von der Temperatur abhängige elektrische Widerstand führt in einem Stromkreis zu einem unterschiedlichen Strom, der gemessen werden kann.
- Dieses Thermometer hat den Vorteil, dass zwischen der Messstelle und dem Messgerät ein grösserer Abstand möglich ist. Dieser Abstand wird durch ein elektrisches Kabel überbrückt.
- Als Widerstand wird meist ein dünner, ausgeglühter Platindraht verwendet.

Thermoelemente

An der Kontaktstelle von verschiedenen Metallen entsteht eine temperaturabhängige Spannung (Seebeck-Effekt). Eine Spannungsmessung ermöglicht die Temperaturbestimmung.

Strahlungspyrometer

Je grösser die Temperatur eines schwarzen Körpers ist, desto grösser ist die abgestrahlte Leistung ...

$$P = \sigma T^4 A \quad \text{Stefan-Boltzmann Gesetz}$$

Bemerkungen

- Dies ist eine berührungslose Messung.
- Temperaturen können zwischen -50 °C und 3000 °C gemessen werden.

Erster Hauptsatz der Thermodynamik (U , Q , W)

Erster Hauptsatz

Bei der Untersuchung von verschiedenen Konfigurationen wird grundsätzlich zwischen den folgenden Systemen unterschieden (ob Teilchen ausgetauscht, Arbeit geleistet oder Wärme zu- oder abgeführt werden kann) ...

Type of system	Mass flow	Work	Heat
Open	✓	✓	✓
Closed	✗	✓	✓
Thermally isolated	✗	✓	✗
Mechanically isolated	✗	✗	✓
Isolated	✗	✗	✗

Abbildung Übersicht über die möglichen Systeme (Link)

Der Zustand eines Gases ist durch die drei Zustandsgrößen Druck, Volumen und Temperatur bestimmt. Bei thermodynamischen Prozessen ändern sich zwei oder alle drei dieser Zustandsgrößen. Bei diesen Prozessen sind der erste Hauptsatz der Thermodynamik und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik einzuhalten.

Wir untersuchen in diesem Kapitel den ersten Hauptsatz. Er wurde um 1860 von Rudolf Clausius formuliert und lautet bei infinitesimal kleinen Änderungen ...

$$dU = \delta Q + \delta W$$

mit	dU	infinitesimale Änderung der inneren Energie U
		Anhang E erklärt die Bedeutung der Differentiale.
	δQ	zu-/abgeführte Wärme (positiv/negativ)
	δW	am/vom System geleistete Arbeit (positiv/negativ)

Bei grösseren Änderungen wird der Hauptsatz häufig so geschrieben ...

$$\Delta U = Q + W$$

mit	ΔU	endliche Änderung der inneren Energie U
	Q	zu- oder abgeführte Wärme
	W	am oder vom System geleistete Arbeit

Man muss beachten ...

- Die innere Energie ist eine **Zustandsvariable**. ΔU , die Änderung von U_1 zu U_2 , ist vom Weg unabhängig.
- Die zugeführte Wärme Q und die geleistete Arbeit W sind **Prozessvariablen**. Sie sind vom Weg abhängig.
- Deshalb die unterschiedliche Schreibweise bei infinitesimalen Änderungen: dU , δQ und δW .
- Nur wenn $\delta Q = 0$ ist, dann ist δW ein Differential: wir können dann dW schreiben.
- Nur wenn $\delta W = 0$ ist, dann ist δQ ein Differential: wir können dann dU schreiben.
- Für reversible Prozesse können wir $dU = dQ + dW$ schreiben.

Es gibt noch viele weitere Schreibweisen. Ausserdem war früher die vom System geleistete Arbeit W positiv. Dies alles sollte uns jedoch nicht verwirren.

Wir untersuchen nun die einzelnen Bestandteile des ersten Hauptsatzes etwas genauer.

Was ist die innere Energie?

Die innere Energie U (Link) ist die gesamte für thermodynamische Umwandlungsprozesse zur Verfügung stehende Energie eines physikalischen Systems, das sich in Ruhe und im Gleichgewicht befindet.

Wichtige Energien sind ...

- Thermische Translationsenergie $\frac{1}{2} m v_i^2$ der ungeordneten Bewegung der Teilchen. Diese Bewegung hat drei Freiheitsgrade (Bewegung in x , y , z Richtung). Dies ist die einzige innere Energie des idealen Gases. Die Translationsenergie des Schwerpunkts bleibt unberücksichtigt.
- Bei mehratomigen idealen Gasen kommt auch noch die Rotationsenergie (2 Freiheitsgrade bei 2-atomigen und 3 Freiheitsgrade bei 3-atomigen Molekülen) dazu.
- Bei Festkörpern kommt noch die Schwingungsenergie der Moleküle (6 Freiheitsgrade) dazu.
- Bei mehratomigen realen Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern kommt die potentielle Energie zwischen den Teilchen (anziehende und abstossende Kräfte) dazu.
- Bei chemischen Reaktionen kommt noch die Bindungsenergie dazu.
- Bei Berücksichtigung von Kernreaktionen kommt noch die Bindungsenergie der Kerne dazu.
- Bei Berücksichtigung von Teilchenerzeugung und -vernichtung kommt auch noch die Ruheenergie der Teilchen ($m c^2$) dazu.

Bei Berechnungen werden für U meist nur jene der aufgeführten Energien berücksichtigt, die sich bei der Umwandlung verändern.

Was ist die Wärme?

Der Begriff "Wärme" hat im Alltag und in der Physik eine unterschiedliche Bedeutung ...

- Im Alltag werden die Begriffe "Wärme", "Kälte" und "Temperatur" oft gar nicht unterschieden. Der Begriff "Wärme" wird eher als eine Eigenschaft eines Körpers gesehen.
- Für den Physiker ist die Wärme eine Energie, aber nur während sie von einem Körper zu einem anderen transportiert wird (Prozessvariable). Vorher und nachher gibt es die Energieform Wärme nicht.
- Und die Temperatur ist eine Eigenschaft der Verteilung der Energie auf die Bestandteile eines Körpers (Äquipartitionsprinzip).

Was ist Wärme? Über diese Frage haben Naturwissenschaftler schon sehr lange nachgedacht. Bis zum Ende des 18. Jahrhunderts hielt man Wärme für einen Stoff (caloricum), von dem man aber nicht wusste, aus was er besteht, ob er Masse besitzt, ob er unveränderlich ist oder nicht. Auch Sadi Carnot (1796–1832) vertrat diese Auffassung. Dass Wärme aber kein Stoff ist, wurde 1798 von Benjamin Thompson (Graf Rumford, 1753–1814) gezeigt. Er erkannte in der Wärme eine Art von Bewegung der kleinsten Bestandteile eines Körpers. Im Jahr 1842 postulierte Julius Mayer (1814–1878), dass die gesamte Energie eines abgeschlossenen Systems unveränderlich („erhalten“) ist und dass die Wärme ein Teil dieser Energie sein muss. Um 1860 formulierte Rudolf Clausius dann den sogenannten ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Unklar war jedoch, warum sich Arbeit vollständig in Wärme umwandeln lässt, umgekehrt jedoch nicht. Die Lösung lieferte dann der zweite Hauptsatz der Thermodynamik.

Was ist die Arbeit?

Wir haben den Begriff der Arbeit (Energiedifferenz) bereits früher kennengelernt.

$$W = F s$$

Arbeit ist Kraft mal Weg

Es gibt jedoch viele weitere Möglichkeiten, Arbeit zu leisten. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die möglichen Systeme bzw. Arbeitsterme ...

Extensive Grösse	Intensive Grösse	Arbeit
Volumen V	Druck p	$V p$
Anzahl Teilchen N	chemisches Potenzial ξ	$N \xi$
Masse m	Gravitationspotenzial ϕ_G	$m \phi_G$
elektrische Ladung q	elektrisches Potenzial ϕ_E	$q \phi_E$
elektrisches Moment M_e	elektrische Feldstärke E	$M_e E$
magnetisches Moment M_m	Magnetfeld B	$M_m B$
Länge L	mechanische Kraft F	$L F$
Oberfläche A	Grenzflächenspannung γ_g	$A \gamma_g$

Tabelle Extensive und intensive Grössenarten von **Arbeit**

Wir unterscheiden in obiger Tabelle zwischen extensiven und intensiven Grössen ...

- **Extensive Grössen** sind solche, deren Zahlenwert proportional zur Menge der in einem Körper vorhandenen Teilchen ist.
- **Intensive Grössen** sind solche, deren Zahlenwert von der Stoffmenge unabhängig ist.

Die Arbeit (bzw. Energieänderung) lässt sich immer als Produkt einer extensiven Grösse und einer intensiven Grösse schreiben. Den erweiterten ersten Hauptsatz könnten wir somit folgendermassen schreiben (wenn wir die intensiven Grössen als abhängige und die extensiven Grössen als unabhängige Grössen betrachten) ...

$$dU = T dS - p dV + \xi dN - \phi_G d m + \phi_E d q + E dM_e + B dM_m + F dL + \gamma_g dA \pm \dots$$

Bemerkung

- $T dS$ ist der **Wärmeterm**.
- Alle weiteren Terme auf der rechten Seite der Gleichung sind **Arbeitsterme**.
- Die Punkte am Schluss der Gleichung sollen andeuten, dass weitere Terme wie kinetische Energie des Schwerpunkts, die Energie der Van-der-Waals-Wechselwirkung, Mehrkörperkräfte usw. je nach Anwendung auch noch gebraucht werden.

Wir werden uns in diesem Skript aber vor allem auf den folgenden Ausdruck beschränken ...

$$dU = T dS - p dV$$

Auf die Entropie S werden wir im weiter hinten noch eingehen.

Unterschied zwischen Wärme und Arbeit

Die im ersten Hauptsatz auf der rechten Seite vorkommenden Größen Wärme und Arbeit ...

- sind Prozessgrößen (nicht Zustandsgrößen), die nur eine Bedeutung während des Prozesses haben,
- vermögen einem System Energie zuzuführen oder von ihm abzuführen und
- sind Energien mit der SI-Einheit Joule.
- Es gibt nur einen Wärmeterm, es kann jedoch sehr viele Arbeitsterme geben.

Vor der Mitte des 19. Jahrhunderts hielt man die Wärme für einen Stoff (caloricum), die Arbeit aber nicht. Bei der Formulierung des ersten Hauptsatzes durch Clausius blieb dieser Unterschied noch erhalten, ohne dass man wusste, worin er eigentlich besteht. Es war lediglich bekannt, dass durch periodisch arbeitende Maschinen Arbeit zwar vollständig in Wärmeenergie umgewandelt werden konnte. Wärme liess sich dagegen mit solchen Maschinen nicht vollständig in Arbeit verwandeln; ein Teil der Wärme ging dabei immer „verloren“. Er wurde zur Erwärmung der Umgebung „verbraucht“.

Was ist aus heutiger Sicht die Ursache dieses prinzipiellen Unterschieds zwischen Wärme und Arbeit?

Wenn wir die Ausdrücke für die Wärme und Arbeit (bei reversiblen Prozessen) vergleichen (siehe das Kapitel zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik) ...

$$\begin{aligned} dQ &\stackrel{\text{Boltzmann}}{=} k T d[\ln[\Omega]] \stackrel{\text{Clausius}}{=} T dS \\ dW &\stackrel{\text{Boltzmann}}{=} -k T \left(\frac{\partial \ln[\Omega]}{\partial V} \right)_U dV \stackrel{\text{Clausius}}{=} -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV \end{aligned} \quad \text{analog für andere Arbeitsterme}$$

so hilft uns dies nicht unbedingt weiter.

Hilfreicher ist es, wenn wir die Wirkung der Wärmezufuhr und der geleisteten Arbeit genauer untersuchen und das Energieniveauschema betrachten. Zunächst für ein diskretes System (siehe Stierstadt).

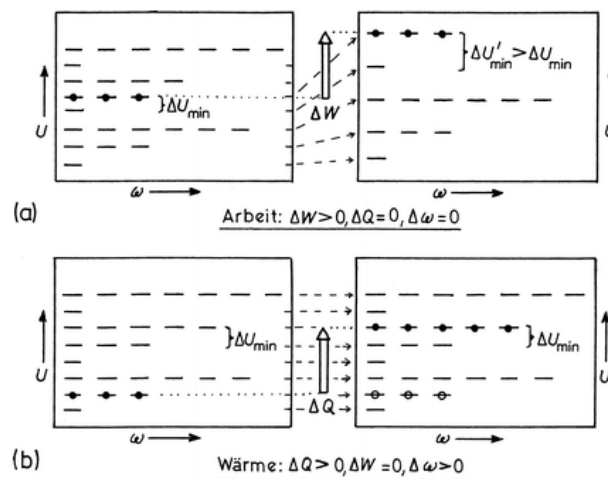


Abbildung Unterschied zwischen Arbeitsleistung (a) und Wärmeübertrag (b)
Schwarze Kreise sind die belegten Zustände.
Weisse Kreise sind die beim Wärmeübertrag freigewordenen Zustände.

Wir stellen fest ...

- Wenn Arbeit W geleistet wird, ...
 - dann wandern die Energieniveaus nach oben.
 - Die Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus nehmen zu.
 - Bei quasistatischer Änderung bleibt das System immer nahe beim Gleichgewichtszustand und wandert mit diesem entlang der Energieskala nach oben.
 - Die Zahl Ω der dem System zugänglichen Zustände bleibt konstant.
- Wenn Wärme Q zugeführt wird ...
 - dann bleibt die Lage der Energieniveaus unverändert.
 - Die Abstände zwischen den Energieniveaus ändern sich nicht.
 - Wenn die Energie des Systems um Q erhöht wird, dann geht das System in einen höherenergetischen Zustand über.
 - Dabei erhöht sich die Anzahl Ω der dem System zugänglichen Zustände.

Das gleiche können wir auch bei einem kontinuierlichen System darstellen.

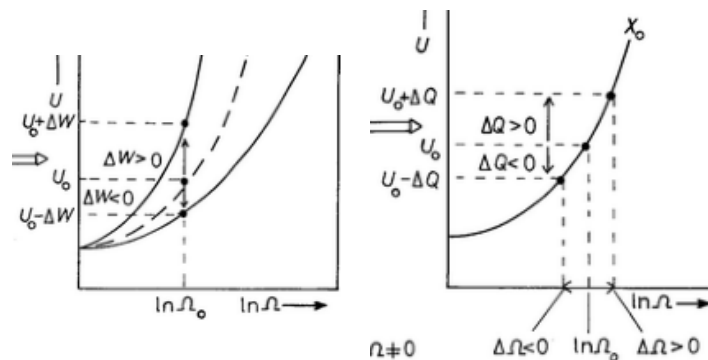


Abbildung Unterschied zwischen Arbeitsleistung (a) und Wärmeübertrag (b)

- a) Das Energieschema wandert, Ω bleibt gleich.
- b) Das Energieschema bleibt gleich, Ω ändert sich.

Wir werden das besser verstehen, wenn wir die Quantentheorie und die Komplexitätstheorie (inkl. Boltzmann Formel für die Entropie) behandelt haben.

Thermodynamische Potenziale U, F, H, G

Die obige Formulierung ...

$$dU = T dS - p dV + \xi dN - \phi_G dm + \phi_E dq + E dM_e + B dM_m + F dL + \gamma_g dA \pm \dots$$

besagt, dass die Zustandsvariable innere Energie U eine Funktion der ...

unabhängigen Variablen $S, V, N, m, q, M_e, M_m, L, A, \dots$

und der ...

abhängigen Variablen $T, p, \xi, \phi_G, \phi_E, E, B, F, \gamma_g$

ist.

Wir können jedoch bei den Paaren die abhängigen und unabhängigen Größen vertauschen. Dies ist manchmal sinnvoll, um einfachere Berechnungen zu erhalten oder die theoretischen Berechnungen einfacher mit den Experimenten vergleichen zu können. Wir erläutern dies nicht mit allen 9 Energietermen auf der rechten Seite (dies würde $2^9 = 512$ verschiedene thermodynamische Potenziale ergeben), sondern nur mit dem einzigen Arbeitsterm $-p dV$...

$$dU = T dS - p dV$$

Bemerkungen

- Der Arbeitsterm enthält ein negatives Vorzeichen ($-p dV$). Dies kommt daher, dass per definitionem die am System geleistete Arbeit positiv ist und bei der Volumenarbeit (Kolben verkleinert das Volumen) $dV < 0$ ist.
- Die physikalischen Größen zwischen den eckigen Klammern (siehe weiter unten: $dU[S, V]$ oder $H[S, p]$) geben die unabhängigen Variablen für die jeweiligen thermodynamischen Potenziale an.
- Von einem thermodynamischen Potenzial zum andern gelangt man via Legendre-Transformation (Link).
- Die thermodynamischen Potenziale sind keine neue Physik, sondern nur eine andere Formulierung.

Innere Energie U (engl. internal energy)

Wir schreiben die unabhängigen Größen explizit ...

$$dU = T dS - p dV$$

Die innere Energie U hat die unabhängigen Variablen S und V und wir können das Differential dU schreiben als (siehe Anhang F) ...

$$dU[S, V] = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Ein Vergleich der beiden Gleichungen zeigt ...

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

Ableitungen der inneren Energie ergeben die messbaren Größen p und T . Diese Ableitungen werden wir später noch brauchen.

Bemerkung

- Für ideale Gase gilt auch: $U = c_V m T$

Wir vertauschen nun der Reihe nach eine (oder zwei) unabhängige Variablen mit einer (oder zwei) abhängigen Variablen. Auf diese Weise erhalten wir die wichtigen thermodynamischen Potenziale Enthalpie, freie Energie und freie Enthalpie.

Enthalpie H (engl. Enthalpy)

Wenn wir bei der inneren Energie $U[S, V]$ die unabhängige Variable V mit der abhängigen Variablen p vertauschen, resultiert die Enthalpie H ...

$$H[S, p] = U + p V$$

und wir erhalten (Produktregel der Differenzialrechnung) ...

$$dH[S, p] = dU + d(p V) = (T dS - p dV) + (p dV + V dp) = T dS + V dp$$

sowie
$$dH[S, p] = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

Ein Vergleich zeigt ...

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

Bemerkungen

- Das Produkt $p V$ wird als **Verdrängungsarbeit** bezeichnet.
- Die Enthalpie ist wichtig bei Prozessen mit konstantem Druck.
 - Für einen Prozess mit konstantem p gilt: $dH = T dS = dQ$
 - Die Änderung von H entspricht dann der zu- oder abgeführten **Wärme**.
 - Dies ist auch der Grund, warum im 19. Jahrhundert die Enthalpie als "Wärmeinhalt" bezeichnet wurde.
- Prozesse bei konstantem Druck spielen in der Chemie eine wichtige Rolle.
 - $\Delta H < 0$ sind exotherme Reaktionen
 - $\Delta H > 0$ sind endotherme Reaktionen
- Die Enthalpie spielt auch bei Phasenübergängen eine wichtige Rolle.
- Für ideale Gase gilt: $H = U + pV = c_V m T + m R_i T = m T (c_V + c_p - c_V) = c_p m T$

Freie Energie F (engl. Helmholtz free energy)

Wenn wir bei der inneren Energie $U[S, V]$ die unabhängige Variable S mit der abhängigen Variable T vertauschen, resultiert die freie Energie F ...

$$F[T, V] = U - TS$$

und wir erhalten (Produktregel der Differenzialrechnung) ...

$$dF[T, V] = dU - d(TS) = (T dS - p dV) - (T dS + S dT) = -S dT - p dV$$

$$\text{sowie} \quad dF[T, V] = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

Ein Vergleich zeigt ...

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

Bemerkungen

- Die freie Energie ist wichtig bei Prozessen mit konstanter Temperatur.
 - Für einen Prozess mit konstantem T gilt: $dF = -p dV$
 - Die Änderung von F entspricht der **Volumenarbeit**.
- Die freie Energie spielt bei der Analyse von Wärme-Kraft-Maschinen eine wichtige Rolle.
- "Freie Energie F " wird auch (vor allem in der Chemie) als "Helmholtz Energie A " bezeichnet.
- $U = F + TS$
 - F ist die freie Energie, d.h. der Anteil an der inneren Energie, der zur Leistung von Arbeit zur Verfügung steht.
 - Der Rest TS ist gebunden und kann nicht zur Erbringung von Arbeit verwendet werden.

Freie Enthalpie G (engl. Gibbs free energy)

Wenn wir bei der inneren Energie $U[S, V]$ die unabhängigen Variablen S und T mit den abhängigen Variable T und p vertauschen, resultiert die freie Enthalpie G ...

$$G[T, p] = U - TS + pV$$

und wir erhalten (Produktregel der Differenzialrechnung) ...

$$dG[T, p] = dU - d(TS) + d(pV) = (TdS - pdV) - (TdS + SdT) + (pdV + Vdp) = -SdT + Vdp$$

$$\text{sowie } dG[T, p] = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

Ein Vergleich zeigt ...

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Bemerkungen

- Die Freie Enthalpie G ist vor allem bei Reaktionen wichtig, die bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ablaufen. Dann gilt: $dG = 0$
- Dies ist natürlich nur interessant, wenn mehrere Arten von Teilchen vorkommen: $dG = \sum \xi_i dN_i$
- G kann auch geschrieben werden als $G = H - TS$ oder $G = F + pV$

Messung von thermodynamischen Potenzialen

Aus den obigen thermodynamischen Potenzialen bzw. Differenzialen haben wir die folgenden Relationen erhalten ...

$U[S, V]$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$
$H[S, p]$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$	$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$
$F[T, V]$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$	$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$
$G[T, p]$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$	$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

Diese können nun benutzt werden, um die thermodynamischen Potenziale zu bestimmen, und zwar durch folgende Integrationen ...

(1)	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$	$\Delta U = \int_{S_1}^{S_2} T dS = \Delta Q$	bei konstantem Volumen
(2)	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$	$\Delta H = \int_{S_1}^{S_2} T dS = \Delta Q$	bei konstantem Druck
(3)	$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$	$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$	bei konstanter Temperatur
(4)	$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$	$\Delta F = \int_{V_1}^{V_2} p dV$	bei konstanter Temperatur

In den ersten zwei Fällen müssen wir die Wärme und die Temperatur messen, während wir bei den anderen zwei Fällen den Druck, die Temperatur und das Volumen verfolgen müssen.

Maxwell Relationen

Wir machen uns nun die mathematische Tatsache zu Nutze, dass es bei der zweiten Ableitung keine Rolle spielt, ob wir zuerst nach x und dann nach y ableiten oder umgekehrt.

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial f[x,y]}{\partial x} \right)_y}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial f[x,y]}{\partial y} \right)_x}{\partial x} \right)_y$$

oder in Kurzschreibweise ...

$$\partial_{x,y} f[x, y] = \partial_{y,x} f[x, y]$$

Damit erhalten wir die sogenannten Maxwell-Beziehungen (Link). Die Maxwell-Beziehungen ermöglichen es, Änderungen von Zustandsgrößen (z.B. T oder S) als Änderungen anderer Zustandsgrößen (z.B. p oder V) auszudrücken.

$$\begin{aligned} U[S, V] &\rightarrow \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial U[S,V]}{\partial S} \right)_V}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial U[S,V]}{\partial V} \right)_S}{\partial S} \right)_V &\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \\ H[S, p] &\rightarrow \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H[S,p]}{\partial S} \right)_p}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H[S,p]}{\partial p} \right)_S}{\partial S} \right)_p &\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ F[T, V] &\rightarrow \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial F[T,V]}{\partial T} \right)_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial F[T,V]}{\partial V} \right)_T}{\partial T} \right)_V &\rightarrow - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ G[T, p] &\rightarrow \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G[T,p]}{\partial T} \right)_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G[T,p]}{\partial p} \right)_T}{\partial T} \right)_p &\rightarrow - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

Der Vorteil dieser Relationen besteht darin, dass die Entropieänderungen (die nicht direkt bestimmt werden können) durch Temperatur-, Druck- oder Volumenmessungen abgeleitet werden können.

Zusammenfassung

Wir können zusammenfassen ...

$$\begin{aligned} U &= \int (T dS - p dV) && \text{für ideale Gase: } U = T S - p V \\ H &= U + p V \\ F &= U - T S \\ G &= U - T S + p V && = H - T S = F + p V \end{aligned}$$

Energiequellen

Einleitung

Wir diskutieren hier wichtige im Alltag vorkommende Energiequellen.

Verbrennungsenergie

Bei einer Verbrennung (Oxidation) wird Wärmeenergie frei. Unter dem **spezifischen Heizwert H** versteht man das Verhältnis der bei der Verbrennung frei werdenden Wärmemenge zur Masse des verbrannten festen oder flüssigen Brennstoffs. Somit ergibt sich ...

$$Q = m H \quad [H] = \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

Typische Werte für feste Brennstoffe sind ...

Spezifischer Heizwert fester Stoffe	H in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$
Holz frisch	8.4
Holz trocken	16
Braunkohle hart	17
Holzkohle	31

Typische Werte für flüssige Brennstoffe sind ...

Spezifischer Heizwert flüssiger Stoffe	H in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$
Methanol	19.5
Ethanol	27
Erdöl	41
Benzin	42

Bei gasförmigen Brennstoffen bezieht man den spezifischen Heizwert H' auf das Normvolumen V_n (das ist das Volumen bei Normbedingungen $p_0 = 101\,325\text{ Pa}$, $T_0 = 273.15\text{ K}$).

$$Q = V_n H'$$

Typische Werte für gasförmige Brennstoffe sind ...

Spezifischer Heizwert gasförmiger Stoffe	H' in $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$
Wasserstoff	10.8
Erdgas trocken	29
Methan	35.9
Erdgas nass (inkl. Ethan, Propan, Butan)	42
Ethan	64.5
Propan	93.4

Elektrische Energie

In jedem stromdurchflossenen Leiter entsteht Wärme. Wenn bei einem Verbraucher eine Spannung U anliegt und ein Strom I fließt, dann wird in der Zeit t die folgende Energie in Wärme umgewandelt ...

$$Q = P t = U I t \quad \text{denn: } P = U I \quad \text{gemäß "Elektrizitätslehre"}$$

Bei einem ohm'schen Widerstand ergibt sich daraus ...

$$Q = R I^2 t = \frac{U^2}{R} t \quad \text{denn: } U = R I \quad \text{gemäß "Elektrizitätslehre"}$$

Energie der Lage

Wir kennen schon die Formel für die potenzielle Energie einer Masse m im Erdgravitationsfeld mit der Gravitationsfeldstärke g ...

$$E = m g h$$

Diese Energie kann in elektrische Energie (Stausee und Turbine) und dann in Wärmeenergie umgewandelt werden.

Sonnenenergie

Die Sonne strahlt ständig in alle Richtungen eine Gesamtleistung von zirka $3.9 \cdot 10^{26}$ W ab. Ein sehr kleiner Teil davon erreicht die Erde. Dies wird mit Hilfe der **Solarkonstante** (Link) ausgedrückt. Sie ist die mittlere Intensität (Strahlungsleistung pro Fläche) der Sonnenstrahlung am oberen Rand der Atmosphäre ...

$$\text{Solarkonstante} = 1361 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

Bemerkungen

- Der Wert ist keine exakte Konstante. Schwankungen treten auf, ...
 - durch die elliptische Umlaufbahn der Erde um die Sonne, wodurch der Abstand variiert. Die Variation beträgt zirka $\pm 3\%$ um den Mittelwert.
 - durch die Sonnenaktivität (11-jähriger Zyklus), jedoch nur in geringem Masse (0,1 %).
- Der obige Wert wurde im Jahr 2015 von der Internationalen Astronomischen Union festgelegt. Er gilt für einen mittleren Abstand zwischen Sonne und Erde und an der Obergrenze der Atmosphäre, ohne den Einfluss der Erdatmosphäre.
- Am Erdboden ist die tatsächlich ankommende Strahlung aufgrund von Absorption und Reflexion in der Atmosphäre und dem jeweiligen Sonnenstand geringer. Bei klarem Himmel erreichen etwa 75% der Strahlungsleistung den Erdboden, bei Bewölkung oder tieferem Sonnenstand sinkt der Anteil noch deutlich weiter.
- Diese Angaben beziehen sich auf eine Fläche, die senkrecht zur Verbindungslinie Sonne/Erde steht. Wenn die bestrahlte Ebene geneigt ist, ist die Fläche mit $\cos[\alpha]$ zu multiplizieren, wobei α der Einfallswinkel (gemessen vom Lot der Oberfläche ausgehend) der Strahlung ist.

Vergleich der Energiequellen

Um ein Gefühl für diese Energiequellen zu bekommen, untersuchen wir die folgende Frage.

Wieviel ...

- a) trockenes Holz (in kg),
- b) Erdöl (in kg),
- c) Methan Gas (in Liter, in kg),
- d) Zeit Sonneneinstrahlung auf ein 5 m^2 grosses Solar Modul bei senkrechtem Einfall (20% Wirkungsgrad η , inklusive Abschwächung in der Atmosphäre) und
- e) Wasser (in Liter), das in einem Wasserkraftwerk 700 m fällt und eine Turbine antreibt (90% Wirkungsgrad, d.h. $\eta = 0.9$)

braucht es, um eine Energie von 1 kWh zu erzeugen?

Ein kWh kann folgendermassen umgerechnet werden ...

$$1 \text{ kWh} = 1 * 10^3 * 3600 \text{ Ws} = 3.6 * 10^6 \text{ J} = 3.6 \text{ MJ}$$

Wir erhalten die folgenden Werte ...

a) trockenes Holz (in kg)

$$\text{Energie} = m_{\text{Holz}} * H_{\text{Holz}}$$

$$m_{\text{Holz}} = \frac{\text{Energie}}{H_{\text{Holz}}} = \frac{3.6 * 10^6 \text{ J}}{16 * 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kg}}} = 0.225 \text{ kg}$$

b) Erdöl (in kg)

$$\text{Energie} = m_{\text{Erdöl}} * H_{\text{Erdöl}}$$

$$m_{\text{Erdöl}} = \frac{\text{Energie}}{H_{\text{Erdöl}}} = \frac{3.6 * 10^6 \text{ J}}{41 * 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kg}}} \approx 0.088 \text{ kg}$$

c) Methan Gas (in Liter, in kg)

$$\text{Energie} = V_{\text{Methan}} * H'_{\text{Methan}}$$

$$V_{\text{Methan}} = \frac{\text{Energie}}{H'_{\text{Methan}}} = \frac{3.6 * 10^6 \text{ J}}{35.9 * 10^3 \frac{\text{J}}{\text{Liter}}} \approx 100.3 \text{ Liter}$$

$$m_{\text{Methan}} \approx \frac{0.7174 \text{ kg}}{1000 \text{ Liter}} * 100.279 \text{ Liter} \approx 0.072 \text{ kg}$$

d) Sonneneinstrahlung (in Min) $\text{Energie} = \text{Solarkonstante} * \eta * \text{Fläche} * \text{Zeit}$

$$t = \frac{\text{Energie}}{\text{Solarkonstante} * \text{Wirkungsgrad} * \text{Fläche}} = \frac{3.6 * 10^6 \text{ J}}{1.37 * 10^3 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} * 0.2 * 5 \text{ m}^2} \approx 2628 \text{ s} \approx 43.8 \text{ min}$$

e) Wasser (in Liter)

$$\text{Energie} = m_{\text{Wasser}} * g * h * \eta = \rho_{\text{Wasser}} * V * g * h * \eta$$

$$V = \frac{\text{Energie}}{\rho_{\text{Wasser}} * g * h * \eta} = \frac{3.6 * 10^6 \text{ J}}{0.9982 \frac{\text{kg}}{\text{Liter}} * 9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} * 700 \text{ m} * 0.90} = 583.6 \text{ Liter}$$

Wärmezufuhr und Phasenübergänge

Phasen

Die Materie kommt in verschiedenen Erscheinungsformen bzw. **Phasen** vor. Eine Phase ist innerhalb eines Materials ein räumlich begrenzter Bereich, der chemisch und physikalisch einheitliche Eigenschaften aufweist. Der Begriff Aggregatzustand (Link) ist ein verwandter Begriff, ein Aggregatzustand kann jedoch mehrere Phasen umfassen.

Beispiele unterschiedlicher Phasen sind ...

- Festkörper (kristallin, amorph), Flüssigkeit, Gas, Fluid
- Plasma
- Supraleiter, Suprafluid, Ferromagnet
- Bose-Einstein-Kondensat

Die Umwandlung zwischen ihnen wird als **Phasenübergang** bezeichnet. Diese Phasenübergänge können stattfinden, indem äussere Bedingungen (wie Temperatur, Druck, chemische Zusammensetzung, elektrisches Feld) geändert werden.

Am besten sind uns die verschiedenen Phasen des Wassers vertraut, weil sie im täglichen Leben (bei Normaldruck) omnipräsent sind ...

- fest als Eis bei Temperaturen unterhalb von 0 °C
- flüssig als Wasser bei Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C
- gasförmig als Gas oberhalb von 100 °C
- Plasma als Gemisch von ionisierten Wasser-, Wasserstoff- und Sauerstoffmolekülen sowie Elektronen oberhalb von einigen Tausend °C.

Phasenumwandlung - Zustandsdiagramm im pVT-Raum

Einen Überblick über die **Existenzgebiete im thermischen Gleichgewicht** eines Körpers gibt das dreidimensionale Zustandsdiagramm.

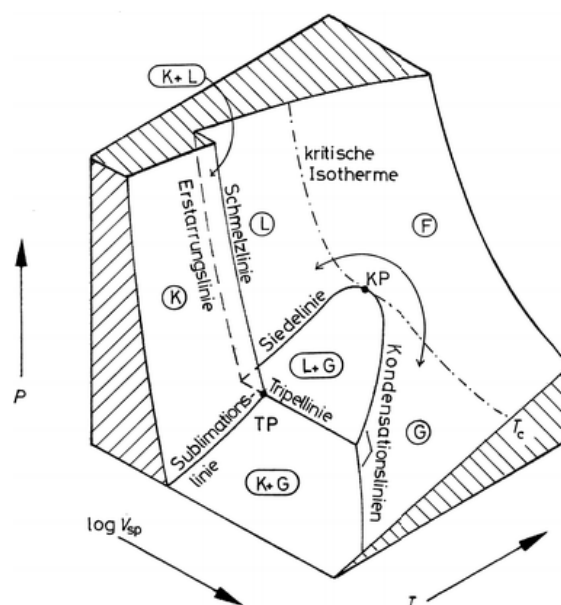


Abbildung Zustandsdiagramm des Wassers im pVT-Raum (Stierstadt, Abb. 9.2)

Bemerkungen

- Es werden die drei Achsen verwendet ...
 - p (Druck)
 - T (Temperatur)
 - $\log[V_{\text{sp}}]$ Logarithmus des spezifischen Volumens $V_{\text{sp}} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\text{Dichte}}$
- Die dreidimensional gekrümmte Zustandsfläche stellt die möglichen Gleichgewichtszustände dar. Präpariert man einen Zustand (pVT), der ausserhalb der Zustandsfläche liegt, geht er spontan in einen Gleichgewichtszustand über.
- Im Gleichgewicht können nur zwei der drei Grössen pVT gewählt werden, die dritte ist dann festgelegt.
- Die eingekreisten Buchstaben bedeuten K (**K**ristall), F (**F**lüssigkeit), G (**G**as), F (**F**luid, oberhalb der kritischen Temperatur).
- Wenn der Zustand durch Wahl der pVT in eines der drei Zweiphasengebiete K+L, L+G und K+G gebracht wird, dann zerfällt es (bei gegebenem p und T) in die beiden an die Gebietsränder angrenzenden Phasen. Die Mengenanteile der beiden Phasen ergeben sich gemäss dem "Hebelgesetz". Siehe nächste Abbildung.
- Die durchgezogenen Linien sind **Phasengrenzen**/Koexistenzkurven zwischen je zwei Aggregatzuständen: Erstarrungslinie, Schmelzlinie, Siedelinie, Kondensationslinie, Sublimations- und Resublimationslinie.
- Für Punkte entlang der **Tripellinie** existieren alle drei Phasen im Gleichgewicht nebeneinander (bei konstantem p_{tr} und T_{tr}), aber in unterschiedlichem Volumenverhältnis.
- Wo alle drei Zweiphasengebiete zusammentreffen, ist der **Tripelpunkt TP**. Für Wasser liegt er bei $p_{\text{TP}} = 611.3 \text{ Pa}$, $T_{\text{TP}} = 0.01 \text{ °C}$ und $V_{\text{TP}} = 1.11 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$.
- Die strichpunktierte Linie ist die Isotherme, die durch den **kritischen Punkt KP** geht. Für Wasser liegt er bei $p_{\text{KP}} = 224.1 \text{ Pa}$, $T_{\text{KP}} = 374.15 \text{ °C}$ und $V_{\text{KP}} = 3.17 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$.
- Für $T > T_{\text{KP}}$ können Flüssigkeit und Gas nicht mehr unterschieden werden. Ihre Dichten sind gleich: man spricht von **Fluid**. Ein Gas lässt sich auch durch noch so hohen Druck nicht verflüssigen.
- Unterhalb von T_{KP} sind Gas und Flüssigkeit auf Grund ihres Dichteunterschieds deutlich voneinander zu unterscheiden. Die Flüssigkeit hat ein bestimmtes Volumen und eine wohldefinierte Oberfläche, das Gas jedoch nicht.
- Unterhalb der Schmelztemperatur (0 °C bei Normaldruck) im Bereich K (Kristall) kann Eis, je nach Druck und Temperatur, in verschiedenen Kristallmodifikationen vorkommen. Diese sind hier aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.
- Das Wasser stellt eine Besonderheit dar, weil es sich beim Gefrieren ausdehnt.

In der folgenden Abbildung ist die Zustandsfläche eines Stoffes abgebildet, der sich beim Schmelzen ausdehnt. Ausserdem sind zusätzliche Kurven eingezeichnet.

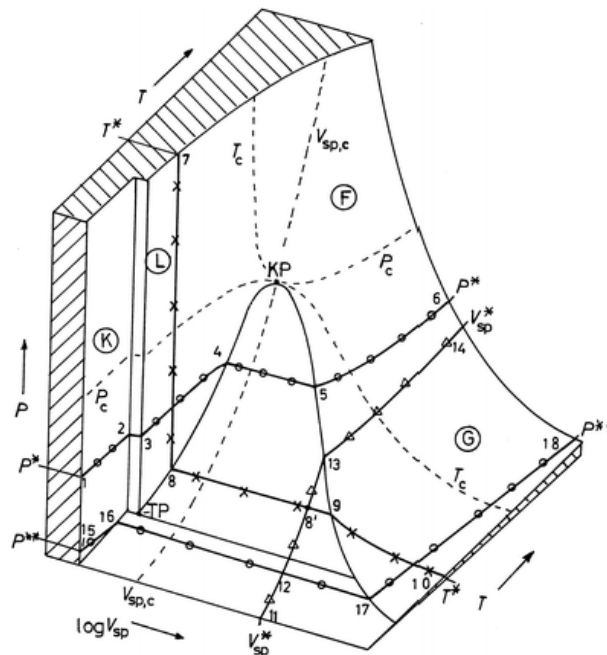


Abbildung Zustandsfläche eines Stoffes mit Isolinien (Stierstadt, Abb. 9.4)

Bemerkungen

- Die folgenden Isolinien sind eingetragen ...
 - Isobaren Linien mit Kreisen
 - Isothermen Linien mit Kreuzen
 - Isochoren Linien mit Dreiecken
- Hier ist auch das Mengenverhältnis für den Zustand 8' (auf der Verbindungslinie 8 - 9; 8 ist reine Flüssigkeit; 9 ist reines Gas) mit Hilfe des Hebelgesetzes bestimmbar. Denn ...
 - Mit $m_{\text{total}} = m_L + m_G$
 - und $V_{\text{total}} = V_L + V_G = m_L V_{\text{sp},L} + m_G V_{\text{sp},G}$
 - folgt $V_{\text{sp}}^* = \frac{V_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} = \frac{m_L V_{\text{sp},L} + m_G V_{\text{sp},G}}{m_G + m_L}$
 - und weiter $\frac{m_G}{m_L} = \frac{V_{\text{sp}}^* - V_{\text{sp},L}}{V_{\text{sp},G} - V_{\text{sp}}^*}$

Hebelgesetz der Phasenumwandlung

Wie kommen diese Phasendiagramme überhaupt zustande? Kann man sie berechnen?

Leider nein. Bisher ist es noch nicht gelungen, einen einzigen Schmelz- oder Siedepunkt irgendeines realen Stoffes aus den physikalischen Grundgesetzen herzuleiten. Die einzigen Bereiche der Zustandsfläche, die man theoretisch gut versteht, sind das Gebiet des idealen Gases und die Umgebung der kritischen Punkte.

pT, pV und VT-Diagramme

Einleitung

Die oben diskutierten pVT-Diagramme sind zur Veranschaulichung von Zustandsänderungen äusserst nützlich. Einfacher darzustellen sind jedoch Projektionen dieser Zustandsfläche auf die pT, pV oder VT Koordinaten.

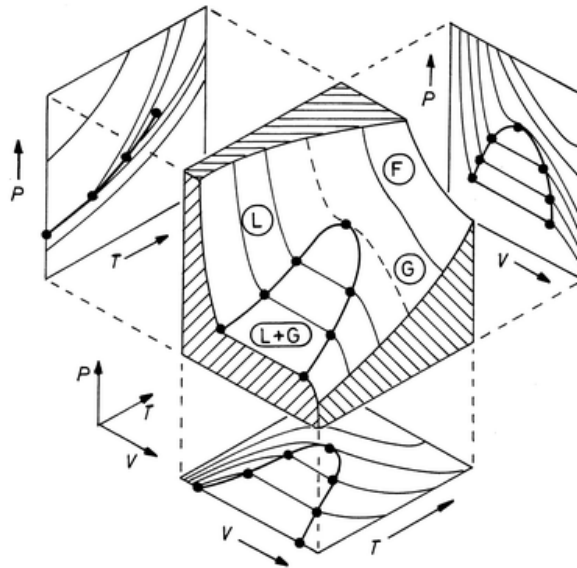


Abbildung Projektion von pVT auf die pT, pV und VT Ebenen (Stierstadt, Abb. 9.5)

Diese Projektionen sieht man auch meistens in den Lehrbüchern. Sie erzählen jedoch nicht die ganze Wahrheit. Zum richtigen Verständnis des engen Zusammenhangs der drei Zustandsvariablen pVT beim Übergang zwischen Phasen sowie zwischen den Zweiphasengebieten ist das pVT-Diagramm heranzuziehen. Wenn nur die Projektion betrachtet wird, muss man die dritte nicht dargestellte Koordinate in Gedanken dazunehmen.

Im Folgenden gehen wir auf die anschaulichen pT, pV und VT-Diagramme ein.

pT-Diagramm

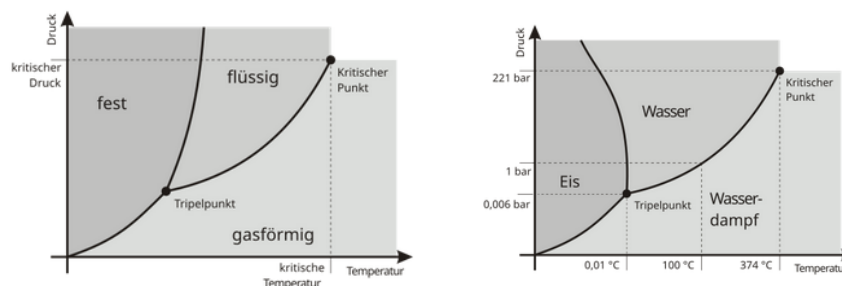


Abbildung Phasendiagramme (pT) für Stoffe ohne und mit Anomalie (Link)

Hier sieht man sehr schön den Druck und die Temperatur für wichtige Punkte (Tripelpunkt, kritischer Punkt) und Kurven (Sublimation/Resublimation, Schmelzen/Erstarren, Sieden/Kondensieren).

Man sieht aber nicht, dass beispielsweise die Siedelinie und Kondensationslinie nicht zusammenfallen. Sie haben ein unterschiedliches Volumen. Die Information über das Volumen geht bei dieser Darstellung verloren.

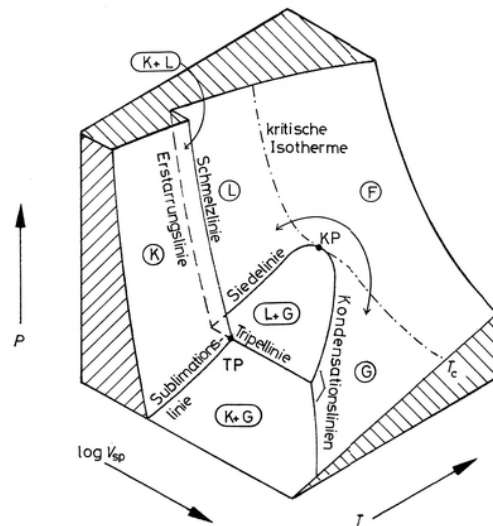


Abbildung pVT-Diagramm (Stierstadt, Abb. 9.2)

pV-Diagramm

Im pV-Diagramm lassen sich die thermodynamischen Maschinen sehr übersichtlich darstellen.

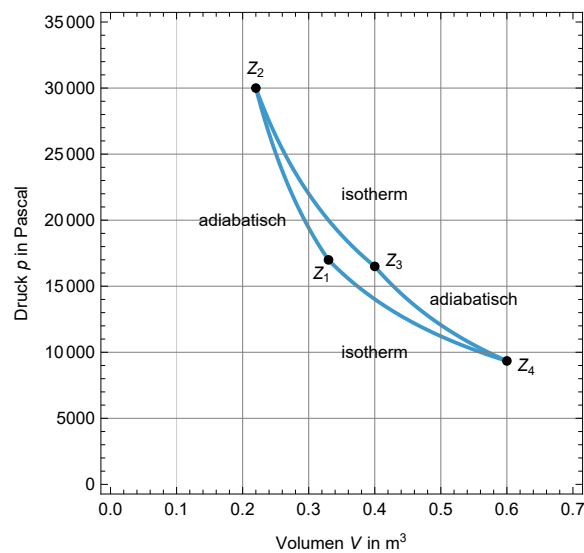


Abbildung Carnot-Prozess (siehe Kapitel "Thermodynamische Maschinen")

VT-Diagramm

Diese Diagramme eignen sich bei Prozessen mit konstantem Druck.

Temperaturerhöhung (c_v , c_p), Wärmekapazität

Wenn Wärme einem Körper zugeführt wird, dann erhöht sich seine Temperatur. Mit Hilfe der **spezifischen Wärmekapazität** c kann die Beziehung folgendermassen dargestellt werden ...

$$Q = c m \Delta T \quad [c] = \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

Bemerkung

- Die spezifische Wärmekapazität ist temperaturabhängig.
- Die Tabellenwerte gelten für 20 °C, können aber bei festen Körpern ohne grösseren Fehler im Bereich von -40 °C bis 100 °C angewendet werden.
- Es gibt zwei Arten von spez. Wärmekapazität ...
 - c_v spez. Wärmekapazität bei konstantem Volumen
 - c_p spez. Wärmekapazität bei konstantem Druck

Sie stehen in folgender Beziehung ...

$$Q = c_p m \Delta T = c_v m \Delta T + p \Delta V$$

denn bei konstantem Druck erhöht die zugeführte Wärme die thermische Bewegung der Moleküle. Dies erhöht die Temperatur und den Druck. Dieser grössere Druck führt bei konstantem äusseren Druck auf eine Vergrösserung des Gasvolumens und damit zu einer Arbeitsleistung. Die Temperaturerhöhung ist beim Prozess mit konstantem Druck geringer als beim Prozess mit konstantem Volumen, weil ein Teil der Wärmeenergie in die Vergrösserung des Volumens gesteckt wird.

Den Arbeitsterm $p \Delta V$ können wir mit Hilfe der Zustandsgleichung ($p V = m R_i T$) des idealen Gases auch schreiben als $p \Delta V = m R_i \Delta T$ und damit ...

$$c_p m \Delta T = c_v m \Delta T + m R_i \Delta T$$

Division durch $m \Delta T$ gibt dann die Gleichung ...

$$c_p = c_v + R_i$$

Das Verhältnis von c_p und c_v wird auch als γ oder χ (**Isentropenexponent**) definiert ...

$$\gamma = \chi = \frac{c_p}{c_v}$$

Im Folgenden sind einige typische spezifische Wärmekapazitäten für Festkörper, Flüssigkeiten und Gase aufgeführt.

Material	$c / \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$	Material	$c / \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$	Material	$c / \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$
Uran	0.115	Baustahl	0.48	Porzellan	0.84
Gold	0.129	Kronglas	0.666	Ziegelstein	0.84
Platin	0.133	Sandstein	0.71	Teflon	1.0
Silber	0.235	Granit	0.75	Eis 0°C	2.1
Eisen	0.452	Marmor	0.80	Polyethylen	2.5

Tabelle Spezifische Wärmekapazität für Festkörper (bei 20°C)

Material	$c / \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$	Material	$c / \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$	Material	$c / \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$
Quecksilber	0.139	Nitrobenzol	1.47	Oktan	2.186
Brom	0.46	Olivenöl	1.97	Ethanol	2.43
Chloroform	0.959	Aceton	2.16	Wasser	4.128

Tabelle Spezifische Wärmekapazität für Flüssigkeiten (bei 20°C)

Wasser hat eine grosse spezifische Wärmekapazität.

Material	$c_p / \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$	$c_v / \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$	χ
Xenon	0.159	0.095	1.67
Argon	0.523	0.317	1.648
Sauerstoff	0.917	0.656	1.398
Stickstoff	1.038	0.741	1.401
Luft	1.005	0.717	1.402
Methan	2.219	1.696	1.308
Helium	5.3	3.21	1.63
Wasserstoff	14.32	10.17	1.41

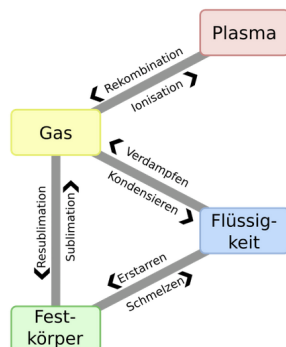
Tabelle Spezifische Wärmekapazität für Gase (bei 20°C)

Festkörper, Flüssigkeiten und Gase

Stoffe können in drei klassischen Aggregatzuständen (Phasen) vorkommen: fest, flüssig und gasförmig. Jeder Aggregatzustand bedingt eine bestimmte innere Struktur, was auf unterschiedliche Eigenschaften führt. Sie unterscheiden sich beispielsweise darin (Hier steht FK für Festkörper, FL für Flüssigkeit und GA für Gase) ...

- ob die Moleküle oder Atome in einem festen Kristallgitter angeordnet sind, FK
- ob sie eine bestimmte Gestalt haben, FK
- ob sie ein bestimmtes Volumen haben und FK, FL
- ob Kohäsionskräfte zwischen ihnen wirken oder FK, FL
- ob nichts von alledem gilt. GA

Zwischen diesen Aggregatzuständen können Übergänge stattfinden. Diese Phasenübergänge haben unterschiedliche Namen.

**Abbildung** Bezeichnungen für die Phasenübergänge (Link)**Abbildung** Die unterschiedlichen Phasen bei Wasser (Link)

Jeder Übergang zu einem höheren Aggregatzustand ist mit Energiezufuhr verbunden, Übergänge zu einem niedrigeren Aggregatzustand mit Energieabgabe.

Isobares Schmelzen und Verdampfen

Wenn wir mit konstanter Leistung $\frac{Q}{t}$ isobar einem Stoff Wärmeenergie Q zuführen, ...

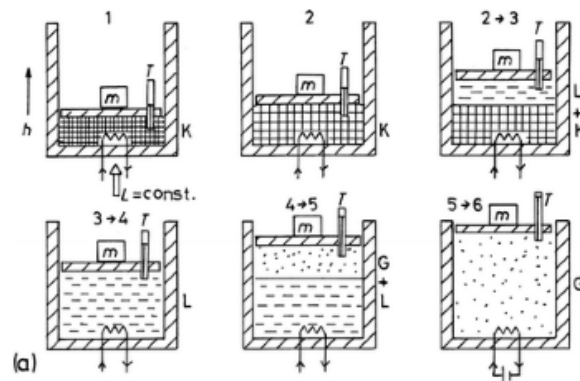


Abbildung Isobares Schmelzen und Verdampfen (Stierstadt, Abb. 9.10.a)
Der Kolben mit der Masse m sorgt für einen konstanten Druck.
Die Temperatur wird mit einem Thermometer gemessen.

dann können wir das Schmelzen und Sieden anschaulich darstellen. Da wir eine konstante Leistung haben, können wir an Stelle der eingetragenen Zeit t die horizontale Achse auch als zugeführte Wärmemenge Q interpretieren.

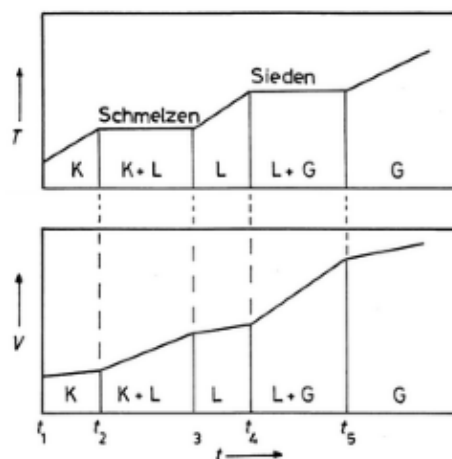


Abbildung Isobares Schmelzen und Sieden(Verdampfen) (Stierstadt, Abb. 9.10.bc)

Wir sehen schön, wie sich die Temperatur T und das Volumen V verändern. Der Druck p ist beim isobaren Prozess konstant. Wir stellen fest ($Q \propto t$), dass ...

- t_1 bis t_2
 - Die Temperatur nimmt zu: $Q = c_p m \Delta T$
 - Das Volumen nimmt zu: $\Delta V = 3 \alpha V_1 \Delta T$
- t_2 bis t_3 **Schmelzen** (fest + flüssig)
 - Die Temperatur ändert sich nicht.
 - Das Volumen nimmt zu oder bei Anomalie (u.a. bei Wasser) ab.
- t_3 bis t_4
 - Die Temperatur nimmt zu: $Q = c_p m \Delta T$
 - Die Flüssigkeit dehnt sich aus: $\Delta V = \gamma V \Delta T$

- t_4 bis t_5 **Sieden** (flüssig + gasförmig)
 - Die Temperatur ändert sich nicht.
 - Das Volumen nimmt zu.
- t_5 ...
 - Die Temperatur nimmt zu: $Q = c_p m \Delta T$
 - Das Gas dehnt sich aus: $\Delta V = \gamma V \Delta T$

Im Folgenden sind typische Werte für die Schmelztemperatur T_{sm} , die spezifische Schmelzwärme s , die Siedetemperatur T_{sd} und die spezifische Verdampfungswärme r aufgeführt.

Material	$T_{sm} / ^\circ\text{C}$	$s / \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$	$T_{sd} / ^\circ\text{C}$	$r / \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$
Neon	-249	16.7	-246.1	105
Sauerstoff	-219	13.8	-183	213
Argon	-189		-186	163
Wasser	0	334	100	2257
Zink	420	111	907	1755
Aluminium	660	397	2450	10900
Gold	1064	65.7	2700	1650
Aluminiumoxid	2250	1108	2980	4730
Diamant	3540			
Graphit	3650			

Wir sehen, dass ein riesiger Temperaturbereich überstrichen wird.

Schmelzen und Erstarren

In festen Körpern schwingen die Moleküle/Atome im Kristallgitter um ihre Gleichgewichtslage. Bei Energiezufuhr wird die Schwingung stärker (die Temperatur erhöht sich), bis das Kristallgitter zerstört wird. Diese Phasenumwandlung fest/flüssig geschieht bei einer bestimmten druckabhängigen

Schmelztemperatur T_{sm} .

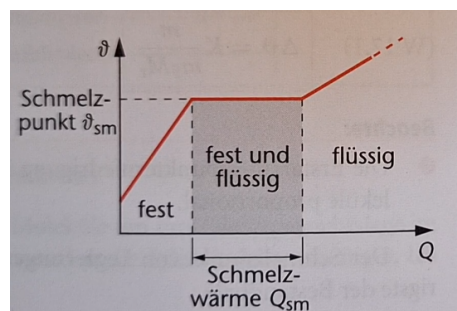
- Im Allgemeinen steigt die Temperatur des Schmelzpunkts mit steigendem Druck (Ausnahme: u.a. Wasser)
- Während des Schmelzens ist die Temperatur konstant.
- Für die Phasenumwandlung fest/flüssig ist eine bestimmte Umwandlungswärme, die sogenannte **Schmelzwärme** Q_{sm} , erforderlich. Ihre Einheit ist Joule.
- Die tabellierten Werte für den Schmelzpunkt und die Schmelzwärme sind üblicherweise für den Normdruck $p_0 = 101325 \text{ Pa}$ angegeben.
- Unter der **spezifischen Schmelzwärme** s versteht man die Wärmemenge, die notwendig ist, um ohne Temperaturänderung 1 kg eines Festkörpers zu verflüssigen

$$Q_{sm} = s m$$

$$[Q_{sm}] = \text{Joule}$$

$$[s] = \text{Joule / kg}$$

$$[m] = \text{kg}$$



$$Q_{sm} = s m$$

Abbildung TQ-Diagramm beim Schmelzpunkt

Die umgekehrte Phasenumwandlung flüssig/fest findet beim sogenannten **Erstarrungspunkt** statt.

- Schmelz- und Erstarrungstemperatur sind gleich.
- Schmelzwärme und Erstarrungswärme sind gleich.

Die meisten Stoffe haben im festen Zustand ein kleineres Volumen und damit eine grössere Dichte als im flüssigen Zustand.

$$\rho_{\text{fest}} > \rho_{\text{flüssig}} \quad \text{für die meisten Stoffe}$$

Deshalb können sie allein durch Druck nicht verflüssigt werden. Ihr Schmelzpunkt steigt bei Druckerhöhung. Beim Giessen von Metallen muss dieses Schrumpfen des Volumens beim Erstarren berücksichtigt werden. Die Gussform muss dementsprechend grösser gemacht werden.

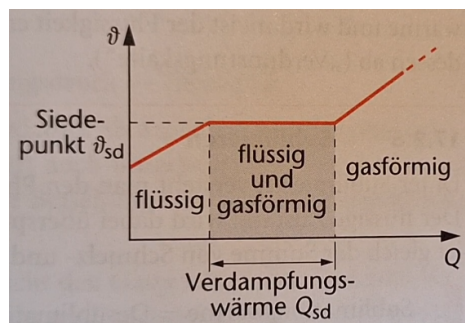
Eine Ausnahme zur obigen Regel $\rho_{\text{fest}} > \rho_{\text{flüssig}}$ stellt **Wasser** dar. Die Dichte von Eis ist kleiner als die Dichte von Wasser.

$$\rho_{\text{Eis}} < \rho_{\text{Wasser}} \quad \text{d.h. } V_{\text{Eis}} > V_{\text{Wasser}}$$

- Beim Erstarren vergrößert sich das Volumen um zirka 9%.
- Deshalb schwimmt Eis auf Wasser.
- Unter Druck schmilzt Eis, weil seine Schmelzpunktttemperatur sinkt.

Verdampfen und Kondensieren

In einer Flüssigkeit wirken zwischen den Molekülen Kohäsionskräfte. Wenn einer Flüssigkeit Energie zugeführt wird, erhöht sich die Temperatur, und die thermische Bewegung wird stärker. Bei einer bestimmten stark druckabhängigen **Siedetemperatur** ϑ_{sd} können diese Kohäsionskräfte überwunden werden, und es findet der Phasenübergang flüssig/gasförmig statt.



$$Q_{\text{sd}} = r m$$

Abbildung ϑ Q-Diagramm beim Siedepunkt

- Während des Verdampfens ist die Temperatur konstant.
- Der Siedepunkt steigt mit wachsendem äusseren Druck.
- Für die Phasenumwandlung flüssig/gasförmig ist eine bestimmte Umwandlungswärme, die sogenannte **Verdampfungswärme** Q_{sd} , erforderlich. Ihre Einheit ist Joule.
- Unter der **spezifischen Verdampfungswärme** r versteht man die Wärmemenge, die notwendig ist, um ohne Temperaturänderung 1 kg einer Flüssigkeit zu verdampfen.

$$Q_{sd} = r m \quad [Q_{sd}] = \text{Joule} \quad [r] = \text{Joule/kg} \quad [m] = \text{kg}$$

- Die spezifische Verdampfungswärme ist druckabhängig. Sie wird bei steigendem Druck kleiner.
- Die tabellierten Werte sind üblicherweise für den Normdruck $p_0 = 101\,325 \text{ Pa}$ angegeben.

Die umgekehrte Phasenumwandlung flüssig/fest findet beim sogenannten **Kondensationspunkt** statt.

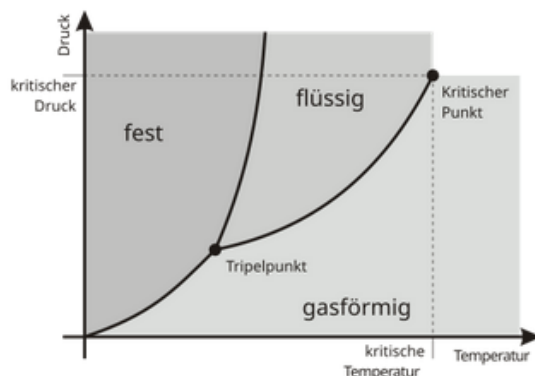
- Siede- und Kondensationstemperatur sind gleich.
- Verdampfungswärme und Kondensationswärme sind gleich.
- Während des Verdampfens/Kondensierens bleibt die Temperatur konstant.

Alle Stoffe besitzen (bei gleichem Druck) im gasförmigen Zustand ein viel grösseres Volumen (und damit eine kleinere Dichte) als im flüssigen Zustand. Beispielsweise entsteht aus 1 kg Wasser (1 Liter) beim Verdampfen (bei Normdruck) Wasserdampf mit einem Volumen von 1700 Liter.

Sublimieren und Resublimieren

Es gibt auch Phasenübergänge von fest zu gasförmig, bei denen die flüssige Phase übersprungen wird.

- Den Phasenübergang von fest zu gasförmig nennt man **Sublimieren**.
- Den Phasenübergang von gasförmig zu fest nennt man **Resublimieren** (oder Desublimieren, Solidifikation, Deposition, Link).
- Bei den Druck- und Temperaturbedingungen, bei denen eine Sublimation/Resublimation auftritt, existiert kein flüssiger Aggregatzustand.



Phasendiagramm für einen Stoff ohne Anomalie

- Die **Sublimationskurve**, die die möglichen Sublimationspunkte (Sublimationstemperatur und Sublimationsdruck) enthält, ist in der obigen Abbildung die Kurve (unterhalb des Tripelpunkts), die die feste Phase von der gasförmigen Phase trennt.
- Die **Sublimationswärme** ist gleich der Summe aus Schmelzwärme und Verdampfungswärme.
- Sublimationswärme und **Resublimationswärme** sind gleich gross.
- Beispiele für die Resublimation (Link).
 - Die Resublimation lässt sich beispielsweise im Gefrierfach eines Kühlschranks beobachten. Das als Wasserdampf in der Luft enthaltene Wasser wird im Kontakt mit den kalten Wänden unmittelbar fest, ohne dass sich zuvor flüssiges Wasser ausbildete. Das Resultat ist ein vereistes Kühlfach, das von Zeit zu Zeit abgetaut werden muss.
 - Bildung von Eisblumen.
 - Entstehen von Raureif.

Verdunsten

Beim Sieden (**Verdampfen**) findet der Übergang zum Gaszustand bei der Siedetemperatur statt, wobei es zu Blasenbildung im Inneren der Flüssigkeit kommt. Es gibt aber auch einen Prozess, bei dem Flüssigkeitsmoleküle unterhalb des Siedepunkts langsam aus der Flüssigkeit entweichen und in die Gasphase übergehen können: die **Verdunstung** (Link).

Befindet sich ein **einzigster Stoff** in einem abgeschlossenen Gefäß, so bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und dem Dampf im dann dampfgesättigten Gasraum über der Flüssigkeit (gleich viele Moleküle verlassen die Flüssigkeit wie solche, die von der Gasphase wieder in die Flüssigkeit zurückkommen). Der Druck, der im Gefäß vorliegt, ist der **Dampfdruck** der Flüssigkeit.

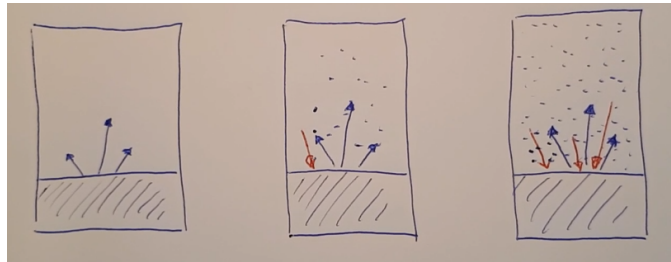


Abbildung Verdunsten

- a) Flüssigkeit wird in einen Behälter gegeben und verschlossen.
 - Die schnellsten Moleküle können die Flüssigkeit verlassen.
- b) Die schnellsten Moleküle verlassen weiterhin die Flüssigkeit.
 - Es hat aber schon einige Moleküle, die von der Gasphase auf die Flüssigkeitsoberfläche treffen und absorbiert werden.
 - Es treten aber immer noch mehr aus als ein.
- c) Nach einiger Zeit ist ein Gleichgewicht erreicht.
 - Gleich viele Moleküle treten aus wie ein.
 - Der Druck entspricht dem Dampfdruck.

Pumpt man den Dampf ab (oder öffnet man den Behälter), so stört man das Gleichgewicht zwischen Gas und Flüssigkeit, sodass wiederum Flüssigkeit in die Gasphase übergeht.

Wie funktioniert dies genau?

- Moleküle an der Oberfläche haben durch die Energie der Umgebung (z.B. Sonnenlicht) genügend Bewegungsenergie, um die Bindungskräfte der anderen Moleküle zu überwinden und als Gas in die Luft überzugehen.
- Die Moleküle mit der grössten Energie (Geschwindigkeit) verlassen die Flüssigkeit.
- Dieser Vorgang entzieht der Umgebung Energie und führt zur Abkühlung (**Verdunstungskälte**).
- Die Verdunstungsrate wird durch Faktoren wie Temperatur, Oberfläche, Luftfeuchtigkeit und Luftbewegung beeinflusst.
 - Temperatur: Eine höhere Temperatur erhöht die Bewegungsenergie der Moleküle und damit die Austrittswahrscheinlichkeit und die Geschwindigkeit der Verdunstung.
 - Oberfläche: Eine grössere Oberfläche ermöglicht eine schnellere Verdunstung, da mehr Moleküle gleichzeitig entweichen können.
 - Luftfeuchtigkeit: Eine hohe Luftfeuchtigkeit verlangsamt die Verdunstung von Wasser, da die Luft bereits mit Wasserdampf gesättigt ist.
 - Luftbewegung: Wind transportiert den feuchten Dampf ab, wodurch neue Wassermoleküle verdunsten können und der Prozess beschleunigt wird.

- Wenn weitere Stoffe vorhanden sind, ändert sich der Dampfdruck der Flüssigkeit.
- Auch Festkörper können verdunsten.
- Bei Temperaturen unterhalb des Tripelpunktes geht das Gas nicht in die flüssige Phase über, sondern direkt in den festen Zustand. Es bildet sich **Reif**, und man spricht hier vom Reifpunkt (statt Taupunkt). Die Raten sind so, dass sich Sublimieren und Resublimieren die Waage halten.

Beispiele im Alltag

- Schwitzen: Der menschliche Körper kühlt sich ab, wenn Schweiß verdunstet.
- Wäschetrocknen: Wäsche trocknet, da das Wasser im Stoff verdunstet und abtransportiert wird.
- Wasserkreislauf: Aus Seen und Flüssen verdunstet Wasser, steigt auf, bildet Wolken und fällt als Regen wieder herunter.

Dämpfe

Wir können verschiedene Gasphasen unterscheiden ...

- Ideales Gas
 - Hier gilt die Zustandsgleichung des idealen Gases $pV = nRT$.
 - Bei konstanter Temperatur sind Druck und Volumen umgekehrt proportional zueinander.
- Reales Gas
 - Ein reales Gas kann näherungsweise als ideal angesehen werden, wenn ...
 - der Druck nicht zu hoch,
 - die Temperatur nicht zu tief und
 - das Volumen nicht zu klein ist.
- Gesättigter Dampf
 - Wenn sich in einem geschlossenen Behälter gesättigter Dampf befindet, dann entspricht der Druck des Dampfes dem **Sättigungsdampfdruck**.
 - Gesättigte Dämpfe folgen nicht den Gasgesetzen.
 - Eine Volumenverkleinerung führt nicht zu einer Druckerhöhung.
 - Sondern, ein Teil des Gases wird kondensieren, der Druck bleibt gleich.
- Ungesättigter Dampf
 - Ungesättigter Dampf entsteht, wenn das Gas von der Flüssigkeit getrennt und das Gasvolumen (oder die Temperatur) vergrößert wird.
 - Der Druck des Dampfes ist unterhalb des Sättigungsdampfdrucks.
 - Die Gasgesetze gelten für ungesättigte Dämpfe in grober Näherung.
 - Sie gelten für stark ungesättigte Dämpfe in guter Näherung.

Luftfeuchtigkeit

In der atmosphärischen Luft befinden sich immer mehr oder weniger grosse Mengen an Wasserdampf. Der Gehalt schwankt zeitlich und örtlich und wird als **Luftfeuchtigkeit** (Feuchte) bezeichnet. Der Druck des Wasserdampfs (Partialdruck) kann jedoch den temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck nicht überschreiten.

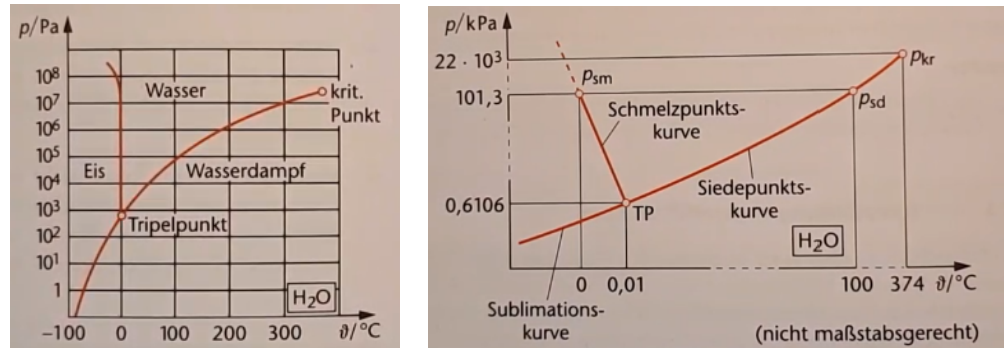


Abbildung Phasendiagramm von Wasser (Kuchling, Seite 280)
Wir sehen die Anomalie des Wassers.
Der Sättigungsdampfdruck entspricht der Siedepunktskurve.

Unter der **maximalen Feuchte** $f_{\max}$ versteht man die maximal mögliche Wasserdampfmasse, die bei einer bestimmten Temperatur pro Kubikmeter Luft enthalten sein kann:

$$f_{\max} = \frac{\text{maximale Wasserdampfmasse } m \text{ in der Luft}}{\text{Volumen } V \text{ der feuchten Luft}} \quad [f_{\max}] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \text{übliche Einheit: } \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$$

In den meisten Fällen enthält die Luft weniger Wasserdampf als maximal möglich. Dies führt auf die folgenden Definitionen.

Als **absolute Feuchte** f bezeichnet man das Verhältnis zwischen der im Volumen V enthaltenen Wasserdampfmasse m und diesem Volumen.

$$f = \frac{\text{Wasserdampfmasse } m \text{ in der Luft}}{\text{Volumen } V \text{ der feuchten Luft}} \quad [f] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \text{übliche Einheit: } \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$$

Und als **relative Feuchte** φ bezeichnet man das Verhältnis zwischen der enthaltenen Wasserdampfmasse und der maximal möglichen Wasserdampfmasse.

$$\varphi = \frac{f}{f_{\max}} = \frac{f}{f_{\max}} \cdot 100\% \quad [\varphi] = 1$$

Bemerkungen

- Da die maximale Feuchte $f_{\max}$ temperaturabhängig ist, ändert sich mit der Temperatur die relative Feuchte auch wenn die absolute Feuchte f konstant bleibt.
- Bei Abkühlung bis zum Taupunkt steigt die relative Feuchte auf 100%.
- Als **Taupunkt** bezeichnet man die Temperatur, bei der die Abkühlung feuchter Luft zur Kondensation (Tau) führt.
- In der Natur schlägt sich kondensierender Wasserdampf als **Tau** an den Oberflächen fester Körper (Fenster) fest.
- Fehlen Oberflächen, dann bildet sich **Nebel**, wenn in der Luft Kondensationskerne (Staub) enthalten sind.
- Ohne Kondensationskerne kann der Taupunkt unterschritten werden.

Mischungen

Wenn zwei Körper unterschiedlicher Temperatur in Kontakt gebracht werden, erfolgt ein Wärmeaustausch und die beiden Körper nehmen die gleiche Temperatur an. Gemäss dem Energieerhaltungssatz gibt der Körper höherer Temperatur T_1 genau soviel Wärmeenergie Q an den Körper tieferer Temperatur T_2 ab, wie jener vom Körper höherer Temperatur aufnimmt. Das heisst ...

$$Q = m_1 c_1 (T_1 - T_{\text{Mischung}}) = m_2 c_2 (T_{\text{Mischung}} - T_2)$$

Massen m_1, m_2 , spezifische Wärmekapazitäten c_1, c_2
absolute Temperaturen T_1, T_2

Dies ist die sogenannte **Richmann'sche Mischungsregel**.

Bei Temperaturdifferenzen können wir statt der Kelvin-Temperatur T auch die Celsius-Temperatur ϑ schreiben. Somit ...

$$m_1 c_1 (\vartheta_1 - \vartheta_{\text{Mischung}}) = m_2 c_2 (\vartheta_{\text{Mischung}} - \vartheta_2)$$

d.h. abgeführte Wärme = zugeführte Wärme

Bei Wärmeaustausch zwischen mehr als 2 Körpern (aber ohne Phasenübergänge), eignet sich die folgende Form besser ($\vartheta_{\text{Mischung}}$ auf eine Seite bringen) ...

$$m_1 c_1 \vartheta_1 + m_2 c_2 \vartheta_2 \dots = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + \dots) * \vartheta_{\text{Mischung}}$$

d.h. Wärmeinhalt vorher = Wärmeinhalt nachher

Bemerkungen

- Die Ausdrücke $m_i c_i \vartheta_i$ werden als **Wärmeinhalte** bezeichnet. Der Wärmeinhalt für $\vartheta = 0^\circ\text{C}$ ist 0 J.
- Alle an der Mischung beteiligten Körper (auch Gefässe mit ihren Wärmekapazitäten) müssen berücksichtigt werden.
- Wenn während des Mischens eine Phasenänderung stattfindet, muss auch diese Phaseübergangswärme berücksichtigt werden.

Beispiel 1

Wenn 1 kg Wasser von 20°C und 4 kg Wasser von 50°C gemischt werden, resultiert eine Mischungstemperatur von 44°C , denn ...

- Wir entnehmen einer Tabelle den folgenden Wert: $c_{\text{Wasser}} = 4.182 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$ (bei 20°C).
- Die Dichte und die spezifische Wärmekapazität von Wasser hängen leicht von der Temperatur ab. Wenn diese Abhängigkeit vernachlässigt wird, kürzen sich diese Material"konstanten" heraus.
- Wir setzen in die obige Gleichung ein und erhalten...

$$\vartheta_{\text{Mischung}} = \frac{m_1 c_1 \vartheta_1 + m_2 c_2 \vartheta_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \stackrel{c_1=c_2}{=} \frac{m_1 \vartheta_1 + m_2 \vartheta_2}{m_1 + m_2} = \frac{1 \text{ kg} * 20^\circ\text{C} + 4 \text{ kg} * 50^\circ\text{C}}{1 \text{ kg} + 4 \text{ kg}} = \frac{1*20+4*50}{1+4} ^\circ\text{C} = 44^\circ\text{C}$$

Beispiel 2

Wenn 10 kg Wasser von 30°C und 1 kg Eis von –10 °C gemischt werden, resultiert eine Mischungstemperatur von 19.55 °C, denn ...

- Wir entnehmen einer Tabelle die folgenden Werte: $c_{\text{Wasser}} = 4.182 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$ (bei 20 °C), $c_{\text{Eis}} = 2.12 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$, spezifische Schmelzwärme von Eis: $s_{\text{Eis}} = 334 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$.
- Die Wärmeinhalte sind (1 ist Wasser, 2 ist Eis) ...

Wasser:	$m_1 c_1 \vartheta_1 = 10 \text{ kg} * 4.182 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} * 30 \text{ °C} = 1254.6 \text{ kJ}$
Eis:	$m_2 c_2 \vartheta_2 = 1 \text{ kg} * 2.12 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} * (-10) \text{ °C} = -41.82 \text{ kJ}$
Schmelzwärme Eis:	$Q = 1 \text{ kg} * 334 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 334 \text{ kJ}$
- Wir durften oben bei $\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} * 30 \text{ °C}$ die Einheiten Kelvin und Celsius kürzen, da das K in $\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$ eigentlich pro Kelvin Temperaturdifferenz bedeutet. Und Temperaturdifferenzen haben in Kelvin und Celsius den gleichen Zahlenwert.
- Der Wärmeinhalt des 30°C-warmen Wasser reicht somit, das Eis bis 0°C zu erwärmen und dann zu schmelzen.
- Die Richmann'sche Mischungsregel inklusive Schmelzwärme gibt dann ...

$$\begin{aligned}
 m_1 c_1 (\vartheta_1 - \vartheta_{\text{Mischung}}) &= m_2 c_2 (0 \text{ °C} - \vartheta_2) + Q_{\text{Schmelzwärme}} + m_2 c_1 (\vartheta_{\text{Mischung}} - 0 \text{ °C}) \\
 (-m_1 c_1 - m_2 c_1) \vartheta_{\text{Mischung}} &= -m_1 c_1 \vartheta_1 - m_2 c_2 \vartheta_2 + Q_{\text{Schmelzwärme}} + (m_2 c_2 - m_2 c_1) 0 \text{ °C} \\
 \vartheta_{\text{Mischung}} &= \frac{m_1 c_1 \vartheta_1 + m_2 c_2 \vartheta_2 - Q_{\text{Schmelzwärme}}}{m_1 c_1 + m_2 c_1} \\
 \vartheta_{\text{Mischung}} &= \frac{10 \text{ kg} * 4.182 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} * 30 \text{ K} + 1 \text{ kg} * 2.12 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} * (-10) \text{ K} - 1 \text{ kg} * 334 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{10 \text{ kg} * 4.182 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} + 1 \text{ kg} * 4.182 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}} = 19.5513 \text{ K}
 \end{aligned}$$

Wenn verschiedene Materialien beteiligt sind und Phasenübergänge stattfinden, wird die Berechnung etwas komplizierter.

Angenommen ein Körper 1 habe die Temperatur ϑ_1 und ein zweiter Körper 2 die Temperatur $\vartheta_2 < \vartheta_1$. Wenn die beiden Körper in thermischen Kontakt gebracht werden, schmelze der Körper 2 (Schmelztemperatur $\vartheta_{\text{schmelz}}$, spezifische Schmelzwärme s_2) und es stellt sich eine gemeinsame Mischungstemperatur ϑ_{12} ein. Beispiel: Zimmertemperatur-Wachs (das bei 40°C schmilzt) wird mit heissem Wasser (z.B. 80°C) zusammengebracht.

Die Richmann'sche Mischungsregel ergibt ...

$$\begin{aligned}
 Q &= m_1 c_1 (\vartheta_1 - \vartheta_{12}) = m_2 c_{2,\text{fest}} (\vartheta_{\text{schmelz}} - \vartheta_2) + m_2 s_2 + m_2 c_{2,\text{flüssig}} (\vartheta_{12} - \vartheta_{\text{schmelz}}) \\
 -(m_1 c_1 + m_2 c_{2,\text{flüssig}}) \vartheta_{12} &= -m_1 c_1 \vartheta_1 + m_2 c_{2,\text{fest}} (\vartheta_{\text{schmelz}} - \vartheta_2) + m_2 s_2 - m_2 c_{2,\text{flüssig}} \vartheta_{\text{schmelz}} \\
 \vartheta_{12} &= - \frac{-m_1 c_1 \vartheta_1 + m_2 c_{2,\text{fest}} (\vartheta_{\text{schmelz}} - \vartheta_2) + m_2 s_2 - m_2 c_{2,\text{flüssig}} \vartheta_{\text{schmelz}}}{m_1 c_1 + m_2 c_{2,\text{flüssig}}} \\
 \vartheta_{12} &= \frac{m_1 c_1 \vartheta_1 + m_2 c_{2,\text{fest}} \vartheta_2 - m_2 s_2 + (-m_2 c_{2,\text{fest}} + m_2 c_{2,\text{flüssig}}) \vartheta_{\text{schmelz}}}{m_1 c_1 + m_2 c_{2,\text{flüssig}}}
 \end{aligned}$$

einen von der Schmelztemperatur abhängigen Zusatzterm.

Wenn $\vartheta_{\text{schmelz}} = 0 \text{ °C}$ beträgt (Übergang von Eis zu Wasser), erhalten wir die einfachere Formel ...

$$\vartheta_{12} = \frac{m_1 c_1 \vartheta_1 + m_2 c_{2,\text{fest}} \vartheta_2 - m_2 s_2}{m_1 c_1 + m_2 c_{2,\text{flüssig}}} \quad \text{siehe Beispiel 2 oben}$$

bei der die Schmelztemperatur herausfällt.

Aber Achtung: im Zähler steht $c_{2,\text{fest}}$ und im Nenner steht $c_{2,\text{flüssig}}$.

Ideale und Reale Gase

Modellvorstellung des idealen Gases

In der Thermodynamik ist für die theoretische Analyse die Modellvorstellung eines idealen Gases äusserst wichtig. Die Modellvorstellung geht von den folgenden Annahmen aus ...

- Die Gasteilchen des idealen Gases sind ausdehnungslose Massenpunkte, die sich frei im zur Verfügung stehenden Volumen bewegen können.
- Ideale Gasteilchen selbst belegen somit in ihrem Raum kein Volumen.
- Ideale Gasteilchen üben keine Anziehungs- oder Abstossungskräfte aufeinander aus.
- Es finden lediglich elastische Stösse zwischen der Wand und den Teilchen und zwischen den Teilchen statt. Die Teilchen bewegen sich geradlinig mit konstanter Geschwindigkeit, bis ein Stoss sie in eine andere Richtung lenkt und die Geschwindigkeit verändert.
- Ideale Gasteilchen rotieren und vibrieren nicht. Ihre Energie ist ausschliesslich die kinetische Energie der translatorischen Bewegung im Raum.

Thermische Zustandsgleichung des idealen Gases ($pV = NkT$)

Experimentelle Untersuchungen über Jahrhunderte haben zu den Gasgesetzen von Amontons, Boyle-Marriott und Gay-Lussac geführt. Diese Gasgesetze können kombiniert werden und führen zur thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases. Wir gehen den umgekehrten Weg und starten mit der Zustandsgleichung und leiten daraus die erwähnten Gasgesetze her.

Die **thermische Zustandsgleichung** des idealen Gases lautet ...

$$pV = Nk_B T$$

Sie gibt den Zusammenhang zwischen den folgenden physikalischen Grössen an ...

p	Druck	$[p] = \text{Pa (Pascal)}$
V	Volumen	$[V] = \text{m}^3 \text{ (Kubikmeter)}$
T	Temperatur	$[T] = \text{K (Kelvin)}$
N	Anzahl Teilchen	$[N] = 1$
k_B	Boltzmann-Konstante	$[k_B] = \text{J / K (Joule/Kelvin)}$

mit $k_B \stackrel{\text{exakt}}{=} 1.380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ seit 2019 (SI-Definition)

In verschiedenen Anwendungen wird für die Menge des Stoffs nicht die Anzahl Teilchen N , sondern die Anzahl Mol n oder die Masse m verwendet.

Mit den Definitionen/Beziehungen (dies ist keine neue Physik) ...

SI (2019)	Avogadro Konstante N_A	(1)	$N_A = \frac{N}{n} \stackrel{\text{exakt}}{=} 6.02214076 \cdot 10^{23} \frac{\text{Teilchen}}{\text{mol}}$	
SI (2019)	universelle Gaskonstante R	(2)	$R = N_A k_B \stackrel{\text{exakt}}{=} 8.31446261815324 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	
	molare Masse M	(3)	$M = \frac{m}{n}$	$[M] = \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$
	spezifische Gaskonstante R_i	(4)	$R_i = \frac{R}{M}$	$[R_i] = \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$ tabelliert
	n Anzahl Mol		$[n] = \text{mol (Mol)}$	
	m Masse		$[m] = \text{kg (Kilogramm)}$	

folgen die Identitäten ...

$$N k_B \stackrel{(1)}{=} N_A n k_B \stackrel{(2)}{=} n R \stackrel{(3)}{=} \frac{m}{M} R \stackrel{(4)}{=} m R_i \stackrel{(3)}{=} n M R_i$$

Je nach Anwendung ergeben sich somit die folgenden äquivalenten Formulierungen für die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases ...

$$\frac{pV}{T} = N k_B = n R = m R_i = n M R_i$$

Wie gesehen kann die Teilchenzahl in einem Behälter auf verschiedene Arten dargestellt werden. Wir gehen im Folgenden etwas Näher auf diese verschiedenen Größen ein.

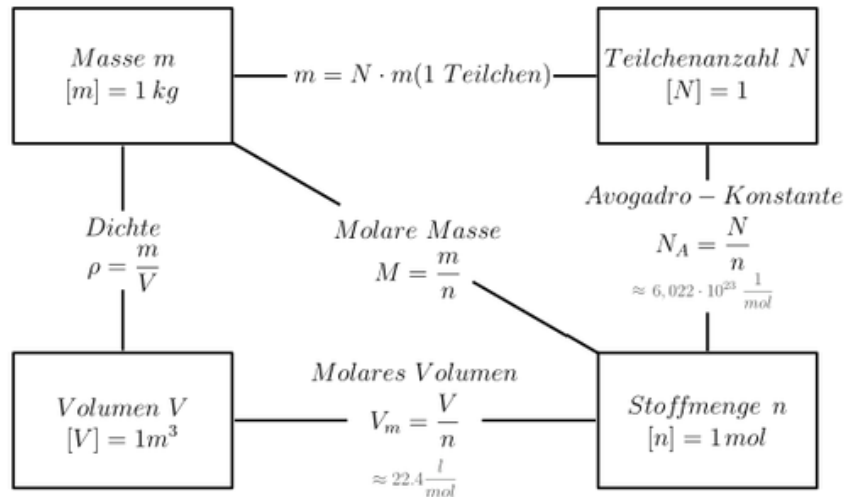


Abbildung Zusammenhang zwischen Masse, Teilchenanzahl, Stoffmenge und Volumen (Link).

Teilchenanzahl

■ Anzahl der Teilchen N

$$[N] = 1$$

■ Avogadro-Konstante N_A

$$N_A \stackrel{\text{exakt}}{=} 6.02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$[N_A] = \text{mol}^{-1}$$

- Die Avogadro-Konstante gibt die Anzahl der Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) pro Mol einer Substanz an.
- Das heisst: Ein Mol einer Substanz enthält N_A Teilchen.
- Es gilt:
$$N = n N_A$$
- Die Avogadro-Konstante ermöglicht somit die Umrechnung zwischen der Anzahl N von Molekülen und der Stoffmenge n in Mol.

■ Anzahl Mol n

$$[n] = \text{mol}$$

- Aus $N = n N_A$ folgt

$$n = \frac{N}{N_A}$$

■ Loschmidt-Zahl n_0

$$n_0 \approx 2.68678011 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3} \quad [n_0] = \text{m}^{-3}$$

- Die Loschmidt-Zahl n_0 gibt die Anzahl der Moleküle pro Volumen eines idealen Gases bei Standardbedingungen (0°C und 101325 Pa) an.
- Sie ergibt sich aus der Zustandsgleichung ($pV = N k_B T$) des idealen Gases zu ...

$$n_0 = \frac{N}{V} = \frac{p_0}{k_B T_0} = \frac{101325 \text{ Pa}}{1.380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 273.15 \text{ K}} \approx 2.68678011 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Masse

- **Masse m** $[m] = \text{kg}$
- **Molekülmasse m_M** (früher: Molekulargewicht) $[m_M] = \text{kg}$ oder u
 - Die Molekülmasse m_M ist die Masse eines Moleküls.
 - Da die Angabe dieser Masse in kg sehr kleine Zahlenwerte beinhaltet, wird sie häufig in der Einheit **atomare Masseneinheit u** angegeben.
 - Die atomare Masseneinheit (u) ist definiert als ein Zwölftel der Masse eines neutralen C^{12} -Atoms:

$$u \approx 1.66053906892(52) \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$
 - Die **relative Molekülmasse M_r** ist die Molekülmasse geteilt durch die atomare Masseneinheit u. Es gilt:

$$M_r = \frac{m_M}{u}$$

$$[M_r] = 1$$

- **Molare Masse M**

- Die molare Masse eines Stoffes ist die Masse m pro Stoffmenge n . Das heisst:

$$M = \frac{m}{n}$$

$$[M] = \text{kg/mol}$$

- Sie erlaubt die Umrechnung zwischen der Masse einer Substanz m und ihrer Stoffmenge n .
- Molare Masse M und Molekülmasse hängen folgendermassen zusammen ...

$$M = \frac{m}{n} = \frac{m}{N/N_A} = N_A \frac{m}{N} = N_A m_M$$

- Der Zahlenwert der molaren Masse M (in g/mol) ist gleich der relativen Molekülmasse (oder relativen Atommasse) M_r .
- Beispiele:

Wasserstoff (H^1)	$M_r = 1.0078252$	$M = 1.0078252 \text{ g/mol}$
Kohlenstoff 12 (C^{12}):	$M_r = 12$	$M = 12 \text{ g/mol}$
Sauerstoff 16 (O^{16}):	$M_r = 15.994915$	$M = 15.994915 \text{ g/mol}$

Volumen

- **Volumen V** $[V] = \text{m}^3$

- **Molares Volumen V_m**

- Das molare Volumen ist das Volumen pro Mol. Das heisst ...

$$V_m = \frac{V}{n}$$

$$[V_m] = \text{m}^3/\text{mol}$$

- **Spezifisches Volumen V_s**

- Das spezifische Volumen ist das Volumen geteilt durch die Masse. Das heisst

$$V_s = \frac{V}{m}$$

$$[V_s] = \text{m}^3/\text{kg}$$

- Das spezifische Volumen ist der Kehrwert der Dichte $\rho = \frac{m}{V}$

- **Molares Normvolumen V_{mn}** $[V_{mn}] = \text{m}^3/\text{mol}$

- Das molare Normvolumen eines Stoffes gibt an, welches Volumen ein Mol dieser Substanz bei Normbedingungen annimmt.
- Für ideale Gase ($pV = nRT$) gilt:

$$V = \frac{nRT}{p} \stackrel{\text{exakt}}{=} \frac{1 \text{ mol} \cdot 8.31446261815324 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 273.15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} \approx 0.022414 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 22.414 \frac{\text{Liter}}{\text{mol}}$$

Innere Energie des idealen Gases

Bei der Untersuchung thermodynamischer Prozesse werden wir die innere Energie des idealen Gases brauchen. Sie lässt sich bestimmen, wenn in einem thermodynamischen Prozess die Volumenänderungsarbeit gleich 0 gesetzt wird (und damit das Volumen unverändert bleibt). Aus dem ersten Hauptsatz erhalten wir dann ...

$$\Delta U = Q$$

Die zugeführte Wärme führt zu einer Temperaturerhöhung ...

$$Q = c_V m \Delta T \quad c_V \text{ heisst bei konstantem Volumen}$$

Gleichsetzen liefert ...

$$\Delta U = c_V m \Delta T$$

Diese Gleichung heisst, dass sich die innere Energie um diesen Betrag verändert. Für ideale Gase (nicht aber für reale Gase mit) gilt auch somit (integriert) ...

$$U = c_V m T$$

Gasgesetze

Die über Jahrhunderte durchgeführten Messungen haben auf die Gasgesetze und zusammenfassend auf die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases geführt ...

$$pV = N k_B T \quad \text{bzw.} \quad pV = nRT$$

Aus dieser Zustandsgleichung lassen sich auf einfache Weise die experimentell bestimmten Gasgesetze (von Amontons, Gay-Lussac und Boyle-Marriott) gewinnen. Dabei wird jeweils eine der drei Grössen p , V , T als konstant angenommen.

Gesetz von Boyle - Mariotte (1662, 1676)

Der Druck eines eingeschlossenen Gases (d.h. n konstant) ist bei **konstanter Temperatur** umgekehrt proportional zum Volumen ...

$$p = \frac{nRT_c}{V} = (nRT_c) \frac{1}{V} = \text{konstant} * \frac{1}{V} \quad pV = \text{konstant}$$

Dies ergibt die sogenannten **Isothermen**.

$$pV = nRT$$

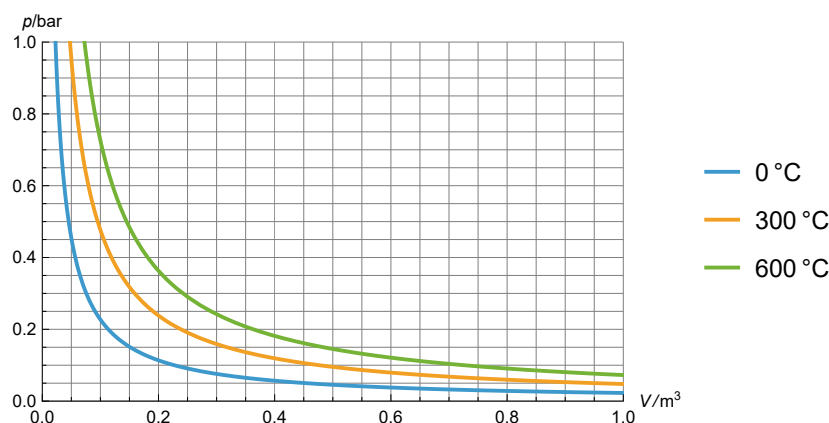


Abbildung Gesetz von Boyle - Mariotte: **Isothermen** im PV-Diagramm ($n = 1 \text{ mol}$)

Gesetz von Amontons (1699?)

Der Druck eines eingeschlossenen Gases (d.h. n konstant) ist bei **konstantem Volumen** der absoluten Temperatur proportional ...

$$p = \frac{nRT}{V_c} = \left(\frac{nR}{V_c}\right) T = \text{konstant} * T \quad \frac{p}{T} = \text{konstant}$$

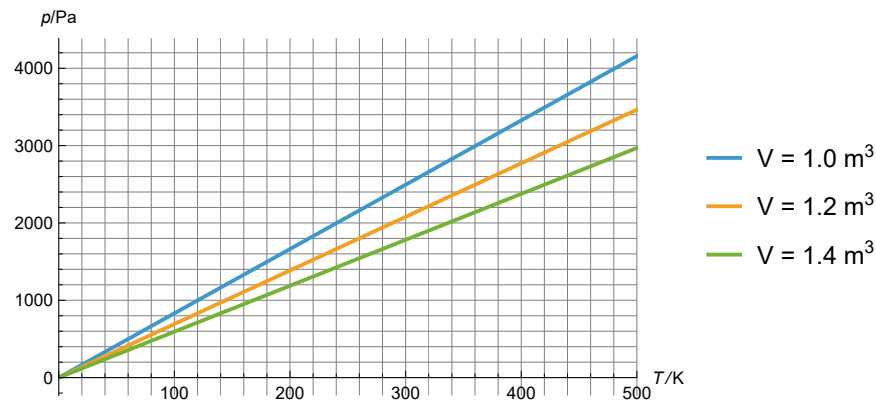


Abbildung Gesetz von Amontons: **Isochoren** im pT-Diagramm ($n = 1 \text{ mol}$)

Gesetz von Gay - Lussac (1802)

Das Volumen eines eingeschlossenen Gases (d.h. n konstant) ist bei **konstantem Druck** der absoluten Temperatur proportional.

$$V = \frac{nRT}{p_c} = \left(\frac{nR}{p_c}\right) T = \text{konstant} * T \quad \frac{V}{T} = \text{konstant}$$

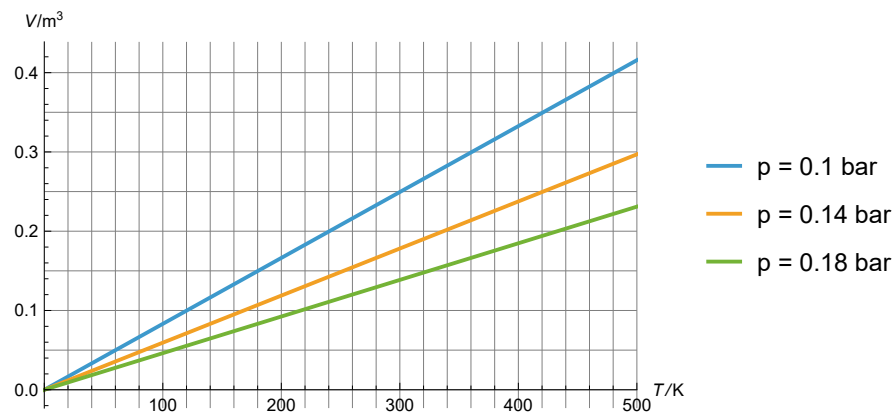


Abbildung Gesetz von Gay - Lussac: **Isobaren** im VT-Diagramm ($n = 1 \text{ mol}$)

Satz von Avogadro (1811)

Der Satz von Avogadro sagt aus.

Gleiche Volumina idealer Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Moleküle .

Dies können wir einfach zeigen. Aus der thermischen Zustandsgleichung ergibt sich die Beziehung ...

$$N = \frac{p_c V_c}{k_B T_c} \quad N = \text{gleich}$$

Die Anzahl N ist bei gleichem Volumen, gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich.

Zustandsgleichung des realen Gases

Reale Gase

Die oben erwähnte thermische Zustandsgleichung gilt exakt nur für das hypothetische ideale Gas. Die meisten Gase kommen den Eigenschaften des idealen Gases nahe, wenn ihre Temperatur nicht zu tief (d.h. sie liegt genügend weit oberhalb des Kondensationspunktes), wenn der Druck nicht zu hoch (d.h. dass ausser beim Zusammenstoss kaum Kräfte zwischen den Molekülen wirken) und wenn das Volumen nicht zu klein (d.h. genügend gross im Verhältnis zum Eigenvolumen) sind. In der Nähe des Kondensationspunktes (hoher Druck, tiefe Temperatur) weichen die Eigenschaften realer Gase von denen des idealen Gases ab.

Etwa um 1860 herum begann man an verschiedenen Orten, sich näher mit den beobachteten Abweichungen vom idealen Gaszustand zu beschäftigen. Clausius hatte vorgeschlagen, die ideale Gasgleichung um neue Terme zu erweitern, welche die Kräfte zwischen den Molekülen beschreiben. Das war ein kühner Gedanke, denn die Existenz von Atomen oder Molekülen war bei den Physikern damals noch sehr umstritten, obwohl die Chemiker schon längst damit umgingen.

Es gab viele Ansätze für diese Anpassungen ...

- **Virialentwicklung** (Link) $p V_m = R T \left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \right)$
- **Van-der-Waals Gleichung** (Link) $\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = R T$
- Und viele mehr. In einem Handbuch der Experimentalphysik von 1929 sind 56 (!) solcher Gleichungen aufgeführt.

Bemerkungen

- In den obigen Gleichungen ist V_m das molare Volumen: $V_m = \frac{V}{n}$.
- Die Koeffizienten der beiden obigen Darstellungen lassen sich ineinander umrechnen.
- Wenn die Virialentwicklung nur bis zum dritten Glied (d.h. bis $C(T)$) genommen wird, gilt die folgende Umrechnung von a , b in B , C

$$B = b - \frac{a}{RT} \qquad C = b^2$$

und umgekehrt ...

$$a = R T \left(\sqrt{C} - B \right) \qquad b = \sqrt{C}$$

Wir werden hier nur die van-der-Waals Zustandsgleichung besprechen.

Van-der-Waals Gleichung

Eine Verbesserung des Modells des idealen Gases besteht in den folgenden Anpassungen ...

- Das Gasvolumen (in der Zustandsgleichung) ist um das sogenannte **Kovolumen** zu verkleinern, das kleinste Volumen, auf das die Moleküle der Gasmasse gebracht werden können. Das Kovolumen beträgt etwa das Vierfache des Eigenvolumens des Moleküls. Denn (siehe Abbildung (a)) ...
 - Der Abstand der Moleküle beträgt mindestens $2R$. Dies entspricht einem Volumen von $V = \frac{4\pi}{3} (2R)^3 = 8 \cdot \left(\frac{4\pi}{3} R^3 \right)$, also dem 8-fachen Volumen eines Moleküls. Dies gilt für 2 Moleküle. Pro Molekül müssen wir das halbieren und erhalten den Faktor 4.

- Der in der Zustandsgleichung des idealen Gases vorkommende Druck ist um den sogenannten **Kohäsionsdruck** bzw. **Binnendruck** zu erhöhen. Dieser kommt auf Grund der Kohäsion zwischen den Molekülen zu Stande. Die Berechnung ist relativ aufwändig. Ein einfaches Argument lautet, dass die anziehende Kraft zweier Teilvolumina des Gases proportional zur Anzahl der Wechselwirkungen zwischen den Atomen in den beiden Teilvolumina ist (siehe Abbildung (b)), und diese ist proportional zum Quadrat der Anzahl an Molekülen in diesem Teilvolumen bzw. der Gasdichte bzw. von $\left(\frac{n}{V}\right)^2$.

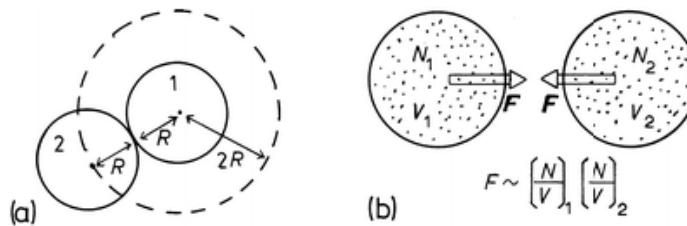


Abbildung Illustration zum Kovolumen und zum Kohäsionsdruck (Stierstadt).

Mit diesen Anpassungen erhalten wir die von Johannes van der Waals (1837-1923, Link) im Jahre 1873 aufgestellte **van-der-Waals Gleichung** mit den beiden van-der-Waals Konstanten a und b ...

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

p, V, T, n	Druck, Volumen, Temperatur, Anzahl Mol		
R	Universelle Gaskonstante		
a	anziehend	$[a] = \text{Pa m}^6 / \text{mol}^2$	tabelliert
b	abstoßend	$[b] = \text{m}^3 / \text{mol}$	tabelliert

Wenn man diese Gleichung durch die Anzahl Mol n teilt, erhält man die Gleichung mit dem molaren Volumen $V_m = \frac{V}{n}$...

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT$$

Bemerkung

- Diese Zustandsgleichung geht für $a = 0$ und $b = 0$ in die Zustandsgleichung des idealen Gases ($pV = nRT$) über.

Die Isothermen der van-der-Waals Zustandsgleichung ergeben das folgende pV-Diagramm.

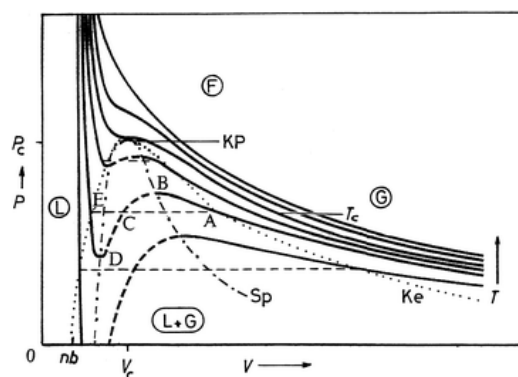


Abbildung Isothermen für ein van-der-Waals Gas (Stierstadt, Abb. 11.9)

- KP kritischer Punkt
- T_c kritische Isotherme
- strichpunktierte Linie: Spinodale S_p , verbindet Maxima bzw. Minima miteinander
- punktierte Linie: Koexistenzkurve (Ke)
- gestrichelte Linie: Isobarenstücke bzw. Gleichgewicht im Zweiphasengebiet
- B-D (+ gestrichelte Isotherme): instabil
- E-D, B-A metastabil

Bemerkungen

- Der Wendepunkt mit horizontaler Tangente entspricht dem **kritischen Punkt** (den man mit Hilfe der Gleichungen $\frac{dp}{dV}=0$ und $\frac{d^2p}{dV^2}=0$ erhält) ...

$$\begin{aligned} \text{kritische Temperatur} & T_{KP} = \frac{8a}{27bR} \\ \text{kritischer Druck} & p_{KP} = \frac{a}{27b^2} \\ \text{kritisches Volumen} & V_{KP} = 3nb \end{aligned}$$

- Die Kombination dieser drei Gleichungen ergibt ...

$$\frac{p_{KP} V_{KP}}{T_{KP}} = \frac{3}{8} n R$$

- Mit Hilfe der experimentell bestimmten Daten des kritischen Punktes (p_{KP} , V_{KP} , T_{KP}) können die van-der-Waals Konstanten bestimmt werden ...

$$a = \frac{3 p_{KP} V_{KP}^2}{n^2} \qquad b = \frac{V_{KP}}{3n}$$

- Nur unterhalb der kritischen Temperatur lassen sich Gase durch Druck verflüssigen.
- Die van-der-Waals Gleichung beschreibt das Verhalten des Stoffes im fluiden und gasförmigen Zustand und teilweise auch im flüssigen Zustand recht genau, wenn man der Koexistenzkurve nicht zu nahe kommt.
- Der Verlauf der Isothermen im Zweiphasengebiet flüssig/gasförmig stimmt jedoch nicht mit der Beobachtung überein.
 - Das Experiment "Isobares Schmelzen" hat gezeigt, dass im Gleichgewicht sowohl der Druck als auch die Temperatur konstant sind.
 - Der Verlauf der van-der-Waals Gleichung A-B-C-D-E ist hingegen kurvig.
 - Ausserdem ist vor allem der Bereich D-B völlig unrealistisch. Hier würde das Volumen bei Druckerhöhung zunehmen, was noch nie beobachtet wurde.
 - Der Bereich D-C-B ist somit instabil.
 - Die Strecke E-D kann durchlaufen werden (Überhitzen einer Flüssigkeit), wenn die Blasenbildung verhindert wird (keine Keime bzw. Blasen). Bei Normdruck kann bei Wasser eine Überhitzung um 50 K erreicht werden. Wasser verdampft dann bei 150 °C.

- Die Strecke A-B kann durchlaufen werden (Unterkühlen eines Gases), wenn die Tröpfchenbildung verhindert wird (keine Keime bzw. Tröpfchen). Bei Normdruck kann bei Wasser eine Unterkühlung bis 10 K erreicht werden.
- Die van-der-Waals Gleichung kann diesen Bereich nicht korrekt wiedergeben. Sie berücksichtigt das Vorhandensein von zwei verschiedenen Phasen unterhalb der Koexistenzkurve nicht.
- Mit Hilfe der **Maxwell-Konstruktion** kann die Lage dieser Isotherme gefunden werden. Die Fläche unterhalb (E-D-C) und oberhalb (A-B-C) müssen gleich gross sein.

Anwendung

- Überhitzung: Blaskammer (Link)
- Unterkühlung: Nebelkammer (Link)

Kühlen und Verflüssigen von Gasen

Einleitung

Die Expansion eines realen Gases ist die wirkungsvollste und am weitesten verbreitete Methode, um tiefe Temperaturen unterhalb von etwa -50 °C herzustellen und Gase zu verflüssigen. Andere Verfahren wie Gefrierpunktserniedrigung (Salzen) und Peltier-Effekt (Link) sind auf höhere Temperaturen beschränkt. Mit der Gasexpansion überdeckt man dagegen den ganzen Bereich von 0 °C bis etwa 1 K hinunter (Stierstadt, Seite 849).

Es gibt verschiedene Prozesse, die zu einer solchen Temperaturerniedrigung führen können. Wir untersuchen hier nur die verschiedenen adiabatischen Expansionen (bei denen keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird) ...

- Adiabatische Expansion ins Vakuum (Gay-Lussac bzw. Joule Effekt).
- Adiabatische Expansion mit Arbeitsleistung bei konstanter Entropie.
- Adiabatische Expansion bei konstanter Enthalpie (Joule-Thomson bzw. Joule-Kelvin Effekt).
- Linde Verfahren

Adiabatische Expansion ins Vakuum (Gay-Lussac bzw. Joule Effekt)

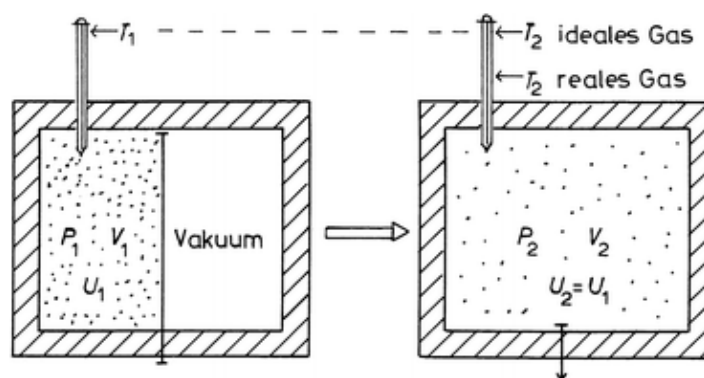


Abbildung Gay-Lussac bzw. Joule Effekt zur Expansion von Gasen ins Vakuum

- Keine Temperaturänderung beim idealen Gas.
- Temperaturreduktion beim realen Gas.

Eine Trennwand zwischen Gas und Vakuum wird ohne Arbeitsleistung ($\Delta W = 0$) und ohne Wärmezufuhr- oder Wärmeabfuhr ($\Delta Q = 0$) entfernt. Auf Grund des ersten Hauptsatzes ist damit auch die Änderung der inneren Energie U und damit (für ein ideales Gas) die Änderung der Temperatur gleich 0. Das heisst, ein ideales Gas kann man durch Expansion allein nicht kühlen.

Wenn man für den Versuch jedoch ein reales Gas verwendet, dann muss bei der Vergrösserung des Volumens Arbeit gegen die anziehenden Kräfte der Moleküle geleistet werden. Die Zunahme der potentiellen Energie auf Grund des grösseren Abstands führt zu einer Abnahme der kinetischen Energie. Und kleinere kinetische Energie bedeutet tiefere Temperatur.

Adiabatische Expansion mit Arbeitsleistung bei konstanter Entropie

Diese Methode (die sowohl für ideale als auch für reale Gase funktioniert) wird im folgenden Aufbau im dritten Schritt durchgeführt ...

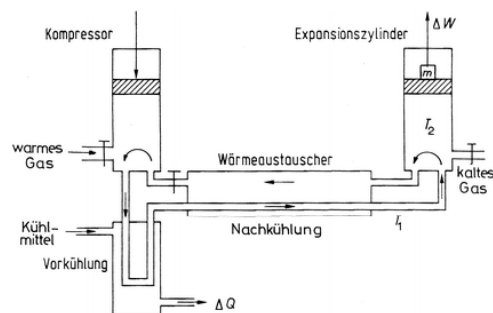


Abbildung Prozessschritte

- 1) Kompression (Gas erwärmt sich)
- 2) Zweimaliges Kühlen
- 3) Adiabatische Entspannung und weitere Abkühlung unter Arbeitsleistung

Aus der Adiabatangleichung (siehe Kapitel "Thermodynamische Prozesse") kann man für einen reversiblen quasistatischen Prozess die folgende Temperaturdifferenz erzielen:

$$\Delta T = T_1 \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right)$$

Adiabatische Expansion bei konstanter Enthalpie (Joule-Thomson Effekt)

Der **Joule-Thomson** Effekt beschreibt die Temperaturänderung eines Gases, wenn es ...

- sich unter konstant gehaltener Enthalpie (isenthalpische Expansion) ausdehnt,
- indem es von einem Behälter hohen Drucks durch eine Drosselstelle (z. B. ein Ventil oder ein poröser Stopfen) in einen Bereich mit niedrigem Druck strömt,
- ohne dabei Wärme mit der Umgebung auszutauschen oder Arbeit zu verrichten.

Diesen Effekt kennen wir vom Fahrradschlauch. Wenn das Ventil entfernt wird, strömt die Luft mit grosser Geschwindigkeit aus und kühlt sich merklich ab.

Ob sich das Gas abkühlt oder erwärmt, hängt von der Anziehungs- und Abstossungskraft zwischen den Molekülen ab.

- Um sich auszudehnen (und das grössere Volumen zu füllen), müssen die Gasmoleküle die zwischen ihnen wirkenden Anziehungskräfte überwinden.
- Die Energie für diese Überwindung der Anziehungskräfte stammt aus der inneren kinetischen Energie des Gases.
- Da die kinetische Energie abnimmt, sinkt die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle und damit die Temperatur des Gases.

Die Richtung (Zunahme / Abnahme) und die Stärke der Temperaturänderung hängt von der Gasart, der Anfangstemperatur und den Drücken ab. Die meisten Gase kühlen sich bei Umgebungstemperatur ab, während sich Gase wie Wasserstoff und Helium unter bestimmten Bedingungen erwärmen.

Der Joule-Thomson Effekt wird in grosstechnischen Anwendungen wie der Gasverflüssigung (siehe Abschnitt Linde-Verfahren) und in Kältemaschinen genutzt.

Ideale Gase zeigen keinen Joule-Thomson Effekt, weil das Modell des idealen Gases keine zwischenmolekularen Kräfte beinhaltet.

Im Jahr 1853 haben Prescott Joule und William Thomson (der spätere Lord Kelvin) die untenstehende Anordnung benutzt, um diesen Effekt genauer zu studieren.

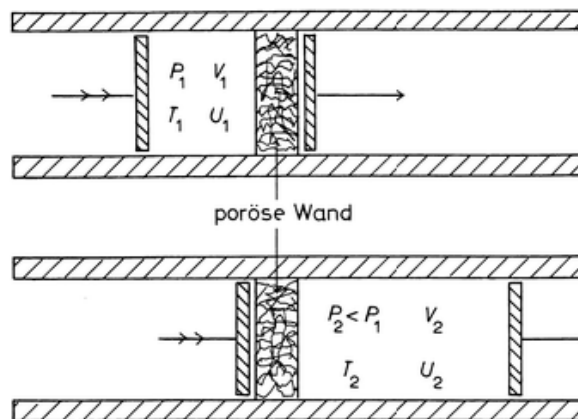


Abbildung Strömung des Gases durch einen porösen Stopfen beim Joule-Thomson Effekt.

Reale Gase kühlen sich bei einer gedrosselten Entspannung ($\Delta p < 0$) geringfügig ab. Es gilt ...

$$\Delta T = \mu_{JT} \Delta p$$

ΔT Temperaturänderung bei der Entspannung

Δp Druckänderung bei der Entspannung

μ_{JT} **Joule-Thomson Koeffizient** $[\mu_{JT}] = \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$

Bemerkungen

- Der Joule-Thomson Koeffizient μ_{JT} ist abhängig von der Gasart, dem Anfangsdruck und der Anfangstemperatur.
- Für das reale Gas ergibt sich der Joule-Thomson Koeffizient zu: $\mu_{JT} = \frac{V}{c_p} (\alpha_p T - 1)$,
Volumenausdehnungskoeffizient α_p
- Eine Abkühlung tritt nur ein, wenn die Anfangstemperatur kleiner ist als die **Inversionstemperatur** T_i .
 - Oberhalb der Inversionstemperatur ist $\mu_{JT} < 0$ und eine Entspannung führt zu einer Erwärmung.
 - Die Inversionstemperatur ist druckabhängig.
 - Bei Normdruck beträgt sie zum Beispiel für Luft zirka 621°C.
 - Die Inversionstemperatur lässt sich aus den van-der-Waals Konstanten berechnen ...

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = 6.75 \cdot T_{KP}$$

Die folgende Abbildung gibt eine Übersicht.

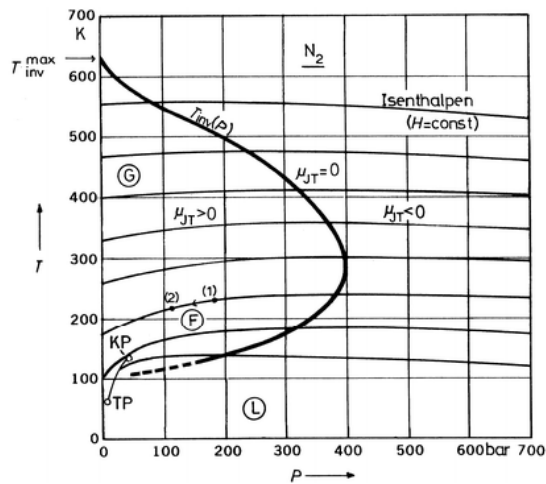


Abbildung Tp-Diagramm für Stickstoff

Bemerkungen

- Isenthalpen sind die Kurven gleicher Enthalpie.
- Die Maxima der Isenthalpen ergeben die Inversionstemperaturen.
- Die Kurve zwischen TP und KP ist die Dampfdruckkurve.
- Wenn die Isenthalpe die Dampfdruckkurve trifft, startet die Verflüssigung.

Vergleich

Wir vergleichen im Folgenden die drei Methoden bei den folgenden Bedingungen ...

- | | | |
|----------------------|-------------------|--|
| ■ Material | Argon | |
| ■ Temperatur T_1 | 300 Kelvin | |
| ■ Volumen V_1, V_2 | 1 Liter / 2 Liter | |
| ■ Druck p_1, p_2 | Pozesse 1 und 2 | 10^5 Pascal |
| | Prozess 3 | $p_1 = 2.44 \cdot 10^6$ Pa, $p_2 = 1.22 \cdot 10^6$ Pa |

Wir erzielen die folgenden Temperaturerniedrigungen ...

- P1 - Adiabatische Expansion ins Vakuum (Gay-Lussac bzw. Joule Effekt).
 - $\Delta T = -5.4$ K
 - Dies ist ein einmaliger Prozess.
 - Das Problem bei diesem Prozess ist, dass nicht nur das Gas, sondern auch die Wände des Behälters Wärme aufnehmen (auch wenn Material mit kleiner Wärmekapazität genommen wird) und so die theoretische Abkühlung nicht erreicht wird.

- P2 - Adiabatische Expansion mit Arbeitsleistung bei konstanter Entropie
 - $\Delta T = -111 \text{ K}$
 - Viel effektiver als die Gay-Lussac Methode.
 - Das Problem ist, dass mit abnehmender Temperatur eine kleinere Temperaturdifferenz erzielt wird.
 - Diese Methode arbeitet ausserdem mit Arbeitsleistung (Kolben, Turbine). Unterhalb von zirka -50°C gibt es kaum noch genügend wirksame Schmiermittel für die mechanisch bewegten Teile von Kolben und Turbinen.
 - Sie ist also nicht geeignet, um sehr tiefe Temperaturen zu erzielen.
- P3 - Adiabatische Expansion bei konstanter Enthalpie (Joule-Thomson Effekt)
 - $\Delta T = -4.5 \text{ K}$
 - Nach kurzer Zeit wird ein stationärer Zustand erreicht, und es findet kein Wärmefluss Wand/Gas statt.
 - Diese Methode kann wiederholt angewendet werden.
 - Sie hat den Vorteil, dass ΔT mit tieferer Temperatur immer grösser wird.

Linde-Verfahren

Das heute meistens zur Temperaturabsenkung angewandte **Linde-Verfahren** wurde von Carl von Linde (1842-1934, Link) im Jahre 1876 erfunden und besteht aus den folgenden Schritten ...

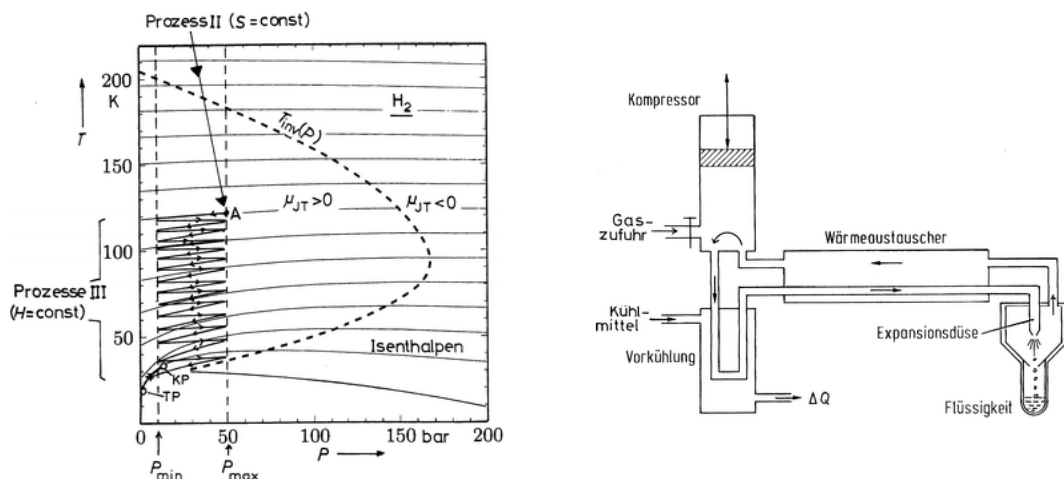


Abbildung a) Tp-Diagramm für das Linde Verfahren (Stierstadt, Abb. 11.19)
 b) Prinzip des Linde Verfahrens (Stierstadt, Abb. 11.18)

- Zunächst wird das Gas mit Hilfe des oben beschriebenen Prozesses "Adiabatische Expansion mit Arbeitsleistung bei konstanter Entropie" bis zum Punkt A abgekühlt.
- Dieser Punkt liegt im Bereich mit $\mu_{JT} > 0$ und eignet sich somit für die Abkühlung mit Hilfe des Joule-Thomson Effekts.
- Dann wird abwechselnd annähernd isenthalp bis P_{min} expandiert und isotherm bis P_{max} komprimiert, solange bis man die gewünschte Temperatur erreicht hat oder zur Verflüssigung auf die Dampfdruckkurve (zwischen TP und KP gelegen) trifft.
- Die bei der Kompression entstehende Wärme wird in einem Kühler entzogen.

Volumen- und Längenänderung (α , γ)

Auf Grund einer Temperaturänderung können sich Körper, Flüssigkeiten oder Gase je nach Situation unterschiedlich verändern (Link). In diesem Kapitel besprechen wir die Änderung der Grössen Länge, Fläche und Volumen von Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen und die sogenannten **thermischen Ausdehnungskoeffizienten** (englisch coefficient of thermal expansion CTE). Diese Wärmeausdehnung ist abhängig vom verwendeten Material. Es handelt sich somit um eine stoffspezifische Materialkonstante.

Da die Wärmeausdehnung bei vielen Stoffen nicht gleichmässig über alle Temperaturbereiche erfolgt, ist auch der Wärmeausdehnungskoeffizient selbst temperaturabhängig und wird deshalb für eine bestimmte Bezugs-temperatur oder einen bestimmten Temperaturbereich angegeben.

Ausdehnung von Festkörpern

Bemerkung: Es gibt Ausnahmen zu dem im Folgenden beschriebenen Verhalten bei der sogenannten weichen kondensierten Materie: z.B. Gummi.

Bei Erwärmung von Festkörpern nimmt die Amplitude der schwingenden Moleküle zu und ihr gegenseitiger Abstand vergrössert sich. Sie dehnen sich beim Erwärmen nach allen Seiten aus. Die Länge eines Stabes ändert sich (in guter Näherung) proportional zur Temperaturerhöhung ΔT und zur Ausgangslänge L (der Stab dehnt sich natürlich in gleichem Masse auch quer zur Länge aus) ...

$$\Delta L \propto L \Delta T$$

Die Proportionalitätskonstante ist der sogenannte **Längenausdehnungskoeffizient α** . Die Formel lautet somit ...

$$\Delta L = \alpha L \Delta T$$

$$[\alpha] = \frac{1}{K}$$

Wir können dies auch anders formulieren: für die **relative** Längenänderung ...

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha \Delta T$$

oder für die **absolute** Länge des erwärmten Stabes ...

$$L_2 = L_1 + \alpha L_1 \Delta T = L_1(1 + \alpha \Delta T) \quad L_1 \text{ (Anfangslänge), } L_2 \text{ (Länge nach der Erwärmung)}$$

oder für das **Verhältnis** der Längen ...

$$\frac{L_2}{L_1} = 1 + \alpha \Delta T$$

Typische Längenausdehnungskoeffizienten sind (Achtung: unterschiedliche Angaben bei verschiedenen Quellen) ...

Material	$\alpha / (10^{-6} / K)$
Eis (0°C)	0.502
Invar	0.55 ... 2.0
Diamant	1.18
Glas	3 ... 10
Stahlbeton	10 ... 15
Baustahl	12
Eisen	12.1
Aluminium	23.8
Plexiglas	70 ... 100
PVC	150 ... 200

Tabelle Längenausdehnungskoeffizient α von 0°C bis 100 °C (u.a. Kuchling, Tabelle 10)

Bei bekanntem Längenausdehnungskoeffizient lassen sich die Flächen- und Volumenausdehnungskoeffizienten von Festkörpern leicht berechnen. Hier beispielhaft für eine quadratische Fläche ...

$$\begin{aligned}\Delta A &= A_2 - A_1 = L_2^2 - L_1^2 = (L_1 + \alpha L_1 \Delta T)^2 - L_1^2 = (L_1^2 + 2 L_1 \alpha L_1 \Delta T + \alpha^2 L_1^2 \Delta T^2) - L_1^2 \\ &= 2 \alpha L_1^2 \Delta T + \alpha^2 L_1^2 \Delta T^2 \approx 2 \alpha L_1^2 \Delta T = 2 \alpha A_1 \Delta T\end{aligned}$$

Bemerkungen

- A_1, A_2, L_1, L_2 Flächen und Längen vor bzw. nach der Temperaturänderung
- ΔT Temperaturänderung
- α Längenausdehnungskoeffizient
- Wegen der Kleinheit von α ist $\alpha^2 L_1^2 \Delta T^2$ viel kleiner als $2 \alpha L_1^2 \Delta T$, und wir haben diesen Term gestrichen.
- Der Flächenausdehnungskoeffizient ist also näherungsweise doppelt so gross wie der Längenausdehnungskoeffizient.

Analog folgt für den Volumenausdehnungskoeffizienten bei einem kubusförmigem Festkörper ...

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_2 - V_1 = L_2^3 - L_1^3 = (L_1 + \alpha L_1 \Delta T)^3 - L_1^3 \\ &= (L_1^3 + 3 L_1^2 \alpha L_1 \Delta T + 3 L_1 \alpha^2 L_1^2 \Delta T^2 + \alpha^3 L_1^3 \Delta T^3) - L_1^3 \\ &= 3 L_1^2 \alpha L_1 \Delta T + 3 L_1 \alpha^2 L_1^2 \Delta T^2 + \alpha^3 L_1^3 \Delta T^3 \approx 3 \alpha L_1^3 \Delta T = 3 \alpha V_1 \Delta T\end{aligned}$$

- Wir haben bei der Herleitung wegen der Kleinheit von α die Terme mit α^2 und α^3 gestrichen.
- Der Volumenausdehnungskoeffizient ist dreimal so gross wie der Längenausdehnungskoeffizient.

Bemerkungen

- Es gibt Stoffe wie zum Beispiel Holz, die **anisotrop** sind und in unterschiedliche Richtungen unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten haben.
- Bei **Holz** ist die Ausdehnung quer zur Faser etwa 10 x grösser als längs der Faser.
- **Invar** ist eine Eisen-Nickel-Legierung mit einem sehr geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten. Fe₆₅ Ni₃₅ Invar hat bei 20 °C bis 90 °C einen Längenausdehnungskoeffizient von 1.7 bis $2.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Ausdehnung von Flüssigkeiten

Flüssigkeiten dehnen sich viel stärker aus als Festkörper. Wie diese dehnen sie sich in alle drei Raumrichtungen aus. Im Unterschied zum Festkörper nehmen sie jedoch die Form des Gefässes an.

In guter Näherung ist die Volumenänderung proportional zur Temperaturänderung ΔT und dem Ausgangsvolumen V ...

$$\Delta V = \gamma V \Delta T \quad [\gamma] = \frac{1}{\text{K}}$$

Die Proportionalitätskonstante heisst **Volumenausdehnungskoeffizient** γ und hat die Einheit 1 geteilt durch Kelvin.

Wenn sich das Volumen ändert, dann ändert sich auch die Dichte ρ , denn $\rho = \frac{m}{V}$.

Wenn sich das Volumen auf Grund der Temperaturänderung von V_1 auf V_2 ändert, dann ändert sich das Dichteverhältnis folgendermassen ...

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_1}{V_1(1 + \gamma \Delta T)} = \frac{1}{1 + \gamma \Delta T} \quad \rho_2 = \frac{\rho_1}{1 + \gamma \Delta T}$$

Typische Volumenausdehnungskoeffizienten für Flüssigkeiten sind ...

Material	$\gamma / (10^{-3} / \text{K})$
Ethanol	1.1
Methanol (0°C)	1.2
Petroleum	0.96
Quecksilber	0.182
Wasser	0.207

Tabelle Volumenausdehnungskoeffizienten γ (Kuchling, 20°C, Tabelle 11)

Bemerkungen

- Der Volumenausdehnungskoeffizient ist leicht temperaturabhängig. Im Bereich zwischen 0 und 40°C gelten die Tabellenwerte mit ausreichender Genauigkeit.
- Dies gilt nicht für Wasser!
 - Sein Volumenausdehnungskoeffizient ist stark veränderlich. Im Bereich von 0°C bis 4°C sogar negativ.
 - Deshalb hat Wasser bei 4°C seine grösste Dichte.
- Bei Abkühlung ist die Temperaturänderung ΔT negativ.
- Wir müssen beachten, dass sich auch das Volumen des Behälters auf Grund der Temperaturänderung verändert.

Ausdehnung von Gasen

Beim Erwärmen nimmt die Geschwindigkeit (und damit die durchschnittliche Bewegungsenergie) der Gasmoleküle zu.

Das Verhalten der Gase ist jedoch grundsätzlich anders als das der Festkörper und der Flüssigkeiten. Die Gase füllen das ganze Volumen eines Behälters aus.

Wir können das Verhalten der Gase, die sich weit oberhalb des Siedepunktes wie ein ideales Gas verhalten, mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases beschreiben ...

$$pV = N k_B T$$

und stellen fest, dass beim Erwärmen des Gases das Produkt pV aus Druck und Volumen zunimmt.

Wir können somit bei Gasen die Volumenänderung (bei konstantem Druck) oder die Druckänderung (bei konstantem Volumen) untersuchen.

Volumenänderung (bei konstantem Druck)

Der Verlauf der Zustandsgleichung des idealen Gases sieht folgendermassen aus ...

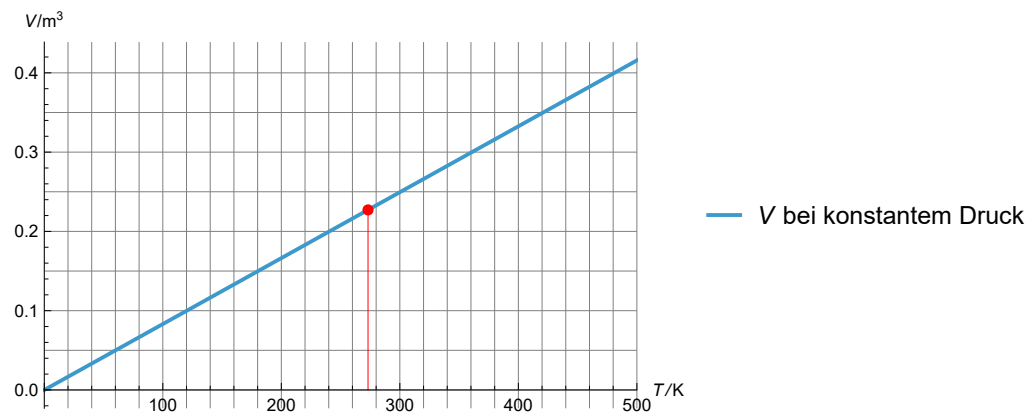


Abbildung Temperaturabhängigkeit des Volumens bei konstantem Druck.

$$V[T] = \frac{nR}{p_c} T \quad n = 1 \text{ mol}, p_c = 10^4 \text{ Pa}$$

Wir sehen, dass die Steigung der Kurve bzw. das Verhältnis $\frac{\Delta V}{\Delta T}$ immer gleich ist ...

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} = \frac{\left(\frac{nR}{p_c}\right)T_2 - \left(\frac{nR}{p_c}\right)T_1}{T_2 - T_1} = \frac{nR}{p_c} = \text{konstant}$$

Dies ist auch klar aus der Zustandsgleichung des idealen Gases ...

$$V = \left(\frac{nR}{p_c}\right) T$$

Was heisst das nun für die relative Änderung?

Aus der Zustandsgleichung folgt für konstanten Druck p_c bei zwei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 ...

$$V_1 = \left(\frac{nR}{p_c}\right) T_1 \quad V_2 = \left(\frac{nR}{p_c}\right) T_2$$

die relative Volumenänderung ...

$$\frac{\Delta V}{V_1} = \frac{V_2 - V_1}{V_1} = \frac{\left(\frac{nR}{p_c}\right)T_2 - \left(\frac{nR}{p_c}\right)T_1}{\left(\frac{nR}{p_c}\right)T_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1} = \frac{1}{T_1} \Delta T$$

Mit der üblichen Definition $\frac{\Delta V}{V_1} = \gamma \Delta T$ für den Volumenausdehnungskoeffizienten γ ergibt sich für das ideale Gas ...

$$\gamma = \frac{1}{T_1}$$

Der Volumenausdehnungskoeffizient ist umgekehrt proportional zur Temperatur und somit stark temperaturabhängig! Für $T_1 = 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$ ergibt sich ...

$$\gamma = \frac{1}{273.15 \text{ K}} \approx 0.003661 \text{ K}^{-1} = 3661 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \text{bei } 0^\circ\text{C}$$

Bemerkungen

- Der Volumenausdehnungskoeffizient für ideale Gase kann auch für Edelgase, Wasserstoff und Sauerstoff verwendet werden.
- Für andere Gase ergeben sich Abweichungen.

Material	$\gamma / (10^{-3} / \text{K})$
Ideales Gas	3.661
Argon	3.68
Helium	3.66
Neon	3.66
Wasserstoff	3.66
Sauerstoff	3.67
Stickstoff	3.67
Luft	3.67
Kohlenstoffdioxid	3.73
Wasserdampf	3.94

Tabelle Volumenausdehnungskoeffizienten γ (Kuchling, Tabelle 12)
bei 0 bis 100°C und 1013 hPa

Druckänderung (bei konstantem Volumen)

In ähnlicher Art und Weise können wir auch die Spannungsänderung bei idealen Gasen untersuchen. Bei konstantem Volumen ergibt sich der folgende Kurvenverlauf.

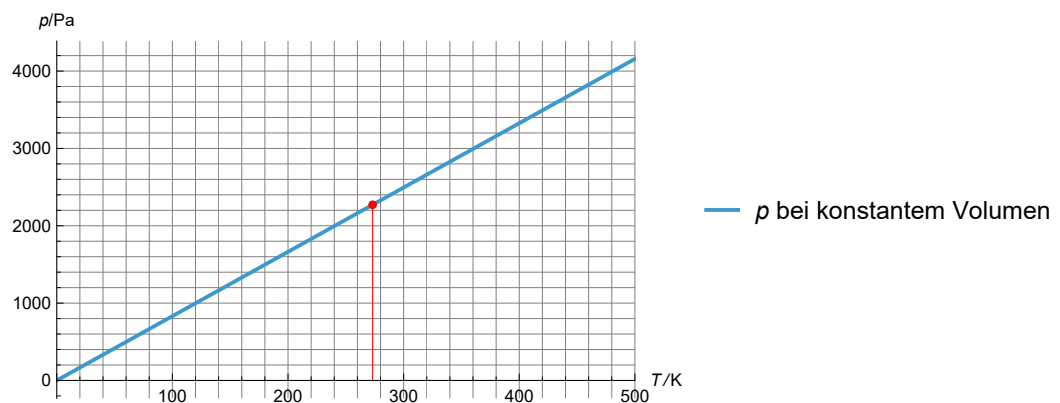


Abbildung Temperaturabhängigkeit des Drucks bei konstantem Volumen.

$$p[T] = \frac{nR}{V_c} T \quad n = 1 \text{ mol}, V_c = 1 \text{ m}^3$$

Wir erhalten aus der Zustandsgleichung des idealen Gases bei konstantem Volumen ...

$$\frac{\Delta p}{p_1} = \frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{\left(\frac{nR}{V_c}\right)T_2 - \left(\frac{nR}{V_c}\right)T_1}{\left(\frac{nR}{V_c}\right)T_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1} = \frac{1}{T_1} \Delta T$$

Mit der Definition ...

$$\frac{\Delta p}{p_1} = \gamma \Delta T$$

für den **Spannungskoeffizienten** γ erhalten wir ...

$$\gamma = \frac{1}{T_1}$$

Der Spannungskoeffizient ist temperaturabhängig! Für $T_1 = 0\text{ °C} = 273.15\text{ K}$ ergibt sich somit ...

$$\gamma = \frac{1}{273.15\text{ K}} \approx 0.003661\text{ K}^{-1} = 3661 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1} \quad \text{bei } 0\text{ °C}$$

Bemerkung

- Der Spannungskoeffizient ist bei allen Gasen fast gleich.
- Der Spannungskoeffizient des idealen Gases ist gleich dem Volumenausdehnungskoeffizienten des idealen Gases.

Vergleich der Ausdehnung bei Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen

Die folgende Abbildung gibt eine Übersicht der Ausdehnung von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern.

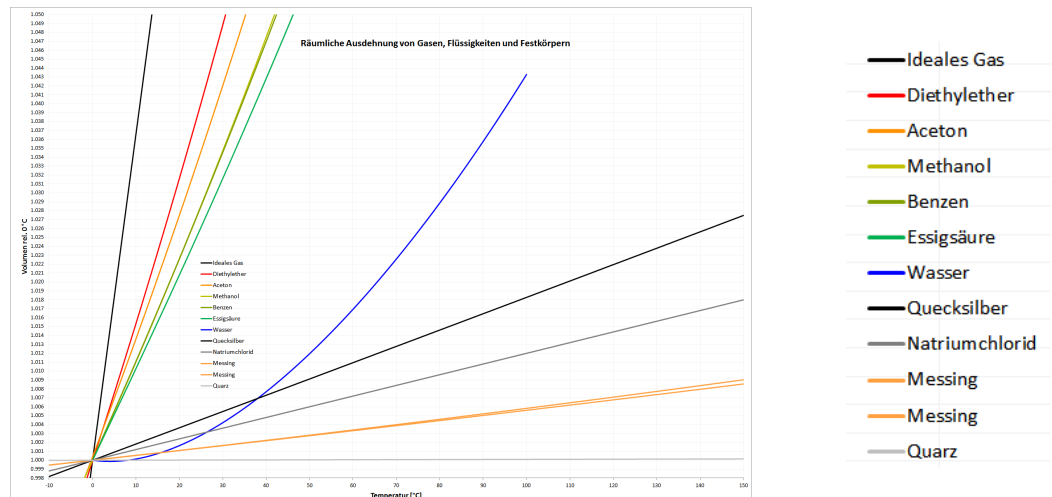


Abbildung Die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses $\frac{V(t)}{V_{0\text{ °C}}}$. (Link)
Abszisse (10 °C bis 150 °C), Ordinate (0.998 bis 1.050)

Bemerkung

- Der Volumenausdehnungskoeffizient entspricht der Steigung obiger Kurven.
- Das ideale Gas hat die grösste Volumenänderung.
- Wasser (blau) zeigt ein stark temperaturabhängiges Verhalten.

Thermodynamische Prozesse

Thermodynamische Prozesse

Wir haben schon die Zustandsgleichung des idealen Gases und die entsprechenden Gasgesetze besprochen. Die Größen, die in der Zustandsgleichung des idealen Gases vorkommen, sind entweder **Zustandsgrößen** wie p , V , T oder Größen, die **konstant** sind wie R und n , falls sich die Teilchenzahl bzw. Anzahl Mol nicht ändert. Ein Zustand des Gases ist eindeutig durch die Größen p , V , T gegeben. Es sind jedoch nur zwei Größen unabhängig, die dritte lässt sich mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases berechnen.

Im Zusammenhang mit thermodynamischen Prozessen und Maschinen ist das pV-Diagramm besonders hilfreich. Wenn wir das pV-Diagramm betrachten, dann sind p und V durch die Position gegeben. Die Temperatur kann dann für jeden Punkt berechnet werden mittels ...

$$T = \frac{pV}{nR}$$

Wir werden im Weiteren die folgenden wichtigen thermodynamischen Prozesse besprechen ...

- | | |
|------------------------------|---|
| ■ Isochore Zustandsänderung | Volumen konstant |
| ■ Isobare Zustandsänderung | Druck konstant |
| ■ Isotherme Zustandsänderung | Temperatur konstant |
| ■ Isentrope Zustandsänderung | Entropie konstant (reversible Adiabaten, keine Wärmezufuhr) |
| ■ Polytrope Zustandsänderung | zwischen isentrop und isotherm |

und geben für jeden Prozess ...

- die geleistete Arbeit W ,
- die übertragene Wärme Q und
- die Änderung der inneren Energie an.

Im nächsten Kapitel werden wir dann thermodynamische Maschinen untersuchen, bei denen diese Prozesse kombiniert werden.

Isochore Zustandsänderung

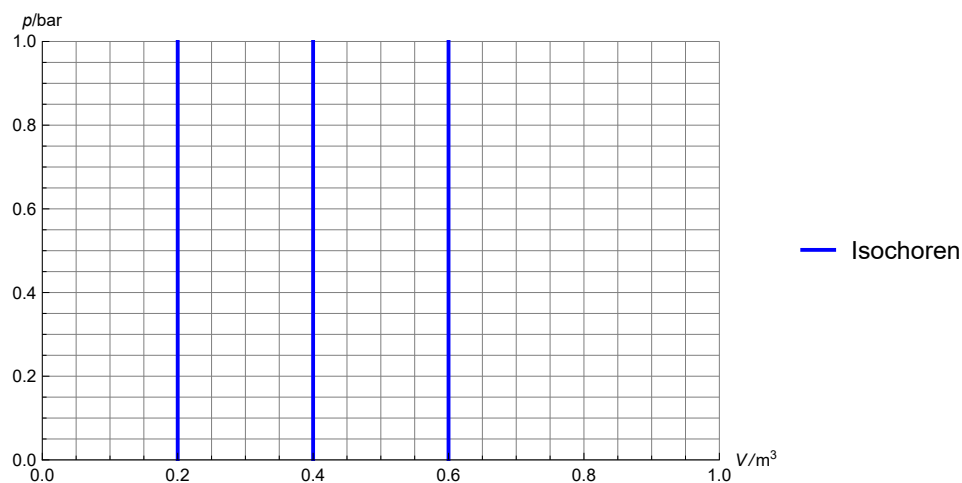


Abbildung Isochoren $V = \text{konstant}$

Es ergeben sich die folgenden Prozessgrößen und Änderungen der Zustandsvariablen ...

- $W = 0$ bei diesem Prozess wird keine Arbeit $p \, dV$ geleistet, da das Volumen konstant ist.
- $Q = c_V m \Delta T$ gemäss Definition der spez. Wärmekapazität bei konstantem Volumen
- $\Delta U = Q = c_V m \Delta T$ erster Hauptsatz (da $W = 0$)

Isobare Zustandsänderung

Im pV -Diagramm sehen die Isobaren folgendermassen aus ...

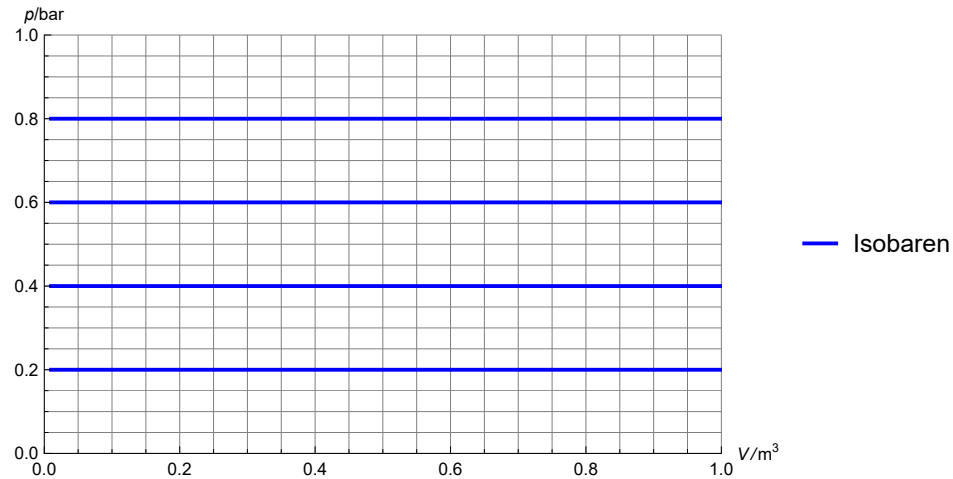


Abbildung Isobaren $p = \text{konstant}$

Es ergeben sich die folgenden Prozessgrößen und Änderungen der Zustandsvariablen ...

- $W = -p \Delta V$ Fläche unter der Kurve (von V_1 bis V_2)
- $Q = c_p m \Delta T$ gemäss Definition der spez. Wärmekapazität bei konstantem Druck
- $\Delta U = c_V m \Delta T$ für ideale Gase

Isotherme Zustandsänderung

Mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases finden wir für die Isothermen: $p = \frac{nRT}{V}$

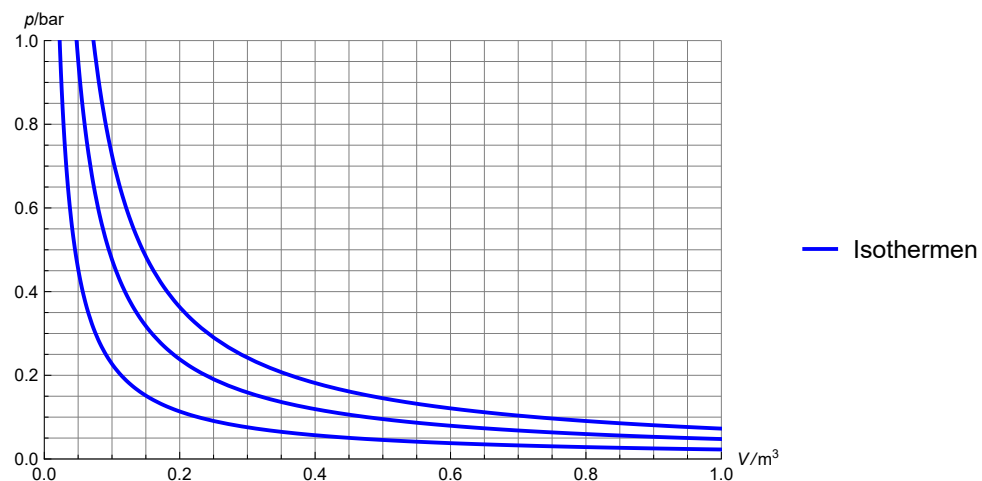


Abbildung Isothermen $p = (nRT) * \frac{1}{V}$

Es ergeben sich die folgenden Prozessgrößen und Änderungen der Zustandsvariablen ...

$$\blacksquare W = n R T \cdot \ln\left[\frac{V_1}{V_2}\right], \text{ denn ...}$$

Wir müssen die Fläche unter der Kurve bestimmen.

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = - \int_{V_1}^{V_2} (n R T) \frac{1}{V} \, dV = -(n R T) \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \, dV = -n R T \cdot (\ln[V_2] - \ln[V_1]) \\ &= n R T \cdot (\ln[V_1] - \ln[V_2]) = n R T \cdot \ln\left[\frac{V_1}{V_2}\right] \end{aligned}$$

$$\blacksquare Q = -W = n R T \cdot \ln\left[\frac{V_2}{V_1}\right] \quad \text{erster Hauptsatz (da } \Delta U = 0)$$

$$\blacksquare \Delta U = 0 \quad \text{da keine Temperaturänderung}$$

Isentrope Zustandsänderung

Eine Zustandsänderung ist isentrop (eine **Isentrope** ist eine reversibel ablaufende Adiabate; Adiabate heisst $Q = 0$), wenn die Entropie konstant bleibt, d.h. wenn sie ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung erfolgt ...

$$Q = 0$$

Gemäss dem ersten Hauptsatz folgt dann ...

$$(1) \quad dU = -p \, dV$$

Wir kennen die folgenden Gleichungen ...

$$dU = c_V m \, dT \quad \text{für ein ideales Gas}$$

$$p = \frac{m R_i T}{V} \quad \text{Zustandsgleichung des idealen Gases}$$

und setzen in die obige Gleichung (1) ein ...

$$c_V m \, dT = -m R_i T \frac{dV}{V}$$

$$c_V \frac{dT}{T} = -R_i \frac{dV}{V} \quad \text{mit } R_i = c_p - c_V$$

$$-\frac{c_V dT}{T} = (c_p - c_V) \frac{dV}{V}$$

Integrieren liefert nach einigen Schritten die erste der Poisson Gleichungen ...

$$-c_V \ln\left[\frac{T_2}{T_1}\right] = (c_p - c_V) \ln\left[\frac{V_2}{V_1}\right]$$

$$\ln\left[\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{c_V}\right] = \ln\left[\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(c_p - c_V)}\right]$$

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{c_V} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(c_p - c_V)}$$

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{(c_p - c_V)}{c_V}}$$

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\chi - 1}$$

$$\text{mit } \chi = \frac{c_p}{c_V}$$

$$\text{oder } T V^{\chi - 1} = \text{konstant}$$

1. Poisson Gleichung

Durch Elimination von V mittels $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2/p_2}{T_1/p_1}$ gemäss der Zustandsgleichung erhalten wir mit ein wenig Potenzrechnen die zweite Poisson-Gleichung ...

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \left(\frac{T_2/p_2}{T_1/p_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma-1} \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\gamma} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\text{oder } T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{konstant}$$

2. Poisson Gleichung

Durch Gleichsetzen obiger zweier Poisson-Gleichungen erhalten wir die dritte Poisson-Gleichung bzw. (wie es auch genannt wird) das Poisson-Gesetz ...

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad \left| \quad \left(\frac{1}{\gamma-1}\right)\right.$$

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \left| \quad ()^{\gamma}\right.$$

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} \quad \text{oder} \quad p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$$

$$\text{oder} \quad p V^{\gamma} = \text{konstant}$$

Poisson-Gesetz

Dies ist die wichtige Gleichung für die Isentropen im pV-Diagramm.

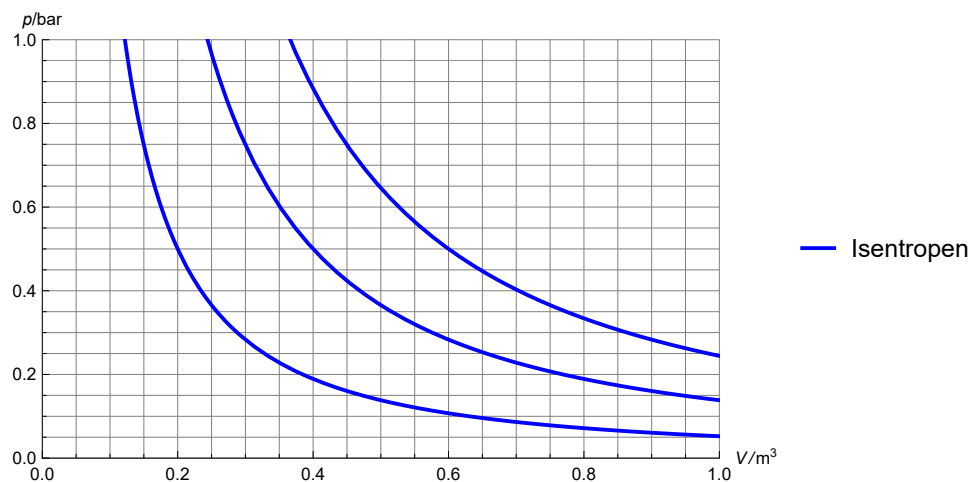


Abbildung Isentropen $p = (p_1 V_1^{\gamma}) * V^{-\gamma}$

Es ergeben sich die folgenden Prozessgrössen und Änderungen der Zustandsvariablen ...

$$\blacksquare W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}, \text{ denn ...}$$

Wir müssen die Fläche unter der Kurve bestimmen.

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^{\gamma} V^{-\gamma} dV = - p_1 V_1^{\gamma} * \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = - p_1 V_1^{\gamma} * \left(\frac{V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right) \\ &= \frac{-(p_1 V_1^{\gamma}) V_2^{-\gamma+1} + p_1 V_1^{\gamma} V_1^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} = \frac{-(p_2 V_2^{\gamma}) V_2^{-\gamma+1} + p_1 V_1}{-\gamma+1} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} \end{aligned}$$

$$\blacksquare Q = 0 \quad \text{für eine Isentrope}$$

$$\blacksquare \Delta U = c_V m dT \quad \text{ausserdem } \Delta U = W \text{ (da } Q = 0\text{)}$$

Polytrope Zustandsänderung

Bei einer isothermen Zustandsänderung gilt $\Delta T = 0$: es findet ein ungehinderter Wärmeaustausch mit der Umgebung statt.

Bei einer isentropen Zustandsänderung gilt $Q = 0$: es findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt.

In der Realität verläuft die Zustandsänderung zwischen diesen beiden nicht realisierbaren Extremfällen. Es wird ein Teil der Wärme mit der Umgebung ausgetauscht. Die Kurve dieser Zustandsänderung (Polytrope) verläuft im pV-Diagramm zwischen der Isotherme und der Isentrope. Sie ist steiler als die Isotherme, aber nicht so steil wie die Isentrope.

Es gilt ...

- $pV = \text{konstant}$ für die Isotherme
- $pV^\chi = \text{konstant}$ für die Isentrope

Wir definieren nun für die **Polytrope** ...

$$pV^n = \text{konstant} \quad \text{wobei } 1 < n < \chi$$

Analog zu den Poisson'schen Gleichungen und dem Poisson'schen Gesetz für die Isentrope lassen sich die Gleichungen für die Polytrope herleiten. Wir müssen nur das χ durch das n ersetzen.

Vergleich der Zustandsänderungen

Wir zeigen noch diese fünf Zustandsänderungen zusammen in einem pV-Diagramm.

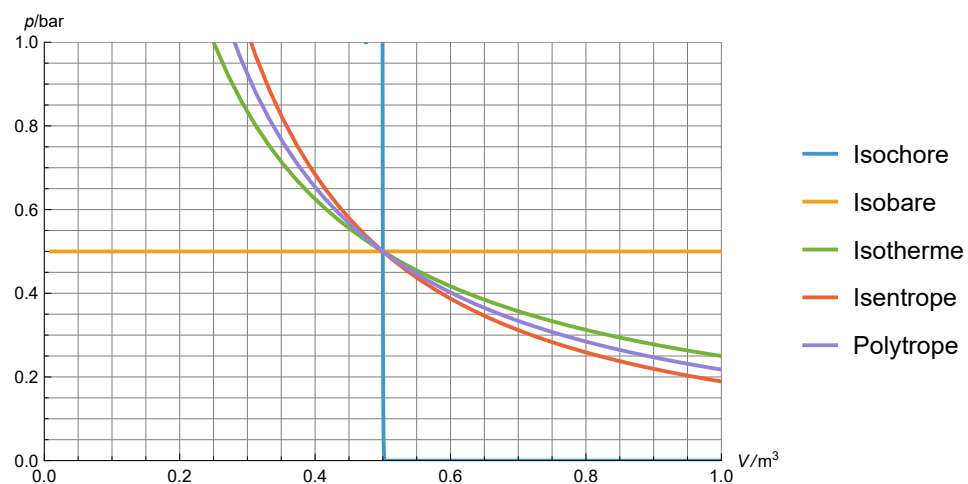


Abbildung Zustandsänderungen für verschiedene thermodynamische Prozesse

Zusammenfassung

Wir können die obigen Ergebnisse in einer Tabelle zusammenfassen.

	isochor	isobar	isotherm	isentrop	polytrop
	$V = \text{konst}$	$p = \text{konst}$	$T = \text{konst}$	$S = \text{konst}$	
	$W = 0$		$\Delta U = 0$	$Q = 0$	
1. Hauptsatz	$\Delta U = Q$	$\Delta U = Q + W$	$Q = -W$	$\Delta U = W$	$\Delta U = Q + W$
pVT - Beziehung	$\frac{p}{T} = \text{konst}$	$\frac{V}{T} = \text{konst}$	$p V = \text{konst}$	$p V^x = \text{konst}$ $T V^{x-1} = \text{konst}$ $T^x p^{1-x} = \text{konst}$	$p V^n = \text{konst}$
Arbeit W	0	$-p \Delta V$ $-m R_i \Delta T$	$m R_i T \ln\left[\frac{V_1}{V_2}\right]$ $m R_i T \ln\left[\frac{p_2}{p_1}\right]$ $p V \ln\left[\frac{V_1}{V_2}\right]$ $p V \ln\left[\frac{p_2}{p_1}\right]$	$c_V m \Delta T$ $\frac{m R_i}{x-1} \Delta T$ $\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{x-1}$	$\frac{m R_i}{n-1} \Delta T$ $\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{n-1}$
Wärmeenergie Q	$c_V m \Delta T$	$c_p m \Delta T$	$-W$	0	$c_V m \frac{n-x}{n-1} \Delta T$
Innere Energie ΔU	$c_V m \Delta T$	$c_V m \Delta T$	0	W	$c_V m \Delta T$
Entropie ΔS	$c_V m \ln\left[\frac{T_2}{T_1}\right]$ $c_V m \ln\left[\frac{p_2}{p_1}\right]$	$c_p m \ln\left[\frac{T_2}{T_1}\right]$ $c_p m \ln\left[\frac{p_2}{p_1}\right]$	$m R_i \ln\left[\frac{V_2}{V_1}\right]$ $m R_i \ln\left[\frac{p_1}{p_2}\right]$	0	$c_V m \frac{x-n}{n-1} \ln\left[\frac{T_1}{T_2}\right]$

Tabelle Eigenschaften der thermodynamischen Prozesse

Diese Gleichungen können wir benutzen, um Berechnungen bei thermodynamischen Maschinen durchzuführen.

Thermodynamische Maschinen

Einleitung

Nachdem wir im vorherigen Kapitel fünf verschiedene thermodynamische Prozesse untersucht haben, werden wir in diesem Kapitel thermodynamische Maschinen bzw. Kreisprozesse studieren, bei denen diese unterschiedlichen thermodynamischen Prozesse miteinander zu einem Zyklus kombiniert werden.

Der Ausgangspunkt bildet der Carnot-Zyklus. Dieser ist ideal sowie reversibel und besteht aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Prozessen.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die thermodynamischen Prozesse verschiedener Maschinen.

Thermodynamische Maschine	isobar	isochor	isotherm	adiabatisch
Carnot	-	-	ja	ja
Kältemaschine/Wärmepumpe	-	-	ja	ja
Otto-Motor	ja	ja	-	-
Diesel-Motor	ja	ja	-	-
Stirling-Motor	-	ja	ja	-
Gasturbinen	ja	-	-	ja
Dampfmaschine	ja	ja	ja	ja

Bemerkungen

- Die obigen thermodynamischen Prozesse sind eine Annäherung. Es ist nicht möglich, die obigen Prozesse zu 100% zu erfüllen.
- Der **Carnot**-Zyklus ist ein idealer, reversibler Prozess, der in der Praxis nicht realisiert werden kann, da blitzartig ein Kontakt mit einem Wärmereservoir hergestellt und dann wieder unterbrochen werden muss.
- Der **Carnot**-Zyklus ist wichtig für theoretische Analysen. Mit ihm kann der maximal mögliche Wirkungsgrad bzw. die maximal mögliche Leistungszahl bzw. der maximal mögliche Leistungsfaktor von thermodynamischen Maschinen bestimmt werden.
- Bei der Kraft-Kälte Maschine **Kühlschrank** und der Kraft-Wärme Maschine **Wärmepumpe** wird der Carnot-Zyklus in der umgekehrten Richtung umlaufen.

In den nächsten Abschnitten werden wir die Carnot Maschine, den Kühlschrank und die Wärmepumpe näher untersuchen.

Carnot-Kreisprozess

Die folgende Abbildung zeigt die Wirkungsweise und das pV-Diagramm für den Carnot-Prozess.

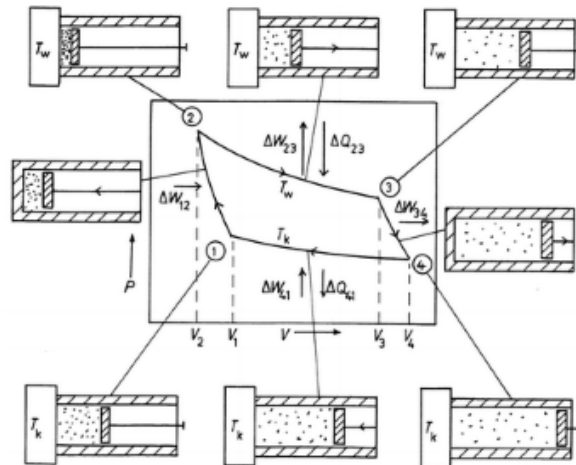


Abbildung pV- Diagramm des Carnot-Prozesses (Stierstadt, Abb. 7.12)

- Die Arbeitssubstanz wird abwechselnd mit einem warmen (T_w) und einem kalten (T_k) Reservoir in Kontakt gebracht.
- Zwischen diesen beiden Schritten ist sie thermisch isoliert.
- Der Kreisprozess besteht aus zwei Isothermen und zwei Isentropen.
- Die einzelnen Phasen der Kolbenbewegung sind aussen herum skizziert.

Für die beiden **adiabatischen** Prozesse gilt mit $Q = 0$ und $\Delta U = W \dots$

$Z_1 \rightarrow Z_2$	Zunahme der inneren Energie zugeführte Arbeit	$\Delta U_{12} = c_V m dT = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\chi - 1} > 0$ $W_{12} = \Delta U_{12}$
$Z_3 \rightarrow Z_4$	Abnahme der inneren Energie zugeführte Arbeit	$\Delta U_{34} = c_V m \Delta T = \frac{p_4 V_4 - p_3 V_3}{\chi - 1} < 0$ $W_{34} = \Delta U_{34}$

Für die beiden **isothermen** Prozesse gilt mit $\Delta U = 0$ und $W = -Q \dots$

$Z_2 \rightarrow Z_3$	abgeführte Arbeit zugeführte Wärme-Energie	$W_{23} = n R T_{\text{hoch}} * \ln\left[\frac{V_2}{V_3}\right] < 0$ $Q_{23} = -W_{23} > 0$
$Z_4 \rightarrow Z_1$	zugeführte Arbeit abgeführte Wärme-Energie	$W_{41} = n R T_{\text{tief}} * \ln\left[\frac{V_4}{V_1}\right] > 0$ $Q_{41} = -W_{41} < 0$

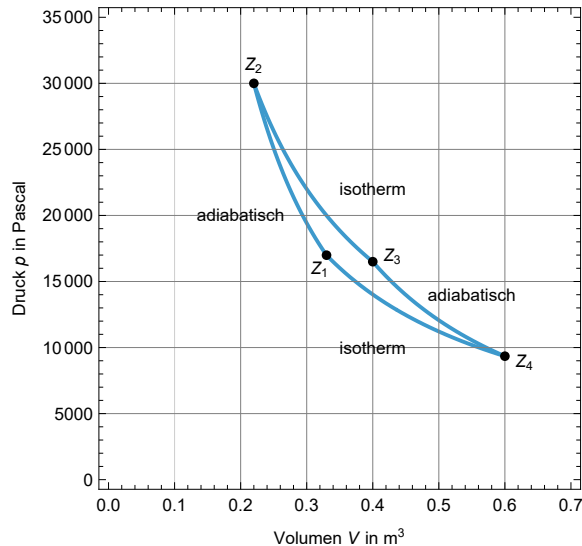


Abbildung Carnot-Prozess

Bemerkung

- Die Fläche unter der Kurve entspricht der Arbeit.
- Wenn das Volumen verkleinert wird, wird Arbeit (Energie) ins System hineingesteckt.
- Wenn das Volumen vergrößert wird, wird Arbeit vom System geleistet.
- Wenn also der obige Kreisprozess im Uhrzeigersinn (**Rechtsprozess**) durchlaufen wird (d.h. $Z_1 \rightarrow Z_2 \rightarrow Z_3 \rightarrow Z_4 \rightarrow Z_1$),
 - dann wird vom System Arbeit geleistet, da die Fläche unter der Kurve von $Z_2 \rightarrow Z_3 \rightarrow Z_4$ grösser ist als die Fläche von $Z_4 \rightarrow Z_1 \rightarrow Z_2$.
 - Es wird Wärmeenergie in mechanische Arbeit umgewandelt (Wärme-Kraft-Maschine).
- Beim Durchlaufen im Gegenuhrzeigersinn (**Linksprozess**) wird demzufolge Arbeit am System geleistet und Wärme zugeführt (Kraft-Wärme-Maschine) bzw. Wärme entzogen (Kraft-Kälte-Maschine).

Wirkungsgrad

Aus obigen Angaben können wir den Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses berechnen. Der **thermische Wirkungsgrad** η ist definiert als ...

$$\eta = \frac{\text{mechanische Arbeit des Systems}}{\text{zugeführter Wärmeenergie}} \stackrel{\text{Carnot-Prozess}}{=} \frac{-(W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41})}{Q_{23}}$$

Da es sich um einen Kreisprozess handelt, ist die innere Energie des Systems am Schluss gleich wie am Anfang und die Summe aller Änderungen der inneren Energie ist gleich 0. Es gilt also ...

$$\Sigma \Delta U_i = \Sigma Q_i + \Sigma W_i = Q_{23} + Q_{41} + W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = 0$$

$$W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = -Q_{23} - Q_{41}$$

Einsetzen liefert ...

$$\eta = \frac{Q_{23} + Q_{41}}{Q_{23}} = \frac{-(W_{23} + W_{41})}{-W_{23}} = \frac{n R T_2 \ln\left[\frac{V_2}{V_3}\right] + n R T_4 \ln\left[\frac{V_4}{V_1}\right]}{n R T_2 \ln\left[\frac{V_2}{V_3}\right]} = \frac{T_{\text{hoch}} \ln\left[\frac{V_2}{V_3}\right] + T_{\text{tief}} \ln\left[\frac{V_4}{V_1}\right]}{T_{\text{hoch}} \ln\left[\frac{V_2}{V_3}\right]}$$

Mit Hilfe der Poisson-Gleichung für die adiabatischen Prozesse können wir das Volumenverhältnis $\frac{V_4}{V_1}$ bestimmen ...

$$\left(\frac{T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}}}\right) = \left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad \text{und} \quad \left(\frac{T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}}}\right) = \left(\frac{T_4}{T_3}\right) = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$$

Gleichsetzen liefert ...

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \rightarrow \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4}$$

Einsetzen und Benutzen des Logarithmengesetzes ($\ln\left[\frac{V_4}{V_1}\right] = -\ln\left[\frac{V_1}{V_4}\right] = -\ln\left[\frac{V_2}{V_3}\right]$) liefert ...

$$\eta = \frac{T_{\text{hoch}} \cdot \ln\left[\frac{V_2}{V_3}\right] - T_{\text{tief}} \cdot \ln\left[\frac{V_2}{V_3}\right]}{T_{\text{hoch}} \cdot \ln\left[\frac{V_2}{V_3}\right]} \stackrel{\text{kürzen}}{=} \frac{T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}}} = 1 - \frac{T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}}}$$

Der **thermische Wirkungsgrad** η ergibt sich somit beim Carnot-Prozess zu ...

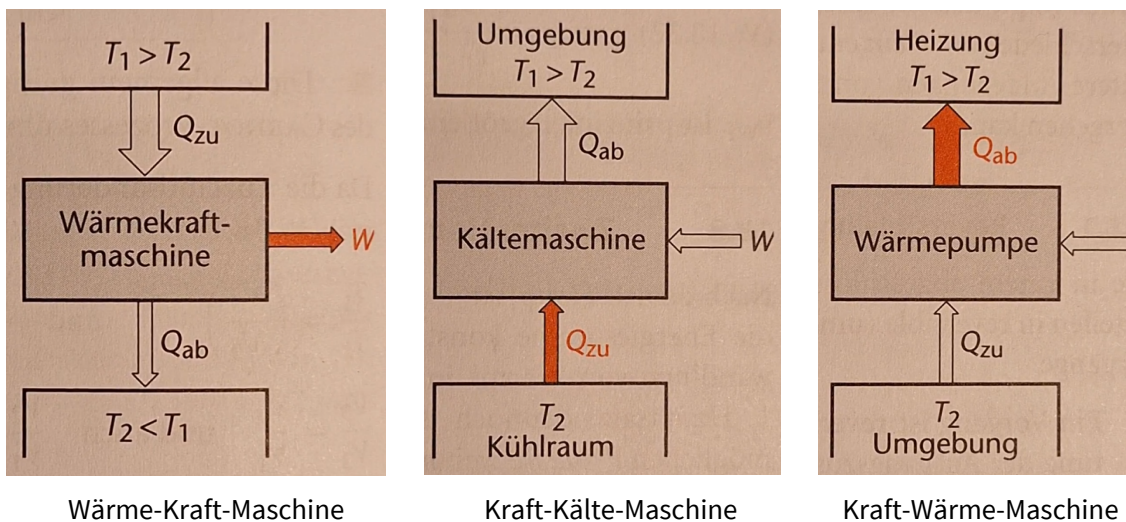
$$\eta = \frac{T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}}} = 1 - \frac{T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}}}$$

- Dieser sogenannte **Carnot-Wirkungsgrad** gilt für alle reversiblen Kreisprozesse und ist der theoretisch maximal mögliche Wirkungsgrad für alle Kreisprozesse.
- Der Carnot-Wirkungsgrad ist nur eine Funktion der Temperaturen der beiden Reservoirs, jedoch nicht eine Funktion des verwendeten Arbeitsmediums.
- In der Realität ist der erzielbare Wirkungsgrad kleiner als der Carnot-Wirkungsgrad.

Thermische Maschinen (mit Carnot-Zyklus)

Wir haben im vorigen Kapitel den Carnot-Prozess, eine Wärme-Kraft Maschine besprochen. Wenn wir den Prozess im Gegenuhrzeigersinn umlaufen, haben wir eine Kraft-Kälte Maschine (Kühlschrank) oder eine Kraft-Wärme Maschine (Wärmepumpe).

In diesem Abschnitt vergleichen wir diese drei Maschinen (Kuchling).



Wärme-Kraft-Maschine

- Bei einem rechtsherum durchlaufenen Carnot-Prozess handelt es sich um eine Wärme-Kraft Maschine.
- Das Arbeitsmedium bezieht (wie der Carnot-Kreisprozess) Wärme aus einem Reservoir höherer Temperatur, gibt einen Teil der Energie als Wärme an ein Reservoir tieferer Temperatur und den Rest als Arbeit in einen Arbeitsspeicher.

- Der maximal mögliche Wirkungsgrad ist der Carnot-Wirkungsgrad.
- Der Wirkungsgrad ergibt sich zu $\eta_{\text{Wärme-Kraft-Maschine}} = \frac{|W|}{Q_{\text{zugeführt}}} \stackrel{\text{maximal}}{=} \frac{T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}}} = 1 - \frac{T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}}}$
- Der Wirkungsgrad ist prinzipiell kleiner oder gleich 1.
- Er liegt bei realen Maschinen typischerweise zwischen 30% und 45%.

Kühlschrank (Kälte-Maschine)

- Beim Kühlschrank handelt es sich um einen linksherum durchlaufenen Carnot - Prozess, bei dem Arbeit geleistet wird, um eine möglichst grosse Wärmemenge aus dem Reservoir tieferer Temperatur (Kühlschrank) zu entfernen.
- Zur Beurteilung der Qualität eines Kühlschranks wird nicht der Wirkungsgrad, sondern der **Leistungsfaktor ϵ** verwendet.
- Der Leistungsfaktor für einen (reversiblen) Kühlschrank ist definiert als ...

$$\epsilon_{\text{Kühlschrank}} = \frac{Q_{\text{zugeführt}}}{W} = \dots = \frac{T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}} = \frac{1}{T_{\text{hoch}}/T_{\text{tief}} - 1}$$
- Der Leistungsfaktor ist prinzipiell grösser als 1.
- Typische Werte liegen zwischen 3 und 7.

Wärmepumpe (Wärme-Maschine)

- Bei einer Wärmepumpe handelt es sich um einen linksherum durchlaufenen Carnot - Prozess, bei dem Arbeit geleistet wird, um eine möglichst grosse Wärmemenge einem Reservoir höherer Temperatur (Heizungsanlage) zuzuführen.
- Der Leistungsfaktor für eine (reversible) Wärmepumpe ist definiert als ...

$$\epsilon_{\text{Wärmepumpe}} = \frac{-Q_{\text{abgeführt}}}{W} = \dots = \frac{T_{\text{hoch}}}{T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}} = \frac{1}{1 - T_{\text{tief}}/T_{\text{hoch}}}$$
- Der Leistungsfaktor ist prinzipiell grösser als 1.
- Eine Wärmepumpe hat typischerweise einen Leistungsfaktor von 4.5. Das heisst, dass 1kWh elektrische Energie 4.5 kWh Wärmeenergie erzeugt. 3.5 kWh stammen aus der Umgebung (aus der Luft bei einer Luft-Wasser-Wärmepumpe bzw. aus dem Erdreich bei einer Sole-Wasser-Wärmepumpe).

Bemerkung

- Bei Wärme-Kraft-Maschinen sollten die Temperaturen für einen guten Wirkungsgrad weit auseinander liegen.
- Bei Kühlschrank und Wärmepumpe sollten die Temperaturen möglichst nahe beieinander liegen.
- Für die Temperaturen ist jeweils die absolute Temperatur einzusetzen.

Zweiter und Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Zweiter Hauptsatz

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik hat eine interessante Geschichte. Wer sich für dafür vertieft interessiert, kann eine Zusammenfassung von Stephen Wolfram (mit vielen Links zur Originalliteratur) unter folgendem Link lesen (Link).

Entropie gemäss Rudolf Clausius

Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik sind nur solche Prozesse möglich, bei denen die Summe aller Energien konstant ist. Der 1. Hauptsatz allein reicht jedoch nicht, um alle beobachteten Phänomene zu erklären.

Es würde nichts dagegen sprechen, das Weltmeer um 0.001 °C abzukühlen und in nutzbare Energie/Arbeit umzuwandeln. Dies wäre ein riesiges Energiereservoir. Dies ist jedoch nicht möglich wegen des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik.

Auf Grund von Beobachtungen von Carnot, Joule, Watt, Kelvin und vielen anderen hat Rudolf Clausius im Jahre 1850 den Begriff der **Entropie** mit dem Formelzeichen S eingeführt. Es gelang ihm, die Beobachtung, dass sich zwar Arbeit vollständig in Wärme, jedoch Wärme nicht vollständig in Arbeit umzuwandeln lässt, quantitativ zu erklären. Clausius fand, dass es für eine zyklisch arbeitende Wärme-Kraft Maschine eine den Arbeitsstoff charakterisierende Grösse gibt, deren Differenz zwischen zwei Gleichgewichtszuständen A und B durch die Gleichung bzw. Ungleichung ...

$$S[B] - S[A] = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad \text{und} \quad S[B] - S[A] > \int_A^B \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T}$$

gegeben ist.

- Dabei ist ...
 - S die Entropie mit der Einheit $[S] = \frac{\text{J}}{\text{K}}$,
 - dQ die bei der Temperatur T als Wärme an das System übertragene Energie.
- Das Gleichheitszeichen (=) gilt bei reversiblen Prozessen.
- Das Ungleichheitszeichen (>) gilt bei irreversiblen Prozessen.
- Die Entropie S ist eine Zustandsgrösse. Der Wert hängt nur vom Zustand ab, nicht jedoch wie dieser Zustand erreicht wurde.
- Die Entropie S ist nur für Gleichgewichtszustände definiert.

Aus obigem hat Clausius geschlossen, dass für ein abgeschlossenes System für zwei Gleichgewichtszustände folgendes gilt ...

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

mathematisch	$S[t_2] \geq S[t_1]$	$t_2 > t_1$
verbal	– Wärme kann nicht von selbst von einem Körper niedriger Temperatur auf einen Körper höherer Temperatur übergehen. – Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.	

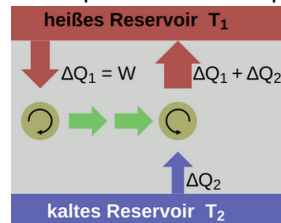
$$S[t_2] \geq S[t_1] \quad t_2 > t_1$$

Das Gleichheitszeichen gilt wiederum für reversible Prozesse. Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann nicht abnehmen. Sie kann nur zunehmen oder (bei reversiblen Prozessen) gleich bleiben.

Dies erklärt die Beobachtung der nicht vollständigen Umwandelbarkeit von Wärme in Arbeit: In einem abgeschlossenen System, das aus einer Wärme-Kraft Maschine und einem Wärmereservoir als Energievorrat besteht, würde die Entropie abnehmen, wenn Wärme vollständig in Arbeit verwandelt würde. Und dies steht im Widerspruch zum 2. Hauptsatz.

Es gibt viele äquivalente Formulierungen für den 2. Hauptsatz. Beispielsweise ...

- Es gibt keine Zustandsänderung, deren einziges Ergebnis die Übertragung von Wärme von einem Körper niedriger auf einen Körper höherer Temperatur ist



- Wärme kann von einem kälteren auf einen wärmeren Körper nur unter Aufwand mechanischer Arbeit übertragen werden (Prinzip der Kälte-Maschine).
- Ein **Perpetuum mobile zweiter Art** ist unmöglich. Ein perpetuum mobile 2. Art ist eine Kraftmaschine, die einen stetigen Wärmestrom vollständig als mechanische oder elektrische Leistung abgibt.
- Wärme kann nur dann in Arbeit umgewandelt werden, wenn gleichzeitig ein Teil der Wärme von einem wärmeren auf einen kälteren Körper übergeht (Prinzip der Wärme-Kraft Maschine).

Bei reversiblen Prozessen können wir den ersten Hauptsatz der Thermodynamik (wegen $\Delta S = \frac{Q}{T}$) auch schreiben als ...

$$dU = T dS - p dV$$

Entropie gemäss Ludwig Boltzmann

Zu einem viel umfassenderen Entropiebegriff als Clausius kam Boltzmann 1877. Es gelang ihm, die Entropie als eine Grösse, die in einem abgeschlossenen System niemals abnehmen kann, auf Eigenschaften der Teilchen bzw. der Atome dieses Systems zurückzuführen, und zwar mittels der Beziehung ...

$$S = k \ln[\Omega]$$

Die Grösse Ω in der **Boltzmann-Definition der Entropie** ist die Zustandszahl, die Anzahl der Möglichkeiten, die Energie eines Systems auf seine mikroskopischen Freiheitsgrade zu verteilen. Diese Formulierung ist viel umfassender als die von Clausius. Während die Definition von Clausius auf Wärmeaustauschprozesse beschränkt ist, ist die Definition von Boltzmann auch auf andere Prozesse anwendbar. Die beiden Definitionen stimmen jedoch bei Wärmeaustauschprozessen überein.

Die Herleitung von Boltzmann muss als eine herausragende Leistung betrachtet werden.

- Er ging von Atomen aus, was zu jener Zeit bei den Physikern noch nicht allgemein akzeptiert war.
- Und er ging von diskreten Energiezuständen aus. Mehrere Jahre vor der Quantenmechanik, die von Planck (1900) und Einstein (1905) ins Rollen gebracht wurde.

Wir werden auf diese umfassende Definition in diesem Skript nicht weiter eingehen, sondern bei der einfacheren Definition gemäss Clausius bleiben.

Dritter Hauptsatz

Die Formulierung von Clausius spricht nur von Entropiedifferenzen. Was ist aber der absolute Wert?

Die Antwort dazu liefert der 3. Hauptsatz der Thermodynamik (für reine Stoffe). In der modernen und mathematischen Formulierung lautet er ...

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

mathematisch	$\lim_{T \rightarrow 0} S[T] = 0$	$S[0] = 0$
verbal	Die Entropie ist am absoluten Nullpunkt gleich 0.	

Dieses Gesetz wurde von Walther Nernst (1864 - 1941, [Link](#)) im Jahre 1906 auf Grund von theoretischen Überlegungen und experimentellen Ergebnissen gefunden.

Reversible und irreversible Prozesse

Der Begriff “**reversibel**” spielt eine wichtige Rolle bei der Definition der Entropie und bei thermodynamischen Prozessen.

- Die Bezeichnung “reversibel” heisst, dass der Prozess umgekehrt werden kann, ohne dass in seiner Umgebung irgendeine Veränderung zurückbleibt. Als Umgebung eines Systems soll im Folgenden derjenige Bereich gelten, mit dem das System innerhalb einer für die Beobachtung massgebenden Zeit Energie austauschen kann. Diese Zeit muss gross gegen die Relaxationszeit des Systems sein. Das ist diejenige Zeitspanne, innerhalb der das System nach einer Störung wieder in seinen Gleichgewichtszustand zurückkehrt.
- Prozesse mit Reibung, Verlusten usw. sind irreversibel.
- Reversible Prozesse laufen quasistatisch (d.h. sehr langsam, so dass der Zustand immer in der Nähe des Gleichgewichtszustands verbleibt) und dissipationsfrei ab.
- Die meisten technischen Prozesse sind irreversibel. Der Wirkungsgrad ist meistens bedeutend kleiner als der theoretisch bei reversiblen Prozessen maximal mögliche.

Entropieänderung beim Carnot-Prozess

Beim Carnot-Prozess haben wir festgestellt ...

$$\eta = \frac{Q_{23} + Q_{41}}{Q_{23}} = \frac{T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}}}$$

Dabei ist $Q_{23} > 0$ die bei der höheren Temperatur zugeführte Wärme und $Q_{41} < 0$ die bei der tieferen Temperatur abgeführte Wärme.

$$1 + \frac{Q_{\text{ab,tief}}}{Q_{\text{zu,hoch}}} = 1 - \frac{T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}}}$$

$$\frac{Q_{\text{ab,tief}}}{Q_{\text{zu,hoch}}} = - \frac{T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}}}$$

$$\frac{Q_{\text{ab,tief}}}{T_{\text{tief}}} = - \frac{Q_{\text{zu,hoch}}}{T_{\text{hoch}}}$$

$$\frac{Q_{\text{ab,tief}}}{T_{\text{tief}}} + \frac{Q_{\text{zu,hoch}}}{T_{\text{hoch}}} = 0$$

Der erste Term bedeutet eine negative Entropieänderung, der zweite Term eine positive Entropieänderung. Die Summe ist für diesen Kreisprozess gleich 0.

Dies stimmt mit der Aussage von Clausius für einen Kreisprozess überein, dass sich bei einem reversiblen Prozess die Entropie nicht ändert und dass die Entropie eine Zustandsgrösse ist.

Entropie des idealen Gases

Als nächstes wollen wir noch die Entropie des idealen Gases bestimmen. Wir benutzen die folgenden Beziehungen ...

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| (1) $dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ | Definition der Entropieänderung |
| (2) $dQ = dU + p dV$ | 1. Hauptsatz der Thermodynamik |
| (3) $dU = c_V m dT$ | spezifische Wärmekapazität |
| (4) $p = \frac{m R_i T}{V}$ | Zustandsgleichung des idealen Gases |

und erhalten ...

$$dS \stackrel{(1)}{=} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \stackrel{(2)}{=} \frac{dU + p dV}{T} \stackrel{(3,4)}{=} c_V m \frac{dT}{T} + m R_i \frac{dV}{V}$$

Integration liefert ...

$$(5) \quad \Delta S = c_V m \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT + m R_i \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = c_V m \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \right] + m R_i \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right]$$

Damit ergibt sich für die Entropieänderung bei den verschiedenen thermodynamischen Prozessen ...

- | | | |
|----------------------------|---|---|
| ■ isentrop (adiabatisch) | $\Delta S = 0$ | denn $Q = 0$ und $dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ |
| ■ isotherm ($T_1 = T_2$) | $\Delta S \stackrel{(5)}{=} m R_i \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right]$ | denn $\ln[1] = 0$ |
| ■ isochor ($V_1 = V_2$) | $\Delta S \stackrel{(5)}{=} c_V m \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \right]$ | |

Kinetische Wärmetheorie

Einleitung

In diesem Kapitel untersuchen wir den Zusammenhang zwischen den mikroskopischen Grössen der Molekülbewegung ...

- Geschwindigkeit v oder Impuls p
- Bewegungsenergie $\frac{1}{2} m v^2$
- Anzahl Teilchen N

und den makroskopischen Grössen ...

- Temperatur T
- Druck p

Bei dieser Betrachtung geht man davon aus, dass die Moleküle kleine Kugeln sind, die untereinander und mit der Wand elastische Stösse ausführen. Zwischen den Stössen bewegen sie sich geradlinig mit konstanter Geschwindigkeit, da keine weiteren Kräfte wirksam sind.

Druck in einem Gas

Wir bestimmen im Folgenden den Druck, den die Moleküle auf eine Wand eines Behälters ausüben ...

- Wir haben einen würfelförmigen Behälter mit der Seitenlänge L und dem Volumen $V = L^3$
- Wir haben insgesamt N Moleküle mit der Masse m_M .
- Je $N/3$ bewegen sich in einer der drei Raumachsen x, y, z .
- Ein Molekül bewegt sich mit der Geschwindigkeit v zwischen zwei gegenüberliegenden Wänden.
- **Zwischen zwei Stössen** gegen die gleiche Wand vergeht die **Zeit** $\Delta t = \frac{2L}{v}$.
- Die **Anzahl der Stösse** in der Zeit Δt ist somit gleich $\frac{1}{\Delta t} = \frac{v}{2L}$.
- Bei jedem Stoss mit der Wand ändert das Molekül seine Geschwindigkeit von v auf $-v$ und seinen Impuls von $m_M v$ auf $-m_M v$.
- Somit wird pro Stoss der **Impuls** $2 m_M v$ auf die Wand übertragen.
- Dies ergibt bei $N/3$ Molekülen pro Zeit Δt den **Impulsübertrag** $\frac{\Delta p}{\Delta t} = (2 m_M v) \left(\frac{v}{2L} \right) \frac{N}{3} = \frac{m_M v^2 N}{3L}$
- Mit dem 2. Newton'schen Axiom gilt: Kraft $F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{m_M v^2 N}{3L}$.
- Da nicht alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit haben, müssen wir über alle Geschwindigkeiten mitteln (was durch einen Querstrich über dem Formelzeichen angedeutet wird: Beispiel $\bar{v}$). Wir erhalten für die Kraft: $F = \frac{N m_M \bar{v}^2}{3L}$
- Mit der Formel "Druck ist Kraft pro Fläche" ($p = \frac{F}{A}$) erhalten wir für den Druck auf eine Wand:

$$p = \frac{F}{L^2} = \frac{N m_M \bar{v}^2}{3L^3}$$

- Durch Einsetzen von $V = L^3$ und $m = N m_M$ erhalten wir:

$$p = \frac{m \overline{v^2}}{3V} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} \quad \text{bzw.} \quad pV = \frac{m \overline{v^2}}{3} = \frac{2}{3} \overline{E_{\text{kin}}}$$

- Andererseits gilt auch die Zustandsgleichung des idealen Gases $p = \frac{N k_B T}{V} = \frac{m R_i T}{V}$

- Der Vergleich dieser zwei Gleichungen gibt $\frac{N k_B T}{V} = \frac{m \overline{v^2}}{3V}$ und daraus für die **mittlere kinetische Energie eines Moleküls ...**

$$\overline{E_{\text{kin},M}} = \frac{\frac{1}{2} m \overline{v^2}}{N} = \frac{\frac{3 N k_B T}{2}}{N} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} m_M R_i T$$

Dabei haben wir $k_B = m_M R_i$ aus der Zustandsgleichung des idealen Gases benutzt ...

$$N k_B = m R_i = N m_M R_i$$

Die Gleichungen oben geben an, wie die makroskopischen Grössen p , m , V , T mit der mittleren quadratischen Geschwindigkeit $\overline{v^2}$ bzw. der mittleren Bewegungsenergie $\frac{1}{2} m_M \overline{v^2}$ der Moleküle zusammenhängen.

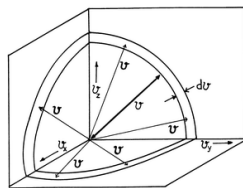
- Der Druck eines Gases ist proportional zur mittleren Bewegungsenergie seiner Moleküle (bei konstantem Volumen).
- Die Temperatur eines Gases ist proportional zur mittleren Bewegungsenergie seiner Moleküle.
- Der absolute Nullpunkt der Temperatur (0 K) ist dadurch gekennzeichnet, dass die kinetische Energie der Moleküle gleich null ist.

Geschwindigkeit der Moleküle

Im vorigen Abschnitt haben wir die Beziehung zwischen makroskopischen Grössen und der mittleren quadratischen Geschwindigkeit hergeleitet. Die momentane Geschwindigkeit eines Moleküls kann stark von dieser mittleren quadratischen Geschwindigkeit abweichen.

Die Verteilung der Molekülgeschwindigkeiten wird durch die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung beschrieben. Wir können diese Geschwindigkeitsverteilung folgendermassen berechnen.

- Die Geschwindigkeiten $\vec{v} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}$ sind isotrop verteilt. Die Wahrscheinlichkeit für die Geschwindigkeit $\vec{v}$ ist deshalb richtungsunabhängig. Wir können somit mit den Beträgen rechnen.
- Die Anzahl der Vektoren mit einem Betrag zwischen v und $v + dv$ ist durch die Kugelschale in folgender Abbildung gegeben.



- Die Wahrscheinlichkeit $dp[v]$ ist deshalb proportional zu diesem Kugelschalenvolumen ...

$$dp[v] \propto 4 \pi v^2 dv$$

- Durch die thermische Bewegung werden jedoch nicht alle Energien gleich stark angeregt. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Geschwindigkeit angeregt wird, ist proportional zum Boltzmannfaktor $e^{\frac{-E}{k_B T}}$. Die Wahrscheinlichkeit ist deshalb in unserem Fall mit $E = \frac{1}{2} m v^2$ proportional zu ...

$$dp[v] \propto e^{\frac{-\frac{1}{2} m_M v^2}{k_B T}}$$

oder zusammengefasst ...

$$dp[v] \propto e^{\frac{-\frac{1}{2} m_M v^2}{k_B T}} 4 \pi v^2 dv$$

- Die Proportionalitätskonstante C bestimmen wir mit Hilfe der Normierungsbedingung: die Wahrscheinlichkeit, dass die Geschwindigkeit zwischen 0 und ∞ liegt, ist gleich 1. Das heisst ...

$$\int_0^\infty C e^{\frac{-\frac{1}{2} m_M v^2}{k_B T}} 4 \pi v^2 dv = 1$$

Der Integrand enthält den Faktor $e^{\frac{-\frac{1}{2} m v^2}{2(k_B T)}} v^2$.

- In einer mathematischen Tabelle finden wir die ähnliche Formel $\int_0^\infty e^{-x^2} x^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$
- Wir führen deshalb die folgende Substitution durch ...

$$x^2 = v^2 \frac{m_M}{2 k_B T} \quad x = v \sqrt{\frac{m_M}{2 k_B T}}$$

$$\frac{dx}{dv} = \sqrt{\frac{m_M}{2 k_B T}} \quad dx = \sqrt{\frac{m_M}{2 k_B T}} dv$$

und setzen oben ein ...

$$\int_0^\infty C e^{-x^2} 4 \pi \frac{x^2}{\frac{m_M}{2 k_B T}} \frac{dx}{\sqrt{\frac{m_M}{2 k_B T}}} = 1$$

$$\frac{C * 4 \pi}{\left(\frac{m_M}{2 k_B T}\right)^{3/2}} \int_0^\infty e^{-x^2} x^2 dx = 1$$

$$\frac{C * 4 \pi}{\left(\frac{m_M}{2 k_B T}\right)^{3/2}} * \frac{\sqrt{\pi}}{4} = 1$$

$$C = \frac{4 \left(\frac{m_M}{2 k_B T}\right)^{3/2}}{4 \pi \sqrt{\pi}} = \frac{\left(\frac{m_M}{2 k_B T}\right)^{3/2}}{(\pi)^{3/2}} = \left(\frac{m_M}{2 \pi k_B T}\right)^{3/2}$$

- Damit haben wir die Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung bestimmt. Sie lautet ...

$$\frac{dp[v]}{dv} = \frac{dN/N}{dv} = \left(\frac{m_M}{2 \pi k_B T}\right)^{3/2} 4 \pi v^2 e^{\frac{-\frac{1}{2} m_M v^2}{k_B T}} \quad \text{mit der Molekülmasse } m_M$$

- $\frac{dp[v]}{dv}$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte mit der Einheit $1/(m/s) = \frac{s}{m}$
- $dp[v]$ gibt an, welcher Bruchteil dN/N der Moleküle eine Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ haben.

Wir können dank $k_B = m_M R_i$ auch schreiben ...

$$\frac{dp[v]}{dv} = \frac{dN/N}{dv} = \left(\frac{1}{2 \pi R_i T}\right)^{3/2} 4 \pi v^2 e^{\frac{-v^2}{2 R_i T}} \quad \text{mit der spezifischen Gaskonstanten } R_i$$

Die Verteilung sieht für verschiedene Temperaturen folgendermassen aus ...

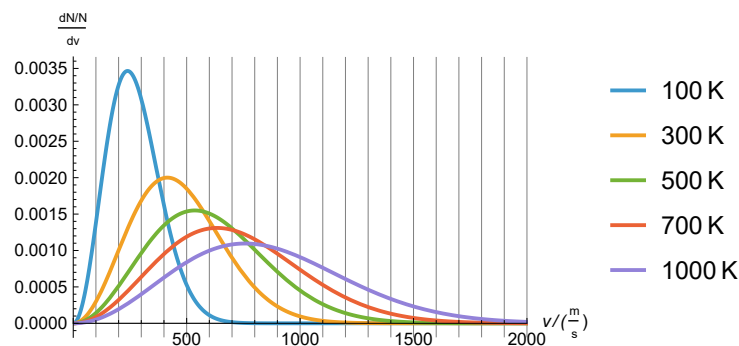


Abbildung Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung für verschiedene Temperaturen für Luft mit $R_i = 287 \frac{J}{kg \cdot K}$.

Es gilt ...

- Die Fläche unter den Kurven ist gleich 1 (ist gleich der Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit der Geschwindigkeit von 0 bis ∞ zu finden).
- Mit höherer Temperatur verschiebt sich die Kurve zu grösseren Geschwindigkeiten.

Wir können drei wichtige Geschwindigkeiten unterscheiden ...

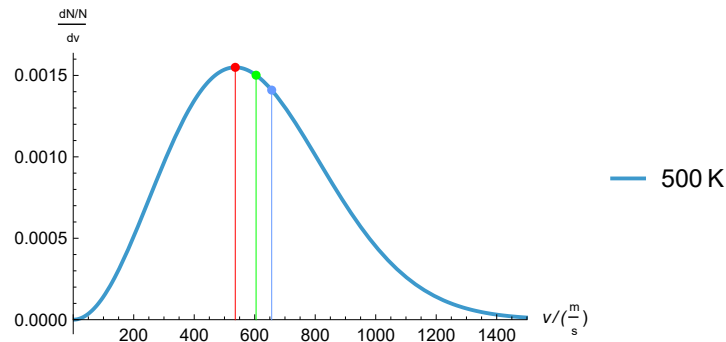


Abbildung	Wahrscheinlichste Geschwindigkeit	rot	$\hat{v} = \sqrt{2 R_i T}$
	Mittlere Geschwindigkeit (grüner Punkt)	grün	$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} R_i T}$
	Wurzel aus mittlerer quadrierten Geschwindigkeit	blau	$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3 R_i T}$

■ Die **wahrscheinlichste Geschwindigkeit** $\hat{v}$

- Sie entspricht der Maximalstelle in der Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung.
- Sie ergibt sich (wie üblich in der Differentialrechnung) durch Ableiten der Geschwindigkeitsverteilung, Nullsetzen dieses Ausdrucks und dann auflösen nach v .
- Das Ergebnis ist $\hat{v} = \sqrt{2 R_i T}$

■ Die **mittlere Geschwindigkeit** $\langle v \rangle$

- Dieses arithmetische Mittel ergibt sich für die kontinuierliche Funktion durch Integration $\bar{v} = \int_0^\infty v p[v] dv$
- Das Ergebnis ist $\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} R_i T}$

■ Die **mittlere quadratische Geschwindigkeit** $\sqrt{\overline{v^2}}$

- Mathematisch gilt: $\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 p[v] dv$.
- Wir können dies aber auch aus der mittleren kinetischen Energie $\overline{E_{\text{kin},M}} = \frac{3}{2} m_M R_i T = \frac{1}{2} m_M \overline{v^2}$, die wir schon früher berechnet haben, ableiten.
- Das Ergebnis ist $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3 R_i T}$

Es gilt (da $2 < \frac{8}{\pi} \approx 2.55 < 3$) die Reihenfolge (siehe Abbildung) ...

$$\hat{v} < \bar{v} < \sqrt{\overline{v^2}}$$

Interessant ist auch noch die **Standardabweichung** σ der Geschwindigkeitsverteilung. Innerhalb des Intervalls $[\bar{v} - \sigma, \bar{v} + \sigma]$ liegen zirka 68 % der Werte.

Es gilt die folgende Beziehung für σ^2 ...

$$\sigma^2 = \overline{v^2} - \bar{v}^2 = 3 R_i T - \frac{8}{\pi} R_i T = \left(3 - \frac{8}{\pi}\right) R_i T \approx 0.45 R_i T$$

$$\sigma \approx \sqrt{0.45 R_i T}$$

Mittlere Stosszahl und Weglänge

Wir haben gesehen, dass sich die Moleküle mit grosser Geschwindigkeit innerhalb eines Behälters bewegen und mit Hilfe von Zusammenstössen Energie und Impuls (Geschwindigkeit) austauschen. Wie häufig finden diese Zusammenstösse statt, und wie gross ist die Distanz zwischen solchen Zusammenstössen?

Wir können diese Frage mit einem einfachen Modell beantworten. Das Molekül bewegt sich geradlinig, bis es mit einem anderen Molekül zusammenstösst. Wenn man davon ausgeht, dass alle anderen Moleküle in Ruhe sind und sich das Molekül mit der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$ bewegt, dann kollidiert es in der Zeit t mit allen Molekülen, die sich im Zylinder mit Radius $\leq d$ und der Länge $L = \bar{v} t$ befinden.

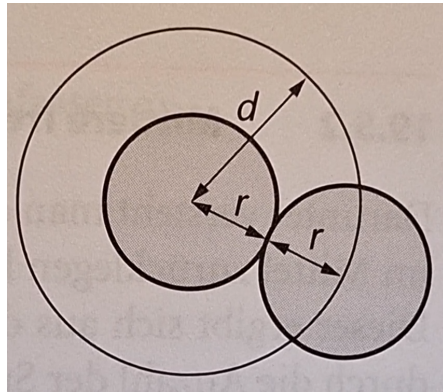


Abbildung Das Molekül kollidiert mit Molekülen, die sich mit ihrem Mittelpunkt im Abstand $\leq d = 2r$ befinden.

Mit Hilfe der Teilchendichte ($\frac{N}{V} = \frac{\text{Anzahl Teilchen}}{\text{Volumen}}$) und dem Zylindervolumen ($\pi d^2 L$) können wir die Anzahl Stösse N_S in der Zeit t bestimmen ...

$$N_S = (\pi d^2 L) \frac{N}{V} = \pi d^2 (\bar{v} t) \frac{N}{V}$$

Wenn man berücksichtigt, dass sich auch die anderen Moleküle bewegen, wird dieses Ergebnis leicht modifiziert (zusätzlicher Faktor $\sqrt{2}$) und es ergibt sich für die **mittlere Stosszahl $\bar{z}$** (Anzahl Stösse pro Zeit) ...

$$\bar{z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} \frac{N}{V} \quad \text{Einheit: } [\bar{z}] = \frac{1}{s}$$

Mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases $pV = N k_B T$ können wir auch schreiben ...

$$\bar{z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} \frac{p}{k_B T}$$

Eine weitere interessante Grösse ist die mittlere freie Weglänge. Darunter versteht man die Strecke, die das Molekül zwischen zwei Zusammenstössen zurücklegt. Die **mittlere freie Weglänge $\bar{L}$** ergibt sich aus dem in der Zeit t zurückgelegten Weg, dividiert durch die Anzahl Zusammenstösse in dieser Zeit, also ...

$$\bar{L} = \frac{\bar{v} t}{\bar{z} t} = \frac{\bar{v}}{\sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} \frac{p}{k_B T}} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$$

Unter Normbedingungen ($T_0 = 273.15$, $p_0 = 1013.25$ Pa) ergibt sich für die meisten Gase ...

- eine mittlere Stosszahl von 10^9 bis 10^{10} pro Sekunde. Mehr als eine Milliarde!
- eine mittlere freie Weglänge von zirka 10^{-7} m = 100 nm. 100 Nanometer!

Gleichverteilungssatz

Wir haben beim idealen Gas festgestellt, dass die mittlere kinetische Energie pro Molekül gleich $\frac{3}{2} k T$ ist. Da das ideale Gas 3 Freiheitsgrade hat (es kann sich in x -Richtung, in y -Richtung und in z -Richtung bewegen), bedeutet dies $\frac{1}{2} k T$ pro Freiheitsgrad.

Gemäss Clausius und Maxwell verteilt sich die Energie im Gleichgewichtszustand gleichmässig auf alle Freiheitsgrade (**Äquipartitionsprinzip** bzw. Gleichverteilungssatz). Und auf jeden (angeregten) Freiheitsgrad entfällt im Mittel die gleiche Energie, nämlich ...

$$\frac{1}{2} k_B T \text{ pro Freiheitsgrad}$$

Neben den drei Freiheitsgraden der Translation kann die Energie auch in Rotation (maximal 3 Freiheitsgrade) und Schwingungen (maximal 6 Freiheitsgrade) gespeichert werden.

Die **Anzahl der Freiheitsgrade f** ist auch wichtig bei der Bestimmung der inneren Energie ...

$$U = N \frac{f}{2} k_B T = \frac{f}{2} m R_i T \quad \text{Anzahl Teilchen } N, \text{ Masse } m$$

und auf Grund von $U = c_V m T$ folgt ...

$$c_V = \frac{f}{2} R_i$$

und mit $c_p = c_V + R_i$ folgt ...

$$c_p = \frac{f}{2} R_i + R_i = \frac{f+2}{2} R_i$$

und wegen $\frac{c_p}{c_V} = \gamma$ folgt ...

$$\gamma = \frac{\frac{f+2}{2} R_i}{\frac{f}{2} R_i} = \frac{f+2}{f}$$

Wärmetransport

Einleitung

Wir unterscheiden drei Arten von Wärmetransport ...

- Konvektion bzw. Wärmeströmung
- Wärmeleitung (mit Wärmeübergang und Wärmedurchgang)
- Wärmestrahlung

In allen Fällen gilt der 2. Hauptsatz der Thermodynamik, dass die natürliche Transportrichtung der Wärmeenergie von der höheren zur tieferen Temperatur verläuft.

Wir untersuchen nun die drei Fälle etwas genauer.

Wärmeströmung (Konvektion)

Die **Konvektion** ist der Transport von Wärmeenergie in Fluiden (Flüssigkeiten und Gase) durch die gemeinsame Bewegung der Fluidmoleküle.

Die **natürliche Konvektion** tritt auf, wenn Dichteunterschiede im Fluid durch Temperaturunterschiede entstehen. Diese Dichteunterschiede führen zu Auftriebskräften, die das wärmere, weniger dichte Fluid nach oben und das kältere, dichtere Fluid nach unten bewegen.

Beispiele ...

- Aufsteigende Luft bei einem Heizkörper.
- Aufwind (Thermik) beim Segelfliegen.
- Wasser beim Kochen, dies führt zu einer Zirkulation innerhalb des Topfes.
- Gewitterwolkenbildung: Warme, feuchte Luft steigt auf und kondensiert in höheren, kühleren Luftschichten, was zur Bildung von Wolken und Gewittern führen kann.
- Föhnwind, Golfstrom.

Die **erzwungene Konvektion** tritt auf, wenn eine externe Kraft das Fluid bewegt und so die Wärmeübertragung unterstützt.

Beispiele ...

- Pumpen in Zentralheizungen.
- Ventilatoren: Kühlung im Computer.
- Haartrockner: Ein Gebläse erzeugt einen Luftstrom über eine erhitzte Spule, um Haare zu trocknen.

Gase geringen Drucks können wegen ihrer geringen Dichte kaum Wärme durch Konvektion übertragen. Deshalb wird der Raum zwischen zwei Wandungen in Thermosflaschen weitgehend evakuiert.

Wärmeleitung

Wärmeleitung

Bei der Wärmeleitung wird Wärmeenergie innerhalb eines Körpers weitergeleitet. An den Stellen höherer Temperatur besitzen die Moleküle mehr Energie und übertragen einen Teil davon auf die Nachbarmoleküle geringerer Energie. So findet ein Temperatúrausgleich statt.

Wenn durch Zufuhr an dem einen Ende und der Abfuhr von Wärme am andern Ende eine konstante Temperaturdifferenz entsteht, sprechen wir von einer stationären Wärmeleitung.

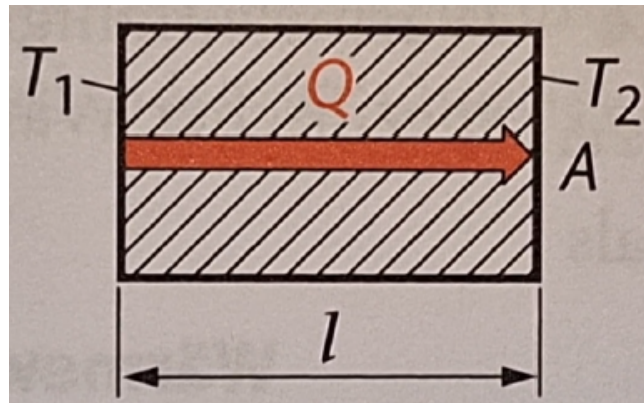


Abbildung Wärmeleitung ($T_1 > T_2$)

Die transportierte Wärmemenge hat dann die folgende Gleichung (Wir verwenden L für die Länge, um Verwechslungen mit dem Strom I zu vermeiden) ...

$$Q = \lambda * \frac{\Delta T}{L} A t \quad [\lambda] = \frac{\text{W}}{\text{m K}}$$

Die transportierte Wärmemenge Q ist proportional zur Zeit t , zur Fläche A und zum Temperaturgradienten $\frac{\Delta T}{L}$. Die Proportionalitätskonstante ist die sogenannte **Wärmeleitfähigkeit λ** .

Die folgende Tabelle gibt die Wärmeleitfähigkeit λ für einige Materialien an.

Wärmeleitfähigkeit bei 20°C	$\lambda / \frac{\text{W}}{\text{m K}}$
Luft	0.026
Glaswolle	0.042
Korkplatten	0.045...0.055
Gummi	0.15
Klinker Mauerwerk	1.0
Kronglas	1.07
Eis (0°C)	2.25
Invar	11
Blei	34.8
Eisen	81
Aluminium	220
Kupfer	399

Bemerkungen

- Die übertragene Wärmeleistung $\frac{Q}{t}$ bezeichnet man als **Wärmestrom** mit der Einheit Watt.
- Achtung bei den Formelzeichen: Die Wärmemenge Q ist keine elektrische Ladung. Die Wärmeleitfähigkeit λ ist keine Wellenlänge.
- Die Temperaturdifferenz kann sowohl in Kelvin als auch in Grad Celsius angegeben werden.

Zwischen der Wärmeleitung und der elektrischen Leitung (Strom) besteht eine formale Ähnlichkeit ...

Wärmestrom	$\phi = \frac{\text{Wärme}}{t} = \lambda \frac{\Delta T}{L} A = \frac{\lambda \Delta T A}{L}$
Elektrischer Strom	$I = \frac{\text{Ladung}}{t} = \frac{U}{R} = \frac{U}{\frac{\rho L}{A}} = \frac{U}{\frac{L}{A\kappa}} = \frac{\kappa U A}{L}$

Wenn wir vergleichen ...

Wärmestrom $\frac{\text{Wärme}}{t} = \phi$	$\longleftrightarrow$	Elektrischer Strom $\frac{\text{Ladung}}{t} = I$
Wärmeleitfähigkeit λ	$\longleftrightarrow$	Elektrische Leitfähigkeit $\kappa (= \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\text{spez. elektrischer Widerstand}})$
Temperaturdifferenz ΔT	$\longleftrightarrow$	Elektrische Spannung U bzw. Potenzialdifferenz $\Delta \phi$
Fläche A	$\longleftrightarrow$	Fläche A
Länge L	$\longleftrightarrow$	Länge L

In Analogie zum elektrischen Widerstand $R = \frac{L}{A\kappa}$ und zum spezifischen elektrischen Widerstand $\rho = \frac{1}{\kappa}$ können wir deshalb den **spezifischen Wärmewiderstand** ρ_{th} ...

$$\rho_{\text{th}} = \frac{1}{\lambda}$$

und den **Wärmewiderstand** R_{th} definieren ...

$$R_{\text{th}} = \frac{L}{A\lambda} = \frac{\rho_{\text{th}} L}{A}$$

und den **Wärmeleitwert** G_{th} als Kehrwert des Wärmewiderstands R_{th} ...

$$G_{\text{th}} = \frac{1}{R_{\text{th}}}$$

und schlussendlich auch noch analog zum Ohm'schen Gesetz $I = U/R$ das **Ohm'sche Gesetz der Wärmelehre** ...

$$\phi = \frac{\Delta T}{R_{\text{th}}}$$

bilden.

Was ist der Vorteil des Ganzen?

Antwort: Wenn wir den Wärmewiderstand von in Reihe (unterschiedliche Schichten hintereinander) angeordneten Schichten oder parallel (unterschiedliche Schichten parallel zueinander) angeordneten Durchgängen untersuchen, dann können wir die Formeln aus der Elektrizitätslehre für die Reihenschaltung ...

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + \dots$$

und für die Parallelschaltung ...

$$R = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \dots \right)^{-1}$$

benutzen. Diese Formeln werden wir dann in der Elektrizitätslehre begründen.

Wenn beispielsweise bei einer ebenen Wand mehrere Schichten hintereinander (gleicher Querschnitt A) angeordnet sind, erhalten wir den folgenden Wärmestrom ...

$$\phi = \frac{\Delta T}{R_{\text{th}}} = \frac{\Delta T}{(R_{\text{th},1} + R_{\text{th},2} + R_{\text{th},3} + \dots)} = \frac{\Delta T}{\left(\frac{L_1}{A\lambda_1} + \frac{L_2}{A\lambda_2} + \frac{L_3}{A\lambda_3} + \dots \right)} = \frac{\Delta T A}{\left(\frac{L_1}{\lambda_1} + \frac{L_2}{\lambda_2} + \frac{L_3}{\lambda_3} + \dots \right)}$$

Zwischen der Wärmeleitfähigkeit λ und der elektrischen Leitfähigkeit κ besteht ein Zusammenhang, das sogenannte **Wiedemann-Franz Gesetz** ...

$$\frac{\lambda}{\kappa} = \left(\frac{\pi k}{\sqrt{3} e} \right)^2 T \approx \left(2.4430 \cdot 10^{-8} \frac{\text{V}^2}{\text{K}^2} \right) T$$

- Für Metalle ist der Quotient proportional zur Temperatur.
- Bei allen Temperaturen gilt der gleiche Proportionalitätsfaktor.

Wärmeübergang

Flüssigkeiten und Gase, die mit einem festen Körper anderer Temperatur in Berührung kommen, geben Wärme ab oder nehmen Wärme auf. Dies nennt man **Wärmeübergang**.

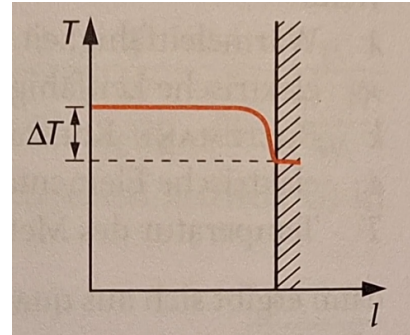
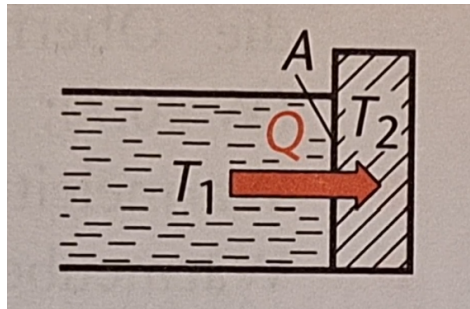


Abbildung a) Wärmeübergang von einem Fluid höherer Temperatur auf einen Festkörper.
b) Temperaturprofil beim Wärmeübergang.

In diesem Fall ergibt sich für den Wärmestrom ...

$$\phi = \alpha A \Delta T \quad [\alpha] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

Bemerkung

- Die Proportionalitätskonstante ist der **Wärmeübergangskoeffizient α** . Er hat die Einheit $\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$.
- In verschiedenen Gebieten (Bauphysik) wird auch das Formelzeichen h gebraucht.
- An der Oberfläche gibt es im Fluid einen Temperatursprung.
- Der Wärmewiderstand ergibt sich zu $R_{\text{th}} = \frac{\Delta T}{\phi} = \frac{1}{\alpha A}$

Die folgende Tabelle gibt Richtwerte für verschiedene Übergänge an.

Wärmeübergangskoeffizient	$\alpha / \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$
Luft an Innenseite der Wand	8.1
Luft an Aussenseite der Wand	23
Luft an Innenfenster	8.1
Luft an Aussenfenster	12
Ruhendes Wasser um Rohre	350...380
Siedendes Wasser in Rohren	4700...7000
Kondensierender Wasserdampf	11600

Wärmedurchgang

Wenn zwei flüssige oder gasförmige Körper unterschiedlicher Temperatur durch einen Festkörper (ebene Wand) getrennt sind, so vollzieht sich der Wärmetransport in drei Schritten ...

- Wärmeübergang vom Fluid 1 auf den Festkörper
- Wärmeleitung im Festkörper
- Wärmeübergang vom Festkörper auf das Fluid 2

Diese drei Schritte zusammen bezeichnet man als **Wärmedurchgang**.

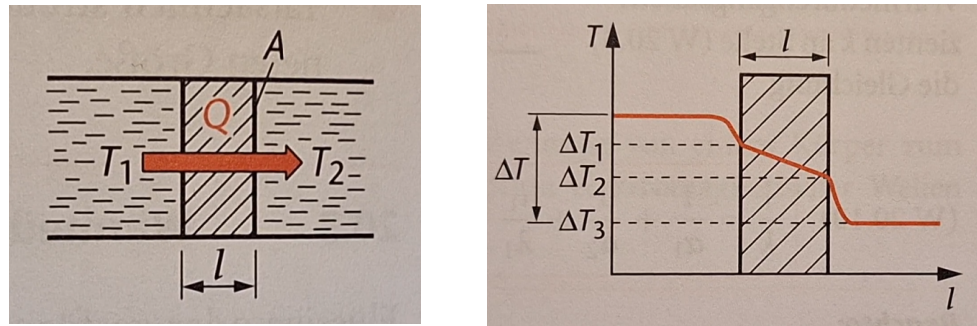


Abbildung a) Wärmedurchgang
b) Temperaturprofil

Wir können den Wärmedurchgangskoeffizient berechnen (für die Bedeutung der Größen siehe die Abbildung).

Da der Wärmestrom an allen Stellen gleich gross sein muss (wir haben eine stationäre Situation), gilt ...

$$\phi = \alpha_1 A \Delta T_1 = \frac{\lambda}{l} \Delta T_2 = \alpha_2 A \Delta T_3$$

Ausserdem gilt ...

$$\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2 + \Delta T_3$$

Einsetzen der Temperaturdifferenzen aus (1) in (2) gibt ...

$$\Delta T = \frac{\phi}{\alpha_1 A} + \frac{l \phi}{\lambda A} + \frac{\phi}{\alpha_2 A} = \frac{\phi}{A} \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{l}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \right)$$

$$\phi = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{l}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \right)^{-1} \Delta T A$$

Mit der Definition des **Wärmedurchgangskoeffizienten k** ...

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{l}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}$$

erhalten wir die Gleichung ...

$$\phi = k \Delta T A \quad [k] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

Bemerkungen

- Der Wärmedurchgangswiderstand ergibt sich zu $R_{\text{th}} = \frac{\Delta T}{\phi} = \frac{1}{k A}$
- Die Formel für den Wärmestrom gilt nur für die entsprechende Dicke L .
- An beiden Übergängen besteht ein Temperatursprung.

Wir können das Obige auch auf mehrere Schichten verallgemeinern.

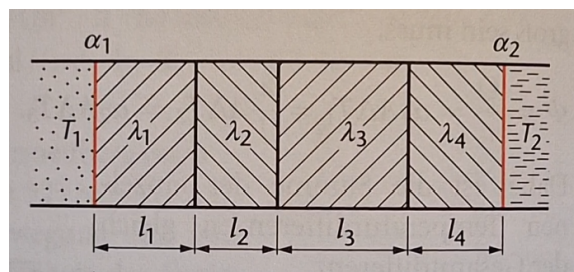


Abbildung Wärmedurchgang bei mehreren Schichten

Der k -Wert ergibt sich (für die zwei Übergänge und die vier Schichtdicken) für diese "Reihenschaltung" zu ...

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{L_1}{\lambda_1} + \frac{L_2}{\lambda_2} + \frac{L_3}{\lambda_3} + \frac{L_4}{\lambda_4} + \frac{1}{\alpha_2}$$

Die Berechnung des Wärmedurchgangs bei einer Rohrwand ist schwieriger, weil Ein- und Austrittsfläche unterschiedlich gross sind.

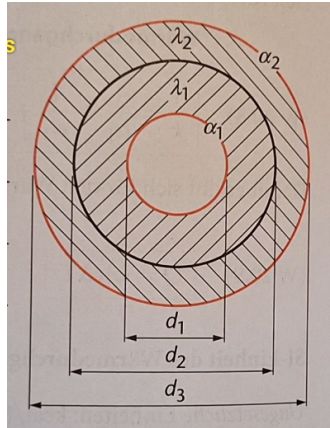


Abbildung Wärmedurchgang bei einem Rohr

Wir geben nur das Resultat zur Berechnung von k für obiges Beispiel (L ist die Länge des Rohrs) ...

$$\frac{1}{kA} = \frac{1}{\pi L} \left(\frac{1}{\alpha_1 d_1} + \frac{1}{\lambda_1} \ln \left[\frac{d_2}{d_1} \right] + \frac{1}{\lambda_2} \ln \left[\frac{d_3}{d_2} \right] + \frac{1}{\alpha_3 d_3} \right)$$

Wärmestrahlung

Bei der **Wärmestrahlung** wird Wärme von einem Körper zum andern durch Emission und Absorption von elektromagnetischen Wellen, insbesondere im Infrarotbereich, übertragen. Sie benötigt kein Medium, um sich zu verbreiten, und kann daher auch im Vakuum stattfinden.

Absorption

Die auf einen Körper auftreffende Strahlung wird zum Teil reflektiert, zum Teil absorbiert und zum Teil durchgelassen.

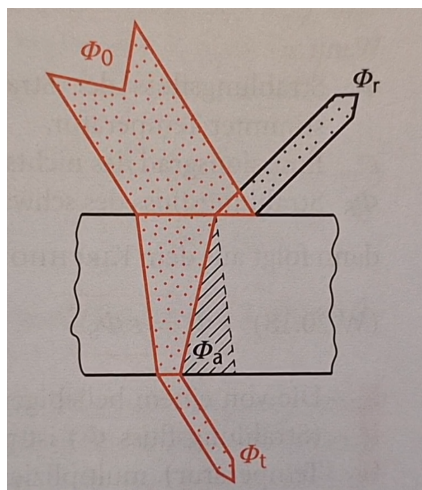


Abbildung Reflexionsgrad, Absorptionsgrad und Transmissionsgrad (Kuchling)

Wir können diese Anteile definieren (ϕ_0 ist der Strahlungsfluss mit der Einheit Watt) ...

$$\begin{aligned}\rho &= \phi_r / \phi_0 && \text{Reflexionsgrad} \\ \alpha &= \phi_a / \phi_0 && \text{Absorptionsgrad} \\ \tau &= \phi_t / \phi_0 && \text{Transmissionsgrad}\end{aligned}$$

Die Grössen ρ , α , τ hängen vom Material und von der Wellenlänge der eintreffenden Strahlung ab. Jede dieser Grössen kann zwischen 0 und 1 liegen. Es gilt jedoch der Energieerhaltungssatz ...

$$\rho + \alpha + \tau = 1 \quad \text{für jede Wellenlänge}$$

Ein spezieller Körper ist der sogenannte **schwarze Körper**: er absorbiert die gesamte auftreffende Strahlung und reflektiert und transmittiert nichts. Für ihn gilt somit ...

$$\alpha = 1, \rho = 0 \text{ und } \tau = 0 \quad \text{schwarzer Körper}$$

So ein Körper ist nur näherungsweise realisierbar, ist aber wichtig für theoretische Analysen.

Emission eines schwarzen Körpers

Jeder Körper, dessen Temperatur von 0 K verschieden ist, emittiert Strahlung aller Wellenlängen und bestimmter Leistung. Man bezeichnet diese Strahlung deshalb als **Temperatur- oder Wärmestrahlung**. Bei gegebener Temperatur und Wellenlänge strahlt der schwarze Körper (mit $\alpha = 1$) am stärksten. Für ihn gilt das **Planck'sche Strahlungsgesetz** (Link), das im Jahre 1900 von Max Planck (1858 - 1947, Link) formuliert wurde. Es kann sowohl in der Wellenlängendarstellung als auch in der Frequenzdarstellung formuliert werden ...

$$dP[\lambda, T] = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} * \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k T}} - 1} dA d\lambda \quad \text{oder} \quad dP[f, T] = \frac{2\pi h f^3}{c^2} * \frac{1}{e^{\frac{hf}{k T}} - 1} dA df$$

$dP[\lambda, T]$ ist die Strahlungsleistung, die bei der Temperatur T vom Flächenelement dA im Wellenlängenbereich λ bis $\lambda + d\lambda$ in den gesamten Halbraum abgestrahlt wird.

h Planck'sche Konstante; $h = 6.6260693 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

c Lichtgeschwindigkeit in Vakuum,

T absolute Temperatur des Strahlers

$dP[f, T]$ ist die Strahlungsleistung, die bei der Temperatur T vom Flächenelement dA im Frequenzbereich f bis $f + df$ in den gesamten Halbraum abgestrahlt wird.

Der Kurvenverlauf sieht folgendermassen aus.

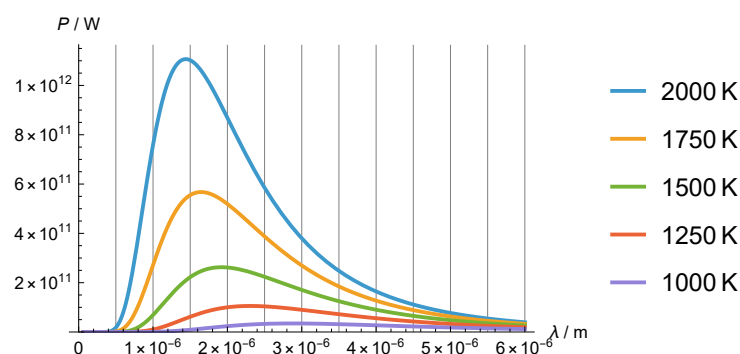


Abbildung Leistungsdichte $dP/d\lambda$ für einen Schwarzen Körper für verschiedene Temperaturen bei einer Fläche $A = 1 \text{ m}^2$.

In doppelt logarithmischer Darstellung sieht man den Verlauf besser.

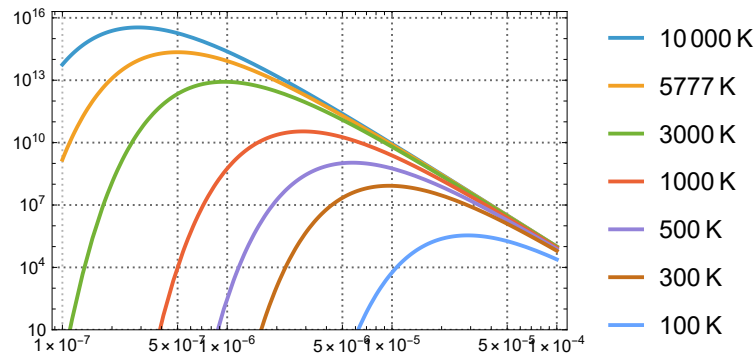


Abbildung Planck'sches Strahlungsgesetz in doppelt logarithmischer Darstellung

$T = 300 \text{ K}$ Spektrum der Umgebungstemperatur (v.a. im Infrarot)

$T = 1000 \text{ K}$ Spektrum einer Glühlampe

$T = 5777 \text{ K}$ Spektrum der Sonne (v.a. im sichtbaren Bereich)

Bemerkung (aus Link)

Max Planck fand das Strahlungsgesetz im Jahr 1900 und bemerkte, dass eine Herleitung im Rahmen der klassischen Physik nicht möglich ist. Vielmehr erwies es sich als notwendig, ein neues Postulat einzuführen, dem zufolge der Energieaustausch zwischen Oszillatoren und dem elektromagnetischen Feld nicht kontinuierlich, sondern in Form kleinster Energiepakete (später als Quanten bezeichnet) stattfindet. Plancks Herleitung des Strahlungsgesetzes gilt daher heute als die Geburtsstunde der Quantenphysik.

Aus dem Planck'schen Strahlungsgesetz können die schon früher entdeckten Gesetze (Stefan-Boltzmann Gesetz, Rayleigh-Jeans Gesetz, Wien'sches Strahlungsgesetz, Wien'sches Verschiebungsgesetz) abgeleitet werden.

■ Stefan-Boltzmann Gesetz

- Wir sehen aus der Abbildung oben, dass mit Erhöhung der Temperatur die Leistung (Fläche unter der Kurve) zunimmt.
- Dies wird durch das Stefan-Boltzmann Gesetz beschrieben.
- Es lautet: $P = \sigma T^4 A$ $\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2} \approx 5.670374419 \dots \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$
- Der Wert für die **Stefan-Boltzmann Konstante** σ ist nun exakt, da im Internationalen Einheitensystem seit der Revision von 2019 den Größen k , h und c konstante Werte zugewiesen wurden.
- Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Leistung stark zu. Sie ist proportional zu T^4 .
- Doppelte Temperatur (in Kelvin) bedeutet 16-fache Leistung.
- Wir erhalten dieses Gesetz, indem wir das Planck'sche Strahlungsgesetz von $\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$ integrieren.
- Dieses Gesetz wurde von Josef Stefan 1879 experimentell entdeckt und 1884 von Ludwig Boltzmann aus den Gesetzen der Thermodynamik und der klassischen Maxwell'schen Elektrodynamik hergeleitet.

■ Wien'sches Strahlungsgesetz

- Wir sehen aus der Abbildung oben, dass mit Erhöhung der Temperatur das Maximum der Kurve gegen kleinere Wellenlängen (höhere Frequenzen) verläuft.
- Dies wird durch das Wien'sche Verschiebungsgesetz beschrieben.
- Es lautet: $\lambda_{\max} = \frac{b}{T}$ $b = \frac{hc}{k} * \frac{1}{4.965114...} = 2.897772... * 10^{-3} \text{ m K}$
- Der Wert der Wien'schen Konstante b ist nun exakt, da im Internationalen Einheitensystem seit der Revision von 2019 den Grössen k , h und c konstante Wert zugewiesen wurden und der Faktor 4.965114 ... die Lösung der Gleichung $x = 5(1 - e^{-x})$ ist.
- Mit Erhöhung der Temperatur, wandert das Maximum zu kürzeren Wellenlängen bzw. zu höheren Frequenzen.
- Der Farbeindruck kann deshalb ein Mass für die Temperatur der strahlenden Fläche sein (Farben eines Sterns).
- Wir erhalten dieses Gesetz, indem wir das Planck'sche Strahlungsgesetz nach λ ableiten und 0 setzen.

Emission eines realen Körpers

Für alle Körper gilt das **Kirchhoff'sche Strahlungsgesetz**. Es besagt, dass für jede Temperatur und Wellenlänge der Emissionsgrad gleich dem Absorptionsgrad ist ...

$$\varepsilon[\lambda, T] = \alpha[\lambda, T]$$

Jeder reale Körper strahlt mit dem Strahlungsfluss ϕ_e ...

$$\phi_e[\lambda, T] = \varepsilon[\lambda, T] * \phi_{\text{SK}}[\lambda, T]$$

und integriert über alle Wellenlängen ...

$$\phi_e[T] = \varepsilon[T] * \phi_{\text{SK}}[T]$$

$\varepsilon[T]$ **Emissivität**. Sie ist temperaturabhängig.

Der Strahlungsfluss ϕ_e ist bei jeder Wellenlänge und jeder Temperatur immer kleiner als der Strahlungsfluss ϕ_{SK} des Schwarzen Körpers (da ε für einen realen Körper immer kleiner als 1 ist). Für reale Körper lautet das Stefan-Boltzmann Gesetz ...

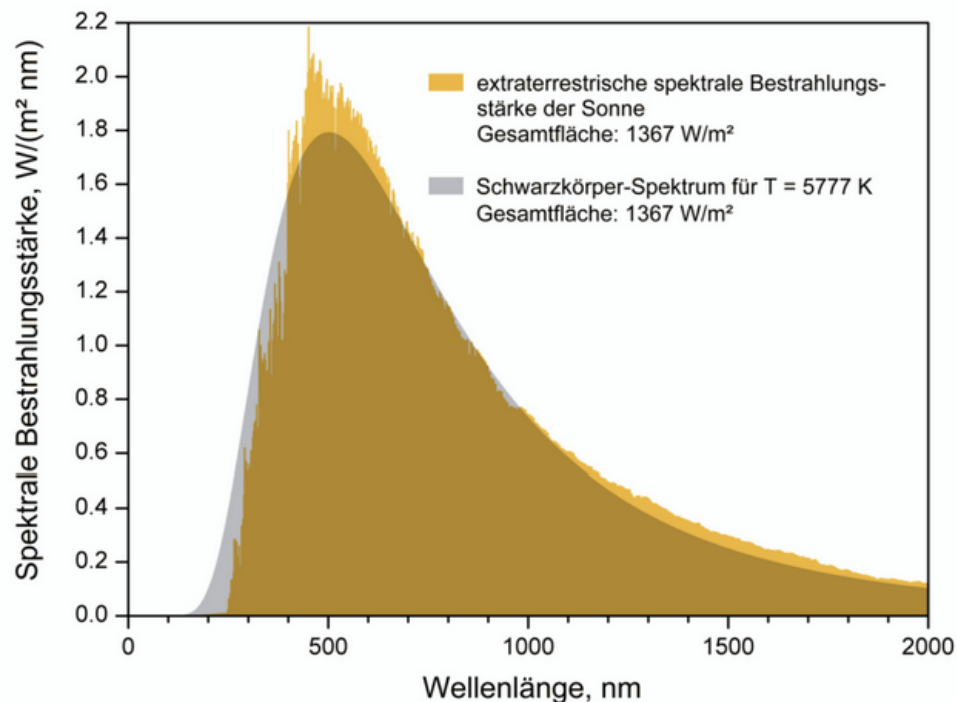
$$P = \varepsilon[T] \sigma T^4 A$$

Das bedeutet, dass ein Körper mit der Emissivität 1 bei Raumtemperatur zirka 460 W pro Quadratmeter emittiert.

$$P = 1 * \left(5.67 * 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \right) * (300 \text{ K})^4 * (1 \text{ m}^2) \approx 460 \text{ W}$$

Oberflächentemperatur der Sonne

Wir können mit Hilfe der Solarkonstanten ($E_0 = 1361 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$) die Oberflächentemperatur der Sonne bestimmen, wenn wir davon ausgehen, dass die Sonne annähernd wie ein schwarzer Körper strahlt. Die folgende Abbildung zeigt, dass dies annähernd der Fall ist.



Ein schwarzer Körper strahlt mit der folgenden Leistung (Energie pro Zeit) in alle Richtungen (Link) ...

$$P = \sigma T^4 A$$

Für die Sonne mit dem Sonnenradius $R_S = 6.963 \cdot 10^8 \text{ m}$ führt dies auf eine abgestrahlte Leistung von ...

$$P = \sigma T^4 4 \pi R_S^2$$

Im Abstand Erde/Sonne ($d_{ES} = 1.496 \cdot 10^{11} \text{ m}$) führt dies auf eine Intensität (Energie pro Zeit pro Fläche) von ...

$$E_0 = \text{Solarkonstante} = \frac{P}{4 \pi d_{ES}^2} = \frac{\sigma T^4 4 \pi R_S^2}{4 \pi d_{ES}^2}$$

Auflösen nach T ergibt ...

$$T = \left(\frac{E_0}{\sigma} \left(\frac{d_{ES}}{R_S} \right)^2 \right)^{1/4} = \left(\frac{1361 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}}{5.670374419 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}} \left(\frac{1.496 \cdot 10^{11} \text{ m}}{6.963 \cdot 10^8 \text{ m}} \right)^2 \right)^{1/4} = 5769 \text{ K}$$

Die so bestimmte Temperatur der Sonnenoberfläche heisst **Effektivtemperatur**. Es ist die Temperatur, die ein gleich grosser Schwarzer Körper haben müsste, um dieselbe Strahlungsleistung abzugeben wie die Sonne.

Oberflächentemperatur der Erde ohne Atmosphäre

Wir können die Oberflächentemperatur der Erde in erster Näherung abschätzen, indem wir folgende Annahme treffen ...

- Die von der Sonne auf die Erde eintreffende Strahlung ist gleich der von der Erde in den Weltraum ausgehenden Strahlung.

Für die eintreffende Strahlungsleistung P_{in} gilt (wir gehen davon aus, dass etwa 30% der einfallenden Strahlung nicht absorbiert, sondern reflektiert wird) ...

$$P_{\text{in}} = 0.7 * \text{Solarkonstante} * \text{Querschnitt der Erde} = 0.7 * \text{Solarkonstante} * \pi R_{\text{Erde}}^2$$

Für die ausgesandte Strahlungsleistung gilt gemäss dem Stefan-Boltzmann Gesetz ...

$$P_{\text{out}} = \sigma * \text{Erddtemperatur}^4 * \text{Oberfläche der Erde} = \sigma T_{\text{Erde}}^4 4 \pi R_{\text{Erde}}^2$$

Gleichsetzen und auflösen liefert ...

$$\sigma T_{\text{Erde}}^4 4 \pi R_{\text{Erde}}^2 = 0.7 * \text{Solarkonstante} * \pi R_{\text{Erde}}^2$$

$$T_{\text{Erde}} = \left(\frac{0.7 * \text{Solarkonstante} * \pi R_{\text{Erde}}^2}{\sigma 4 \pi R_{\text{Erde}}^2} \right)^{1/4} = \left(\frac{0.7 * \text{Solarkonstante}}{4 \sigma} \right)^{1/4} \approx \left(\frac{0.7 * \left(1361 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right)}{4 * \left(5.67 * 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \right)} \right)^{1/4} \approx 256 \text{ K} = -18^\circ \text{C}$$

Ohne die dämpfende Wirkung der Atmosphäre wäre die Erde extrem kalt und vollständig mit Eis bedeckt. Nur dank ihr und dem natürlichen Treibhauseffekt konnte sich das Leben, wie wir es kennen, entwickeln.

Anhang

Anhang A Quellen

Übersicht über die hauptsächlichen Quellen

Die wichtigsten Quellen zur Erstellung dieses Skripts waren ...

- H. Kuchling, “**Taschenbuch der Physik**”, 2022 (22. Auflage), 714 Seiten
Die relevanten Abschnitte zur Wärmelehre sind weiter unten aufgeführt
- Klaus Stierstadt, “**Thermodynamik** - Von der Mikrophysik zur Makrophysik”, 2010, Springer Verlag, 1159 Seiten
- Helmut Hilscher (Herausgeber), “**Physikalische Freihandexperimente** - Band 2 - Akustik, Wärme, Elektrizität, Magnetismus, Optik”, 2018 (5. Auflage), 925 Seiten
- Norbert Marxer, “**Physik Merkhilfe**”, 2025, 55 Seiten
Die relevanten Abschnitte zur Wärmelehre werden weiter unten aufgeführt.
- **Wikipedia** (deutsch und englisch)
Die entsprechenden Links wurden direkt im Text integriert
- Mathematica Notebook Assistant (**KI**)

H. Kuchling, “Taschenbuch der Physik”, 2022 (22. Auflage), 714 Seiten

Der für das Kapitel “Wärmelehre” relevante Teil sind die folgenden Kapitel im Kuchling.

Kapitel 15	Temperatur	Seite 244 - 261
15.1	Temperaturmessung	
15.2	Ausdehnung fester Körper	
15.3	Ausdehnung von Flüssigkeiten	
15.4	Ausdehnung der Gase	
15.5	Gasgesetze	
Kapitel 16	Wärmeenergie	Seite 262 - 271
16.1	Wärmemenge	
16.2	Spezifische Wärmekapazität	
16.3	Wärmemischung	
16.4	Wärmequellen	
Kapitel 17	Aggregatzustände	Seite 272 - 286
17.1	Schmelzen und Erstarren	
17.2	Verdampfen und Kondensieren	
17.3	Dämpfe	
17.4	Reale Gase	
Kapitel 18	Zustandsänderungen des idealen Gases	Seite 287 - 311
18.1	Erster Hauptsatz	
18.2	Isochore Zustandsänderung	
18.2	Isobare Zustandsänderung	
18.2	Isotherme Zustandsänderung	
18.2	Isentrope Zustandsänderung	
18.2	Polytrope Zustandsänderung	
18.7	Kreisprozesse	
18.8	Zweiter Hauptsatz	

Kapitel 19	Kinetische Wärmetheorie	Seite 312 - 323
19.1	Anzahl und Masse der Moleküle	
19.2	Druck in einem Gas	
19.3	Geschwindigkeit der Moleküle	
19.4	Energie der Moleküle	
19.5	Stosszahl und freie Weglänge	
Kapitel 20	Wärmetransport	Seite 324 - 335
20.1	Wärmeströmung (Konvektion)	
20.2	Wärmeleitung	
20.3	Wärmeübergang	
20.4	Wärmedurchgang	
20.5	Temperaturstrahlung	

N. Marxer, "Physik Merkhilfe", 2019, 55 Seiten

Auf den folgenden Seiten können die relevanten Inhalte zum Kapitel "Wärmelehre" gefunden werden ...

Seite 30	Temperatur, Normbedingungen Ausdehnung durch Temperaturerhöhung
Seite 31	Temperaturerhöhung durch Wärmezufuhr
Seite 32	Aggregatzustandsänderung durch Wärmezufuhr
Seite 32	Energieformen
Seite 33	Luftfeuchtigkeit
Seite 33	Zustandsgleichung des Idealen Gases
Seite 34	1. Hauptsatz der Thermodynamik
Seite 35	Kreisprozesse und Entropie Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung Kinetische Wärmetheorie
Seite 37	Wärmeleitung und Wärmedurchgang
Seite 38	Wärmestrahlung

Anhang B Experimente

Im Folgenden sind einige einfache Freihandexperimente aufgeführt.

Längenausdehnung

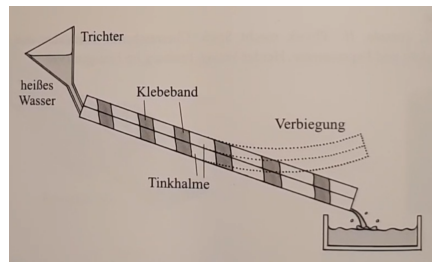


Abbildung Experiment zur Längenausdehnung (Hilscher, 5.15)

Beobachtung

Wenn eines von zwei verbundenen Trinkhalmen mit heissem Wasser in Berührung kommt, so verbiegen sich die beiden Trinkhalme.

Erklärung

Wenn heißes Wasser in einen Trinkhalm gegossen wird, so dehnt er sich aus. Der andere Trinkhalm erwärmt sich nur wenig und dehnt sich dementsprechend nur wenig aus. Da beide Trinkhalme durch ein Klebeband fest verbunden sind, bewirkt die unterschiedliche Längenausdehnung eine Verbiegung.

Der gleiche physikalische Effekt bewirkt auch eine Verbiegung eines aluminiumbeschichteten Papiers.

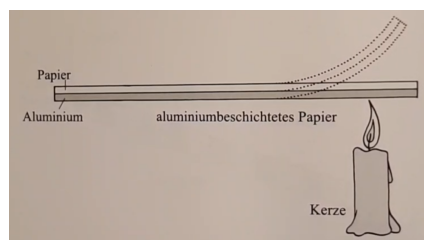


Abbildung Experiment zur Längenausdehnung (Hilscher, 5.16)

Konvektion

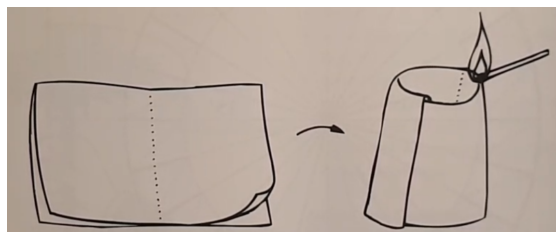


Abbildung Experiment zur Konvektion (Hilscher, 5.20)

Beobachtung

Eine möglichst leichte, auf einer feuerfesten Unterlage stehende Serviette wird oben angezündet. Nachdem die Serviette ausreichend heruntergebrannt ist, steigen die verbliebenen Reste in die Luft.

Erklärung

Beim Abbrennen der Serviette erwärmt sich die Luft in der Nähe der Serviette und steigt nach oben. Kalte nachströmende Luft wird erwärmt und steigt auch nach oben. Durch das Verbrennen bleiben nur sehr leichte Ascheteile zurück, die dann vom Luftstrom nach oben transportiert werden.

Schmelztemperatur

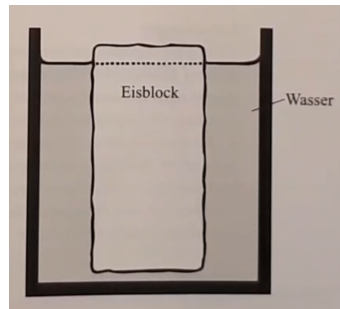


Abbildung Experiment zur Anomalie des Wassers (Hilscher, 5.30)

Beobachtung

Wenn Eis schmilzt, dann ändert sich der Wasserstand nicht. Das geschmolzene Eis (Wasser) nimmt ein kleineres Volumen ein, als das anfängliche Eisvolumen.

Erklärung

Diese Volumenreduktion beim Schmelzen ist die sogenannte Anomalie des Wassers. Das Volumen des Eisblocks, das auf Grund des Auftriebs aus dem Wasser herausragt, entspricht genau dem Volumen, um das es beim Schmelzen reduziert wird.

Schmelzen von Eis

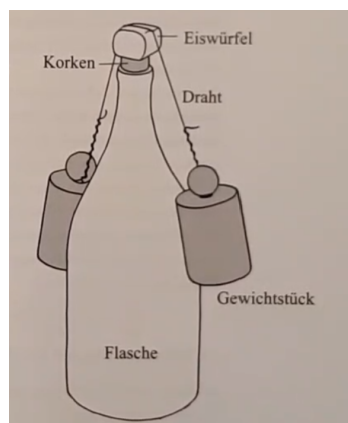


Abbildung Experiment zur Schmelztemperatur (Hilscher, 5.31)

Beobachtung

Der beschwerte Draht wird sich durch den Eiswürfel bewegen, ohne dass dabei der Eiswürfel zerschnitten wird.

Erklärung

Die Schmelztemperatur ist vom Druck abhängig. Bei Eis sinkt die Schmelztemperatur bei steigendem Druck (Anomalie). Der Draht übt einen grossen Druck auf das darunterliegende Eis aus, so dass das darunterliegende Eis geschmolzen wird, während das darüberliegende Wasser wieder zu Eis erstarrt. Eine wichtige Rolle spielt auch noch die Wärmeleitfähigkeit des Drahts, da dies die Energiezufuhr und damit die Schnelligkeit des Schneidens wesentlich beeinflusst.

Kondensation

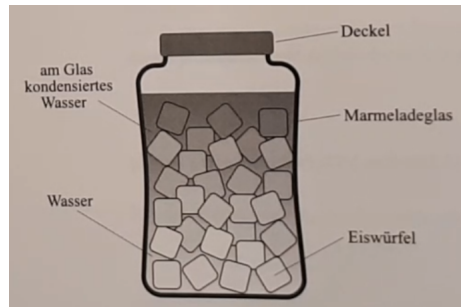


Abbildung Experiment zur Kondensation (Hilscher, 5.25)

Beobachtung

Man gibt Eiswürfel in ein Glas, füllt es mit kaltem Wasser auf und verschliesst es. Nach einiger Zeit beschlägt die Aussenseite des Glases. Es kann sogar so feucht werden, dass Tropfen herunterlaufen.

Erklärung

Das Eiswasser kühlt den Glasbehälter und die angrenzende Luftschicht so weit ab, dass die relative Luftfeuchtigkeit in der Nähe des Glases auf 100% steigt (Taupunkt), da die maximale Feuchte bzw. die maximal mögliche Wasserdampfmenge abnimmt. Der Wasserdampf in der Luft kondensiert an der Oberfläche des Glases.

Ähnliche Phänomene

- Wenn man bei kalter Temperatur in die Luft haucht, bilden sich Wassertröpfchen (Nebel).
- Wenn man auf eine Glasscheibe mit Fingerspuren haucht, kondensiert der Wasserdampf vor allem an den unreinen Stellen, den sogenannten Kondensationskernen.

Das Leidenfrost'sche Phänomen

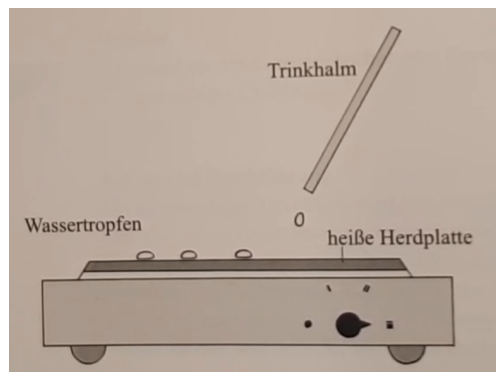


Abbildung Experiment zum Leidenfrost-Phänomen (Hilscher, 5.7)

Beobachtung

Wenn Tropfen auf eine heiße Herdplatte gebracht werden, dann hüpfen die Tropfen herum, ohne zu verdampfen.

Erklärung

Ab einer Temperatur von zirka 140 °C bildet sich so viel Wasserdampf, dass die Tropfen vom aufsteigenden Wasserdampf mitgerissen werden und auf der Platte herumhüpfen.

Grosse Tropfen werden auf Grund ihrer Masse nicht mitgerissen, sondern schweben auf dem entstehenden Dampf. Durch die niedrige Wärmeleitfähigkeit von Wasserdampf wird nur wenig Wärme von der Herdplatte auf den Wassertropfen geleitet, so dass sich das Wasser im Tropfen nur wenig erwärmt und seine Temperatur unterhalb der Siedetemperatur von Wasser bleibt.

Anhang C

Physik Merkhilfe - Thermodynamik

Dies ist ein Auszug aus dem Dokument "Physik Merkhilfe", 2025, 55 Seiten von Norbert Marxer.

Temperatur, Normbedingungen

Der Erstarrungspunkt und der Siedepunkt von Wasser (jeweils bei $p = 1013.25 \text{ hPa}$) dienen als Eichpunkte

für die Celsius ($^{\circ}\text{C}$), Kelvin (K) und Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$) Skala.

Erstarrungspunkt von Wasser	0°C	273.15 K	32°F
Siedepunkt von Wasser	100°C	373.15 K	212°F

Man verwendet die Bezeichnungen ...

t, ϑ Celsiustemperatur, $[t] = ^{\circ}\text{C}$

T Kelvintemperatur, $[T] = \text{K}$ es gilt: $T_0 = T - t$

Viele Eigenschaften von Gasen werden für Normbedingungen angegeben, d.h. für ...

$$T_0 = 0^{\circ}\text{C} = 273.15 \text{ K}$$

Normtemperatur

$$p_0 = 1013.25 \text{ hPa}$$

Normdruck

Ausdehnung durch Temperaturerhöhung

Im Folgenden gilt jeweils ...

l_1, A_1, V_1	Länge / eines Stabes, Fläche A einer Platte, Volumen V eines Körpers bei der Temperatur T_1
l_2, A_2, V_2	analog für die Temperatur T_2
$\Delta l, \Delta A, \Delta V$	die Differenzen $\Delta l = l_2 - l_1$, $\Delta A = A_2 - A_1$, $\Delta V = V_2 - V_1$
$\Delta T = T_2 - T_1$	Temperaturdifferenz

Festkörper und Längenausdehnungskoeffizient α

Es gilt für die Temperaturabhängigkeit der Länge, der Fläche und des Volumens eines Festkörpers ...

Längenänderung	$l_2 = l_1 + \alpha l_1 \Delta T = l_1(1 + \alpha \Delta T)$	bzw.	$\Delta l = \alpha * l_1 * \Delta T$
Flächenänderung	$A_2 = A_1 + 2 \alpha A_1 \Delta T = A_1(1 + 2 \alpha \Delta T)$	bzw.	$\Delta A = 2 \alpha A_1 \Delta T$
Volumenänderung	$V_2 = V_1 + 3 \alpha V_1 \Delta T = V_1(1 + 3 \alpha \Delta T)$	bzw.	$\Delta V = 3 \alpha V_1 \Delta T$
α ist der Längenausdehnungskoeffizient mit $[\alpha] = \frac{1}{\text{K}}$			

Flüssigkeit und Volumenausdehnungskoeffizient γ

Es gilt für die Temperaturabhängigkeit des Volumens einer Flüssigkeit ...

$$\text{Volumenänderung } V_2 = V_1 + \gamma V_1 \Delta T = V_1(1 + \gamma \Delta T)$$

$$\text{bzw. } \Delta V = \gamma V_1 \Delta T$$

$$\text{bzw. } \frac{V_2}{V_1} = 1 + \gamma \Delta T = \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

γ ist der **Volumenausdehnungskoeffizient** mit $[\gamma] = \frac{1}{\text{K}}$

Gas und Volumenausdehnungskoeffizienten γ

Es gilt für die Temperaturabhängigkeit des Volumens einer Flüssigkeit **bei konstantem Druck** ...

$$\text{Volumenänderung } V_2 = V_1 + \gamma V_1 \Delta T \quad (\text{siehe Flüssigkeit})$$

γ ist der **Volumenausdehnungskoeffizient** mit $[\gamma] = \frac{1}{K}$

Für ein ideales Gas gilt ...

$$\gamma = \frac{1}{273.15 K} \approx 0.00366 \frac{1}{K}$$

Temperaturerhöhung durch Wärmezufuhr

Durch Zufuhr von Wärme kann die Temperatur eines Festkörpers, einer Flüssigkeit und eines Gases erhöht werden.

Es gilt für Festkörper und Flüssigkeiten ...

$$Q = c m \Delta T$$

Q zugeführte Wärmemenge; $[Q] = J$

ΔT Temperaturerhöhung $\Delta T = T_2 - T_1$; $[\Delta T] = K$

m Masse; $[m] = kg$

c **spezifische Wärmekapazität**; $[c] = \frac{J}{kg K}$

Man verwendet weiters die folgenden zwei Definitionen ...

$$Q = C \Delta T$$

C **Wärmekapazität**; $[C] = \frac{J}{K}$

$$Q_i = c m t = c m (T - T_0) \quad Q_i \text{ **Wärmeinhalt**; } [Q_i] = J$$

d.h. die auf $0^\circ C$ bezogene Wärmemenge.

Bei Gasen hängt der Zusammenhang zwischen zugeführter Wärmemenge Q und Temperaturerhöhung ΔT vom

Prozess ab. Es gilt ...

$$Q = c_V m \Delta T$$

bei konstantem Volumen V

c_V spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen; $[c_V] = \frac{J}{kg K}$

$$Q = c_p m \Delta T$$

bei konstantem Druck p

c_p spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck; $[c_p] = \frac{J}{kg K}$

Es gelten die folgenden Beziehungen ...

$$c_p - c_V = R_i$$

R_i spezielle Gaskonstante; $[R_i] = \frac{J}{kg K}$

$$\frac{c_p}{c_V} = \gamma$$

γ $[\gamma] = 1$, für ein ideales Gas ist $\gamma = \frac{5}{3}$ und gleich dem Adiabatenexponenten κ .

Beim Mischen von mehreren Körpern gilt die Energieerhaltung, d.h. die von den Körpern höherer Temperatur abgegebene Wärmemenge wird von den Körpern tieferer Temperatur aufgenommen.

$$|Q_1^{\text{zu}}| + |Q_2^{\text{zu}}| + \dots = |Q_1^{\text{ab}}| + |Q_2^{\text{ab}}| + \dots \quad \text{bzw.}$$

$$\boxed{Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = 0}$$

wobei die zugeführte Wärme positiv und die abgeführte Wärme negativ gerechnet wird.

Für die Wärmehalte Q_i gilt ...

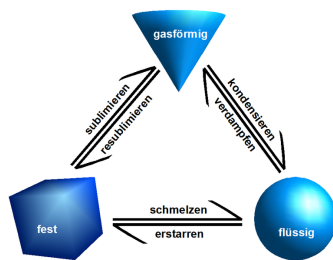
$$\boxed{\sum_{k=1}^n Q_{i,k}^{\text{vorher}} = \sum_{k=1}^n Q_{i,k}^{\text{nachher}}}$$

Summe der Wärmehalte vorher = Summe der Wärmehalte nachher

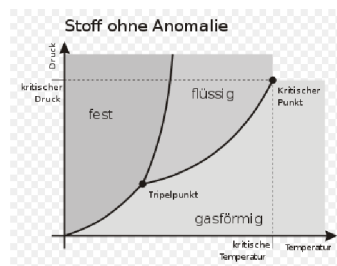
Es müssen eventuell auftretende Aggregatzustandsänderungen (Schmelzwärme ...) berücksichtigt werden.

Aggregatzustandsänderung durch Wärmezufuhr

Durch Zufuhr bzw. Entzug von Wärme kann der Aggregatzustand eines Festkörpers, einer Flüssigkeit und eines Gases geändert werden (<http://de.wikipedia.org/wiki/Aggregatzustand>).



Aggregatzustandsänderung



Phasendiagramm

Wichtige Begriffe (siehe entsprechende Tabellen) ...

Schmelzkurve (druckabhängig), Schmelzpunkt = Erstarrungspunkt,

Schmelzwärme Q_{sm} = Erstarrungswärme

spezifische Schmelzwärme s , $[s] = \text{J/kg}$

$$\boxed{Q_{\text{sm}} = m s}$$

Siedekurve (druckabhängig), Siedepunkt = Kondensationspunkt,

Verdampfungswärme Q_{sd} = Kondensationswärme

spezifische Verdampfungswärme r , $[r] = \text{J/kg}$

$$\boxed{Q_{\text{sd}} = m r}$$

Sublimationskurve (druckabhängig), Sublimationswärme = Resublimationswärme

Dampfdruckkurve (druckabhängig)

= Sublimationskurve plus Siedekurve (Übergang zur Gasphase)

Tripelpunkt Im Tripelpunkt (T_T, p_T) kommen alle drei Phasen gleichzeitig vor.

Kritischer Punkt Nur unterhalb der kritischen Temperatur lassen sich Gase verflüssigen.

Energieformen

Verbrennungsenergie

Unter dem spezifischen Heizwert H versteht man das Verhältnis der bei der Verbrennung frei werdenden Wärmemenge zur Masse des verbrannten festen oder flüssigen Brennstoffes.

$$Q = H m$$

Q frei werdende Wärmemenge; $[Q] = \text{J}$

H spezifischer Heizwert fester oder flüssiger Stoffe; $[H] = \frac{\text{J}}{\text{kg}}$

m Masse; $[m] = \text{kg}$

$$Q = H' V_n$$

V_n Normvolumen

H' spezifischer Heizwert gasförmiger Stoffe; $[H'] = \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$

Sonnenenergie

Die auf die Erdoberfläche ausserhalb der Atmosphäre und senkrecht pro m^2 auftreffende Leistung der Sonnenstrahlung nennt man **Solarkonstante** und sie beträgt ...

$$\text{Solarkonstante} = 1.37 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$$

Elektrische Energie

In einem stromdurchflossenen Leiter mit dem Ohm'schen Widerstand R entsteht Wärme Q gemäss folgender Beziehung ...

$$Q = U I t = I^2 R t = \frac{U^2 t}{R}$$

Q frei werdende Wärmemenge; $[Q] = \text{J}$

I Stromstärke; $[I] = \text{A}$

U Spannung; $[U] = \text{V}$

R Ohm'scher Widerstand; $[R] = \Omega$

t Zeit; $[t] = \text{s}$

Mechanische Energie

Mechanische Energie kann restlos in Wärme umgewandelt werden.

$$Q = \Delta E_{\text{kin}} + \Delta E_{\text{pot}}$$

Q frei werdende Wärmemenge; $[Q] = \text{J}$

ΔE_{kin} Abnahme der kinetischen Energie; $[\Delta E_{\text{kin}}] = \text{J}$

ΔE_{pot} Abnahme der potentiellen Energie; $[\Delta E_{\text{pot}}] = \text{J}$

Luftfeuchtigkeit

Als **absolute Feuchte** f bezeichnet man die je m^3 feuchter Luft enthaltene Wasserdampfmasse m

Unter der **maximalen Feuchte** f_{max} (bzw. Sättigungsmenge) versteht man die maximal mögliche Wasserdampfmenge (-masse), die bei einer bestimmten Temperatur je m^3 Luft enthalten sein kann.

Die relative Feuchte φ ist das Verhältnis der tatsächlich enthaltenen zur maximal möglichen Wasserdampfmasse in der Luft ...

$$\varphi = \frac{f}{f_{\text{max}}}$$

Für die Einheiten gilt: $[f] = [f_{\text{max}}] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ oder $\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ $[\varphi] = 1$: d.h. eine reine Zahl, Verhältnis, %

Zustandsgleichung des Idealen Gases

Ein ideales Gas kann bei gleichbleibender Anzahl Teilchen N (bzw. Masse m bzw. Anzahl Mol n) durch folgende

Gleichungen beschrieben werden ...

$$\frac{pV}{T} = nR = mR_i = nMR_i = Nk = \text{konstant}$$

p	Druck; $[p] = \text{Pa}$ (Pascal)
V	Volumen; $[V] = \text{m}^3$
T	Temperatur; $[T] = \text{K}$ (Kelvin)
n	Anzahl Mol; $[n] = \text{mol}$ (Mol)
R	universelle Gaskonstante: $R = 8.314472 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
R_i	spezielle Gaskonstante; $[R_i] = \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$; tabelliert
M	molare Masse; $[M] = \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$
N	Anzahl Teilchen; $[N] = 1$
k	Boltzmann Konstante: $k = 1.3806503 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$

Wenn jeweils eine der drei Grössen (p , V , T) konstant gehalten wird, gilt bei einem thermodynamischen Prozess der den Zustand 1 (p_1 , V_1 , T_1) in den Zustand 2 (p_2 , V_2 , T_2) überführt ...

Prozess	konstant	gleichbleibend	Name des Gesetzes
isochor ($V_1 = V_2$)	$\frac{p}{T}$	$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$	Amonton
isobar ($p_1 = p_2$)	$\frac{V}{T}$	$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$	Gay – Lussac
isotherm ($T_1 = T_2$)	$p \cdot V$	$p_1 V_1 = p_2 V_2$	Boyle – Mariotte

1. Hauptsatz der Thermodynamik

Der Energieerhaltungssatz angewendet auf die Thermodynamik liefert ...

$$\Delta U = Q + W$$

ΔU Erhöhung der inneren Energie $\Delta U = U_2 - U_1$; $[\Delta U] = \text{J}$

Q **zugeführte** Wärmemenge; $[Q] = \text{J}$

W **am System geleistete** Arbeit; $[W] = \text{J}$

Es gilt ausserdem ...

$$W = -\int p dV$$

Volumenänderungsarbeit

$$U = c_V m T$$

innere Energie (des idealen Gases)

Für die verschiedenen thermodynamischen Prozesse folgt ...

	isochor	isobar	isotherm	adiabatisch
Bedingung	$V_1 = V_2$	$p_1 = p_2$	$T_1 = T_2$	$S_1 = S_2$
Beziehung	$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$	$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$	$p_1 V_1 = p_2 V_2$	$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa$ $p_1^{1-\kappa} T_1^\kappa = p_2^{1-\kappa} T_2^\kappa$ $T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}$
1. Hauptsatz	$\Delta U = Q$	$\Delta U = Q + W$	$0 = Q + W$	$\Delta U = W$
Q	ΔU	$c_p m \Delta T$	$-W$	0
W	0	$-p \Delta V$ bzw. $-m R_i \Delta T$	$p V \ln \left[\frac{V_1}{V_2} \right]$	$\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\kappa - 1} = \frac{m R_i \Delta T}{\kappa - 1}$
ΔU	$c_V m \Delta T$	$c_V m \Delta T$	0	$c_V m \Delta T = \frac{m R_i}{\kappa - 1} \Delta T$
ΔS	$c_V m \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \right]$	$c_p m \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \right]$	$m R_i \ln \left[\frac{p_1}{p_2} \right]$	0

Ausserdem gilt immer auch die Zustandsgleichung des idealen Gases: $p V = m R_i T$. Mit dieser Beziehung können obige Beziehungen teilweise umgeformt werden.

Beispielsweise gilt für den isothermen Prozess nicht nur $W = p V \ln \left[\frac{V_1}{V_2} \right]$, sondern auch $W = p V \ln \left[\frac{p_2}{p_1} \right]$, da für diesen Prozess $p_1 V_1 = p_2 V_2$ gilt und somit auch $\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}$.

Kreisprozesse und Entropie

Die Entropie ist eine Zustandsgrösse und ändert sich bei einem reversiblen Prozess gemäss ...

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

bzw.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

$$[S] = \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Zunehmende Entropie bedeutet für ein System den Übergang in einen Zustand grösserer Wahrscheinlichkeit.

In der Natur kommen nur Prozesse vor, die neben dem 1. Hauptsatz (Energieerhaltung) auch den 2. Hauptsatz der Thermodynamik erfüllen. Es gibt verschiedene Formulierungen ...

- A) $\Delta S \geq 0$ Bei den in einem abgeschlossenen System ablaufenden Vorgängen kann die Entropie niemals abnehmen.
- B) Wärme kann nur dann in Arbeit umgewandelt werden, wenn zugleich ein Teil der Wärme von einem wärmeren auf einen kälteren Körper übergeht (Prinzip der Wärmekraftmaschine). Mit anderen Worten: es gibt kein Perpetuum mobile 2. Art.
- C) Wärme kann von einem kälteren auf einen wärmeren Körper nur unter Aufwand mechanischer Arbeit übertragen werden (Prinzip der Kältemaschine).

Der Carnot Prozess (isotherme Expansion, isentrope Expansion, isotherme Kompression, isentrope Kompression) besitzt von allen Wärmekraftmaschinen den grössten Wirkungsgrad. Er beträgt ..

$$\eta = \frac{|W^{zu}|}{|Q^{zu}|} = \frac{|Q^{zu}| - |Q^{ab}|}{Q^{zu}} = \frac{Q^{zu} + Q^{ab}}{Q^{zu}} = \frac{T_{\text{wärmer}} - T_{\text{kälter}}}{T_{\text{wärmer}}} = 1 - \frac{T_{\text{kälter}}}{T_{\text{wärmer}}}$$

Für die Entropieänderung eines idealen Gases gilt ...

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c_V m \ln\left[\frac{T_2}{T_1}\right] + m R_i \ln\left[\frac{V_2}{V_1}\right]$$

Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung

In der Nähe des Kondensationspunktes weichen die Eigenschaften realer Gase erheblich von den Eigenschaften idealer Gase ab. Deren Verhalten wird besser durch die **Van-der Waal'sche Zustandsgleichung** beschrieben ...

$$\left(p + \frac{a n^2}{V^2}\right)(V - b n) = n R T$$

- | | |
|---------------------|--|
| mit p, V, T, n, T | wie üblich |
| a | Van-der-Waals Konstante; $[a] = \text{N m}^4 / \text{mol}^2$ |
| b | Van-der-Waals Konstante; $[b] = \text{m}^3 / \text{mol}$ |

Die kritischen Werte des Drucks, des Volumens und der Temperatur sind gegeben durch ...

$$T_{\text{kr}} = \frac{8a}{27bR} \qquad p_{\text{kr}} = \frac{a}{27b^2} \qquad V_{\text{kr}} = 3nb$$

Kinetische Wärmetheorie

Die **Loschmidt Konstante** n_0 gibt die Anzahl Moleküle an, die bei Normbedingungen ($T_0 = 273.15 \text{ K}$, $p_0 = 1013.25 \text{ hPa}$) in einem Kubikmeter enthalten sind ...

$$n_0 = 2.68678 \cdot 10^{25} \frac{\text{Teilchen}}{\text{m}^3}$$

bei Normbedingungen

$$\text{denn: } pV = NkT \quad \rightarrow \quad \frac{\text{Anzahl Teilchen}}{\text{Volumen}} = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} \quad \rightarrow \quad n_0 = \frac{p_0}{kT_0}$$

Die **Avogadro Konstante** N_A gibt die Anzahl Moleküle an die (bei jedem Stoff) in einem Mol enthalten sind.

$$N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \frac{\text{Teilchen}}{\text{mol}}$$

$$\text{denn: } pV = nRT = NkT \quad \rightarrow \quad \frac{\text{Anzahl Teilchen}}{\text{Mol}} = \frac{N}{n} = \frac{R}{k} = N_A$$

n Anzahl Mol

N Anzahl Teilchen

k Boltzmann Konstante: $k = 1.3806503 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$

R universelle Gaskonstante: $R = 8.314472 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

Für die Masse eines Moleküls m_M gelten folgende Beziehungen ...

$$m = Mn = Nm_M = nN_A m_M$$

M Molare Masse, $[M] = \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$

Die Stösse von Molekülen gegen eine Wand erzeugen den makroskopisch beobachtbaren Druck gemäss ...

$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

p (Druck), ρ (Dichte), $\overline{v^2}$ (mittlere quadratische Geschwindigkeit)

Die Verteilung der Geschwindigkeit der Moleküle ist gegeben durch die Maxwell Verteilung ...

$$\frac{dN}{N} = \frac{4v^2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2R_i T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{v^2}{2R_i T}} dv$$

$\frac{dN}{N}$, v , dv

Relative Anzahl $\frac{dN}{N}$ der Moleküle mit einer Geschwindigkeit v im Intervall $[v, v + dv]$

R_i

spezifische Gaskonstante (tabelliert)

T

Absolute Temperatur (in Kelvin)

Für die wahrscheinlichste ($\hat{v}$), die mittlere ($\bar{v}$) und die mittlere quadratische ($\sqrt{\overline{v^2}}$) Geschwindigkeit ergibt sich aus dieser Verteilung ...

$$\hat{v} = \sqrt{2R_i T}$$

<

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} R_i T}$$

<

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3R_i T}$$

Daraus folgt für die mittlere kinetische Energie (für ein 1-atomiges Teilchen) ...

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{1}{2} m_M \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T$$

mit k (Boltzmann Konstante), T (absolute Temperatur), m_M (Molekülmasse)

Äquipartitionsprinzip: Die Energie eines Moleküls verteilt sich gleichmässig auf alle Freiheitsgrade.

Auf

jeden Freiheitsgrad entfällt im Mittel die gleiche Energie $E = 1/2 k T$.

Bei mehratomigen Gasteilchen, Flüssigkeiten und Festkörpern ergibt sich die gesamte innere Energie U zu ...

$$U = \frac{f}{2} k T$$

mit Anzahl der Freiheitsgrad f , Boltzmannkonstante k , Temperatur T

Die Moleküle stossen laufend zusammen. Die Anzahl der Stösse pro Zeit $\bar{z}$ (mittlere Stosszahl) sowie die mittlere freie Weglänge ($\bar{l}$) sind gegeben durch ...

$$\bar{z} = \pi \sqrt{2} d^2 \bar{v} \frac{N}{V} = \pi \sqrt{2} d^2 \bar{v} \frac{N_A \varrho}{M} = \pi \sqrt{2} d^2 \bar{v} \frac{\rho}{k T}$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} d^2} \frac{V}{N} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} d^2} \frac{M}{N_A \varrho} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} d^2} \frac{k T}{p}$$

N, V	Anzahl Moleküle N im Volumen V
T, p	Temperatur T und Druck p des Gases
d	Durchmesser d der Moleküle
ϱ	Dichte ϱ des Gases
N_A	Avogadro Konstante, $[N_A] = \frac{\text{Teilchen}}{\text{mol}}$
M	Molare Masse, $[M] = \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$

Wärmeleitung und Wärmedurchgang

Wärmeleitung innerhalb eines Körpers

$$\Phi = \frac{Q}{t} = \lambda \frac{A \Delta T}{l}$$

Wärmestrom, Wärmeleistung

Q	die in der Zeit t transportierte Wärmemenge (Energie)
A	Querschnittsfläche des Leiters
ΔT	Temperaturdifferenz zwischen beiden Leiterenden
l	Länge des Leiters
λ	Wärmeleitfähigkeit ; $[\lambda] = \frac{\text{W}}{\text{m K}}$

Wärmeübergang zwischen zwei Grenzflächen

$$\Phi = \frac{Q}{t} = \alpha A \Delta T$$

Wärmestrom, Wärmeleistung

α	Wärmeübergangskoeffizient ; $[\alpha] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$
----------	--

Wärmedurchgang bei mehreren Leitern und Grenzflächen

$$\Phi = \frac{Q}{t} = k A \Delta T$$

Wärmestrom, Wärmeleistung

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{l_1}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} + \dots$$

Wärmestrom, Wärmeleistung

k	k-Wert ; $[k] = [\alpha] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$
-----	---

Wärmestrahlung

Die von einem Körper auf Grund seiner Temperatur ausgehende Strahlungsleistung (in Watt) beträgt ...

$$P = \sigma \epsilon T^4 A$$

Stefan-Boltzmann'sches Gesetz

P	abgestrahlte Leistung
ϵ	Emissionsgrad; $\epsilon = 1$ für einen schwarzen Körper
σ	Stefan-Boltzmann Konstante; $\sigma = 5.6704 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$
A	Fläche des Strahlers

Die Strahlungsleistung eines schwarzen Körpers verteilt sich auf die verschiedenen Wellenlängen λ gemäss ...

$$\frac{dP[\lambda]}{d\lambda} = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} * \frac{A}{e^{\frac{hc}{\lambda k T}} - 1}$$

Strahlungsgesetz von Planck

h	Planck'sche Konstante; $h = 6.6260693 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
c	Lichtgeschwindigkeit in Vakuum
λ	Wellenlänge der abgestrahlten em. Strahlung
T	absolute Temperatur des Strahlers
A	Fläche des Strahlers

Diese Verteilungsfunktion hat ein Maximum bei der Wellenlänge λ_{max} :

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{b}{T}$$

Verschiebungsgesetz von Wien

b	Wien-Konstante; $b = 2.89777 \cdot 10^{-3} \text{ m K}$
---	---

Anhang D Begriffe der Thermodynamik

Dies ist ein Auszug aus dem Dokument “**Physik Merkhilfe**”, 2025, 55 Seiten von Norbert Marxer.

Begriffe

Druck p

absolute Temperatur T

Celsius Temperatur t

Stoffmenge n

molare Masse M

molares Volumen V_m

Längenausdehnungskoeffizient α

Volumenausdehnungskoeffizient γ

Wärme Q

oder Schmelzwärme Q_{sm} , Erstarrungswärme Q_{sm}

oder Verdampfungswärme Q_{sd} , Kondensationswärme Q_{sd}

oder Sublimationswärme, Resublimationswärme

spezifische Wärme q

spezifische Schmelzwärme, Verdampfungswärme

Wärmekapazität C

oder Entropie S

Spezifische Wärmekapazität c

c_V , c_p für Gase

Molare Wärmekapazität C_m

oder Entropie S

Wärmeleitfähigkeit λ

Wärmedurchgangskoeffizient k (k-Wert)

oder Wärmeübergangskoeffizient α

$$\text{Pascal (Pa)} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \frac{\text{J}}{\text{m}^3} = \frac{\text{kg}}{\text{m s}^2}$$

Kelvin (K)

Grad Celsius ($^{\circ}\text{C}$)

Mol (mol)

$$\frac{\text{Kilogramm}}{\text{Mol}} \left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right)$$

$$\frac{\text{Kubikmeter}}{\text{Mol}} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)$$

$$\frac{1}{\text{Kelvin}} \left(\frac{1}{\text{K}} \right)$$

$$\frac{1}{\text{Kelvin}} \left(\frac{1}{\text{K}} \right)$$

Joule (J)

$$\frac{\text{Joule}}{\text{Kilogramm}} \left(\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right) = \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

$$\frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}} \left(\frac{\text{J}}{\text{K}} \right) = \frac{\text{Ws}}{\text{K}} = \frac{\text{Nm}}{\text{K}} = \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2 \text{K}}$$

$$\frac{\text{J}}{\text{kg K}} = \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2 \text{K}}$$

$$\frac{\text{J}}{\text{mol K}} = \frac{\text{kg m}^2}{\text{mol s}^2 \text{K}}$$

$$\frac{\text{W}}{\text{m K}} = \frac{\text{kg m}}{\text{s}^3 \text{K}}$$

$$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}} = \frac{\text{kg}}{\text{s}^3 \text{K}}$$

Anhang E Differentiale dU, dT, dS ... (Mathematik)

Wir haben schon in früheren Skripten die Differential- und Integralrechnung angetroffen. Sie spielt auch in der Thermodynamik eine wichtige Rolle, insbesondere bei den thermodynamischen Prozessen und den Maxwell-Beziehungen.

Differential df[x]

Wir kennen von früher die **Ableitung** einer Funktion $f[x]$, die von einer Variablen abhängt, ...

$$f'[x] = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f[x+\Delta x] - f[x]}{\Delta x} = \frac{df}{dx}$$

Die Ableitungsfunktion $f'[x]$ gibt die momentane Steigung der Funktion $f[x]$ an der Stelle x im Funktionsdiagramm an. Man kann dies auch umschreiben ...

$$df = f'[x] dx$$

Dies gibt an, wie sich der Funktionswert infinitesimal ändert, wenn wir auf der x -Achse um die infinitesimale Strecke dx verschieben. Der Ausdruck df wird als **Differential** bezeichnet.

Differential dg[x, y]

Analog können wir vorgehen, wenn die Funktion $g[x, y]$ von zwei (oder mehr) Variablen abhängt. Eine infinitesimale Änderung von dx und/oder dy hat dann die infinitesimale Änderung dg der Funktion $g[x, y]$ zur Folge ...

$$dg = \frac{\partial g[x, y]}{\partial x} dx + \frac{\partial g[x, y]}{\partial y} dy$$

Der Ausdruck $\frac{\partial g[x, y]}{\partial x}$ ist die Änderungsrate der Funktion $g[x, y]$, wenn x variiert und y konstant gehalten wird. $\frac{\partial g[x, y]}{\partial x}$ wird als **partielle Ableitung** nach x bezeichnet.

$$\frac{\partial g[x, y]}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{g[x+\Delta x, y] - g[x, y]}{\Delta x}$$

Der Ausdruck dg wird auch als Differential bezeichnet.

Differential dU[S, V]

Analog können wir für die innere Energie $U[S, V]$ schreiben ...

$$dU = \frac{\partial U[S, V]}{\partial S} dS + \frac{\partial U[S, V]}{\partial V} dV$$

In der Thermodynamik ist es jedoch üblich, explizit anzugeben, welche Grösse konstant gehalten wird. Der obige Ausdruck ergibt sich dann zu ...

$$dU = \left(\frac{\partial U[S, V]}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U[S, V]}{\partial V} \right)_S dV$$

Man wählt nicht die in der Mathematik gewohnte Schreibweise, weil die innere Energie und die anderen thermodynamischen Grössen nicht nur jeweils mit den natürlichen Variablen ...

$$U[S, V], H[S, p], F[T, V], G[T, p]$$

sondern auch mit einer anderen Kombination ausgedrückt werden könnten: Beispielsweise $U[T, V]$ und man dann einen anderen funktionalen Ausdruck hätte.

Anhang F Kurze Geschichte der klassischen Wärmelehre

1. Einleitung: Von der Sinneserfahrung zur Naturwissenschaft

Die Wärmelehre hat ihren Ursprung in einer alltäglichen Erfahrung: Körper fühlen sich warm oder kalt an, verändern ihren Zustand oder übertragen Wärme aufeinander. Doch der Weg von dieser elementaren Wahrnehmung zu einer exakten naturwissenschaftlichen Theorie war überraschend lang und von zahlreichen Irrtümern geprägt. Erst zwischen dem 17. und dem 19. Jahrhundert entwickelte sich aus philosophischen Spekulationen eine autonome physikalische Disziplin: die klassische Thermodynamik. Sie sollte nicht nur das Verständnis von Wärme und Temperatur revolutionieren, sondern letztlich auch die industrielle Welt und die technische Zivilisation des 19. und 20. Jahrhunderts prägen.

2. Erste Vorstellungen: Antike und Mittelalter

In der Antike dominierte die Vier-Elemente-Lehre von Empedokles und Aristoteles. **Wärme galt nicht als physikalische Grösse, sondern als Qualität der „Elemente“ Feuer und Luft.** Aristoteles beschrieb Erwärmung als Mischung oder Trennung dieser Urstoffe; ein experimentelles Vorgehen existierte kaum. Im Mittelalter führten arabische Naturforscher, darunter Alhazen und Avicenna, systematische Beobachtungen durch, doch erst die europäische Renaissance brachte gezielte Messmethoden hervor. Frühe Thermometer aus Luftvolumenänderungen entstanden im 16. Jahrhundert, die temperaturabhängig reagierten, aber noch keine einheitliche Skala besaßen. Die Grundlagen einer quantifizierbaren Wärmelehre fehlten weiterhin.

3. Die Geburt der modernen Wärmelehre: 17. Jahrhundert

Im 17. Jahrhundert begannen Naturforscher wie Galileo Galilei, Robert Boyle und Robert Hooke, experimentell zu arbeiten und mathematische Beziehungen zu formulieren – ein entscheidender Schritt.

- Galilei konstruierte das **Thermoskop** und erkannte, dass Temperatur eine messbare Grösse ist.
- Boyle verband Druck und Volumen eines Gases mathematisch (**Boyle-Mariotte-Gesetz**) und zeigte, dass die Eigenschaften von Gasen mechanisch erklärbar sind.

Diese Entwicklungen führten zu **zwei konkurrierenden Wärmeverstellungen** ...

- Die mechanische Theorie, die **Wärme als Bewegung kleinster Teilchen** interpretierte.
- Die später dominante Caloric-Theorie, die **Wärme als eine Art unsichtbare, nicht komprimierbare Flüssigkeit** betrachtete – das sogenannte **Caloricum**.

4. Die Caloric-Theorie im 18. Jahrhundert

Die **Caloric-Theorie** bot eine scheinbar überzeugende Grundlage: Sie erklärte Wärmeströmung, Temperaturerhöhung und Wärmekapazitäten in Analogie zu hydraulischen Prozessen.

Joseph Black (1728-1799) führte präzise Experimente ein und entwickelte Begriffe wie **spezifische Wärme und latente Wärme**, die unabhängig von der theoretischen Deutung äusserst nützlich blieben. Seine Arbeiten machten Wärme zu einer quantitativ fassbaren Messgrösse.

In dieser Phase entstanden erste Energieüberlegungen, allerdings noch ohne klaren Energiebegriff. Man nahm an, dass bei chemischen Reaktionen oder Reibung Caloricum freigesetzt oder gebunden werde. Viele Phänomene liessen sich tatsächlich „scheinbar“ plausibel erklären, weshalb die Theorie bis weit ins 19. Jahrhundert attraktiv blieb.

5. Revolution durch Experimente: 18.–19. Jahrhundert

5.1 Rumford und die mechanische Erzeugung von Wärme

Benjamin Thompson, Graf von Rumford, beobachtete bei der Herstellung von Kanonenrohren, dass endlose Mengen an Wärme durch Reibung erzeugt werden konnten. Dies widersprach fundamental einer Flüssigkeitstheorie: Eine Substanz kann nicht unbegrenzt erzeugt werden.

Rumford folgerte, dass **Wärme mit Bewegung von Materie verbunden sein müsse** – ein entscheidender Schritt hin zur kinetischen Theorie.

5.2 Joules Messung der mechanischen Äquivalenz von Wärme

Der Durchbruch kam mit James Prescott **Joule** in den 1840er Jahren. Joule gelingt die quantitative Messung des Zusammenhangs zwischen mechanischer Arbeit und Wärme, später bekannt als das mechanische **Wärmeäquivalent**. Seine berühmten Paddelradexperimente zeigten:

Mechanische Arbeit lässt sich vollständig in Wärme verwandeln.

Damit wurde die Energieerhaltung erstmals für mechanische und thermische Prozesse zusammengeführt. Die Wärmelehre wurde zur Thermodynamik.

6. Die Formulierung der Hauptsätze der Thermodynamik

Mit der Einführung des Energiebegriffs entwickelten mehrere Wissenschaftler nahezu gleichzeitig die Grundgesetze der Thermodynamik.

6.1 Sadi Carnot und der ideale Kreisprozess

Sadi Carnot analysierte die Dampfmaschine – die Schlüsseltechnologie seiner Zeit – und beschrieb den idealen Wirkungsgrad eines Kreisprozesses. Obwohl er noch im Rahmen der Caloric-Theorie arbeitete, legte er die Grundlage für ...

- den **Carnot-Prozess**,
- das Konzept der reversiblen Prozesse und
- die spätere Entropiedefinition.

Seine Arbeit zeigt erstmals, dass der Wirkungsgrad prinzipiell begrenzt ist – unabhängig von der Konstruktion und vom verwendeten Fluid.

6.2 Clausius und der zweite Hauptsatz

Rudolf Clausius formulierte das Energieprinzip konsequent um und löste den Carnot-Ansatz aus der veralteten Caloric-Theorie. In seiner Arbeit entsteht ...

- der **erste Hauptsatz**: Energie kann weder geschaffen noch vernichtet werden.
- der **zweite Hauptsatz**: Wärme fließt spontan nur vom Warmen zum Kalten.

Clausius definiert zudem Entropie als eine physikalische Grösse, die die Irreversibilität quantifiziert.

6.3 Lord Kelvin und absolute Temperatur

William Thomson (**Lord Kelvin**) schuf die **absolute Temperaturskala** und verdeutlichte, dass thermische Prozesse eine fundamentale Richtung haben – das Konzept des **thermischen Gleichgewichts**.

7. Die kinetische Gastheorie: Von Clausius zu Maxwell und Boltzmann

7.1 Molekulare Bewegung als Wärmeursache

Die mechanische Wärmetheorie führte zur Frage: Wie bewegen sich Moleküle?

James Clerk Maxwell entwickelte ab 1859 die erste statistische Beschreibung der Geschwindigkeitsverteilung von Teilchen – die berühmte **Maxwell-Verteilung**.

Ludwig Boltzmann erweiterte diese Ideen zu einer umfassenden statistischen Theorie. Seine Leistungen ...

- die Boltzmann'schen Transportgleichungen,
- die statistische Interpretation der Entropie und
- das berühmte H-Theorem.

Damit wurde Wärme endgültig zur Form mikroskopischer Bewegung, und Entropie erhielt eine molekulare Deutung.

7.2 Widerstände und endgültiger Durchbruch

Viele Zeitgenossen lehnten atomare Modelle ab (u.a. Ernst Mach und Wilhelm Ostwald). Erst Experimente wie **Brownsche Bewegung** (Einstein 1905, Perrin 1908) bestätigten die Existenz von Atomen und die Gültigkeit der kinetischen Theorie.

8. Abschluss des klassischen Zeitalters

Um 1900 war die klassische Wärmelehre weitgehend abgeschlossen ...

- Die Hauptsätze der Thermodynamik waren formuliert.
- Atome waren als physikalische Realität anerkannt.
- Wärme war als Energieform verstanden.
- Statistische Mechanik verband Mikroskopisches und Makroskopisches.

Erst mit der Quantentheorie (Planck 1900) und Quantenstatistik (Bose-Einstein, Fermi-Dirac) wurde die klassische Theorie erweitert. Doch ihre Grundprinzipien blieben erhalten und bilden bis heute das Fundament vieler Bereiche – von der Ingenieurtechnik bis zur modernen Physik.

9. Schlussbemerkung

Die Geschichte der klassischen Wärmelehre zeigt exemplarisch, wie Wissenschaft funktioniert: durch das Zusammenspiel von Beobachtung, experimenteller Präzision, mathematischer Formulierung und theoretischer Neuinterpretation. Von den frühesten Vorstellungen der Antike bis zu den exakten Hauptsätzen der Thermodynamik war es ein Weg voller Irrtümer, Debatten und überraschender Wendungen. Das Ergebnis ist jedoch ein in sich geschlossenes Theoriegebäude, das zu den erfolgreichsten und universellsten in der gesamten Naturwissenschaft zählt.