

Kapitel 3

Wärmelehre

Eine Motivation, sich mit der Wärmelehre zu beschäftigen, ist die Ergründung ihres zentralen Konzepts, nämlich des Konzepts der Temperatur. Die Temperatur ist ein alltäglicher Begriff, aber verstehen wir Temperatur wirklich? Denken Sie an einen kalten Wintertag, an dem Sie einen Laternenmast und einen Baum berühren. Obwohl beide Objekte dieselbe Temperatur haben, erscheint ihnen der Laternenmast kälter. Wir werden im folgenden den Temperaturbegriff präzise definieren, uns dann mit Wärme und Energie beschäftigen und schließlich Zustandsgleichungen für Gase formulieren.

3.1 Temperatur, Wärme, 1. Hauptsatz der Wärmelehre

3.1.1 0. Hauptsatz der Wärmelehre

Wir fragen zunächst, was man zur Messung der Temperatur eines Körpers benötigt. Hierfür bieten sich Vorgänge an, die sich kontrolliert und reproduzierbar durch Änderung der Temperatur einleiten lassen. Mögliche Vorgänge wären etwa

- die Volumenänderung einer Flüssigkeit (denken Sie an das Quecksilber-Thermometer),
- die Ausdehnung eines Metallstreifens (Bimetall),
- die Änderung des elektrischen Widerstands eines metallischen Leiters oder
- der Anstieg oder Abfall des Drucks eines Gases.

Mit Hilfe dieser Vorgänge könnten wir ein sogenanntes Thermoskop bauen. Es ist noch kein Thermometer, da die angezeigten Werte noch nicht kalibriert sind. Bevor wir uns um die Kalibration kümmern, müssen wir uns klarmachen, dass zur Temperaturmessung das Thermoskop ins thermische Gleichgewicht mit dem Körper gebracht werden muss, dessen Temperatur wir bestimmen wollen. Dieses Gleichgewicht hat sich offenbar dann eingestellt, wenn sich die Anzeige des Thermoskops nicht mehr ändert. Für alles Weitere grundlegend ist der

0. Hauptsatz der Wärmelehre. Sind zwei Körper A und B mit einem dritten Körper T im thermischen Gleichgewicht, dann sind auch A und B miteinander im thermischen Gleichgewicht.

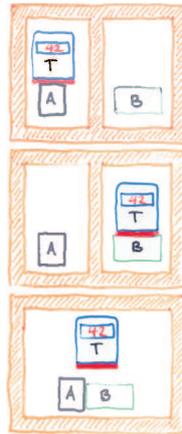


Abbildung 3.1: 0. Hauptsatz der Wärmelehre: Thermisches Gleichgewicht und Temperatur.

Abbildung 3.1 illustriert den Inhalt des Hauptsatzes. In den oberen beiden Bildern wird das Thermoskop (T) mit den Körpern A und B in thermischen Kontakt und ins thermische Gleichgewicht gebracht. Die Umrandung stellt eine dicke Wand dar, mit der wir ausschließen, dass Störungen von außen unsere Messung beeinflussen. Unter den Voraussetzungen des 0. Hauptsatzes zeigt das Thermoskop in allen drei Fällen dieselbe Zahl an. Insbesondere können wir dem Hauptsatz entnehmen, dass jeder Körper die Eigenschaft Temperatur besitzt. Weiter lernen wir, dass die Temperaturen zweier Körper im thermischen Gleichgewicht gleich groß sind.

3.1.2 Celsius und Fahrenheit

Die SI-Einheit der Temperatur ist das Kelvin. Im Alltag haben sich auch die Celsius- und Fahrenheit-Skala bewährt. Der Nullpunkt der Celsius-Skala ist im Vergleich zur Kelvin-Skala verschoben, die Schrittweite hingegen ist dieselbe. Bezeichnen wir eine Celsius-Temperatur mit dem Symbol T_C , dann gilt

$$T_C = T - 273,15^\circ\text{C}. \quad (3.1)$$

Die Einheit von T_C ist das Grad Celsius, also

$$[T_C] = ^\circ\text{C}. \quad (3.2)$$

Die Fahrenheit-Skala, die in den Vereinigten Staaten von Amerika verwendet wird, benutzt eine kleinere Schrittweite als die Celsius-Skala und besitzt einen anderen Nullpunkt. Bezeichnen wir eine Fahrenheit-Temperatur mit dem Symbol T_F , dann lautet die Verknüpfung zur Celsius-Temperatur

$$T_F = \frac{9}{5} T_C + 32^\circ\text{F}. \quad (3.3)$$

Die Einheit von T_F ist das Grad Fahrenheit, also

$$[T_F] = ^\circ\text{F}. \quad (3.4)$$

Die folgende Tabelle zeigt Ihnen die Umrechnung einiger markanter Temperaturen.

Temperatur	T_C (°C)	T_F (°F)
Siedepunkt des Wassers	100	212
Menschlicher Körper	37,0	98,6
Gefrierpunkt des Wassers	0	32
Fahrenheit-Nullpunkt	≈ -18	0
Celsius = Fahrenheit	-40	-40

Wie aber misst man nun die Temperatur? Zur Beantwortung dieser Frage wollen wir die Temperaturskala des sogenannten idealen Gases einführen.

3.1.3 Avogadros Zahl

Wir definieren:

Ein Mol ist die Anzahl von Atomen in 12 g des Kohlenstoffisotops ^{12}C .

Ein Mol enthält $6,022045 \times 10^{23}$ Teilchen. Diese Aussage fasst man in der Avogadro-Konstanten zusammen:

$$N_A = 6,022045 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \quad (3.5)$$

(Amadeo Avogadro, 1776-1856). Man kann die Anzahl der Mole n irgendeiner Substanz berechnen, indem man die Anzahl der Moleküle N durch die Avogadro-Konstante dividiert, also

$$n = \frac{N}{N_A}. \quad (3.6)$$

n ist auch der Quotient aus der Masse M der Probe und der molaren Masse $M_A = m N_A$, wobei m die Masse eines einzelnen Teilchens ist, also

$$n = \frac{M}{M_A} = \frac{M}{m N_A}. \quad (3.7)$$

3.1.4 Ideale Gase

Als ideales Gas versteht man ein Ensemble von Punktteilchen, die bis auf Stöße untereinander nicht miteinander wechselwirken. Eine gute Annäherung an das ideale Gas ist ein reales Gas unter stark vermindertem Druck. Für solche Gase gilt die Zustandsgleichung

$$pV = nRT, \quad (3.8)$$

worin p der Druck, V das Volumen, T die Temperatur, n die Anzahl der Mole und R die allgemeine Gaskonstante mit der Größe

$$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (3.9)$$

sind. Die Zustandsgleichung verknüpft Zustandsgrößen miteinander, die einem thermodynamischen Prozess unterliegen. Wir erinnern uns, dass Zustandsgrößen nur vom aktuellen Zustand abhängen, nicht aber vom Weg, auf dem der Zustand erreicht wurde. Es gibt die folgenden Spezialfälle der allgemeinen Zustandsgleichung für ideale Gase.

Gesetz von Boyle (1627-1691) und Mariotte (1620-1684)

In diesem Gesetz wird eine isotherme Zustandsänderung betrachtet, also ein thermodynamischer Prozess, für den die Temperatur konstant bleibt ($T = \text{const}$). Setzen Sie in der Zustandsgleichung $T = \text{const}$, dann erhalten Sie

$$pV = \text{const} \Leftrightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2. \quad (3.10)$$

Gesetz von Gay-Lussac (1778-1850)

Der thermodynamische Prozess hier ist ein isobarer, also eine Zustandsänderung, bei der der Druck konstant bleibt. Setzen wir in der Zustandsgleichung $p = \text{const}$, dann erhalten wir

$$\frac{V}{T} = \text{const} \Leftrightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}. \quad (3.11)$$

Gesetz von Amontons (1663-1705)

Es bleibt noch die isochore Zustandsänderung zu betrachten, bei der das Volumen konstant bleibt. Einsetzen von $V = \text{const}$ in die allgemeine Zustandsgleichung ergibt

$$\frac{p}{T} = \text{const} \Leftrightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}. \quad (3.12)$$

3.1.5 Messung der Temperatur

Zur Kalibrierung der Anzeige eines Thermoskops benötigen wir einen Standard-Fixpunkt, der überall auf der Welt unter Einhaltung erforderlicher Bedingungen hergestellt werden kann. Dieser Fixpunkt ist der Tripelpunkt des Wassers. Flüssiges Wasser, Eis und Wasserdampf können im thermischen Gleichgewicht bei genau einem Druck und einer Temperatur koexistieren. Die Temperatur des Tripelpunkts setzt man fest zu

$$T_3 = 273,16 \text{ K}. \quad (3.13)$$

Der Index 3 deutet auf den Tripelpunkt hin; die Einheit der Temperatur ist das Kelvin (abgekürzt: K), also

$$[T] = \text{Kelvin} = \text{K}. \quad (3.14)$$

Beachten Sie, dass man keinen Unterschied in der Einheit bei der Angabe der Temperatur oder von Temperaturdifferenzen macht. Das Standard-Thermometer zur Kalibrierung von Thermoskopen ist ein Gas-Thermometer, bei dem man den Druck eines Gases bei konstantem Volumen bestimmt (siehe Abb. 3.2). Sie erkennen einen Glaskolben, in dem ein Gas eingesperrt ist. Der Kolben ist über ein Rohr mit einem Quecksilber-Manometer verbunden. Ganz rechts sehen Sie

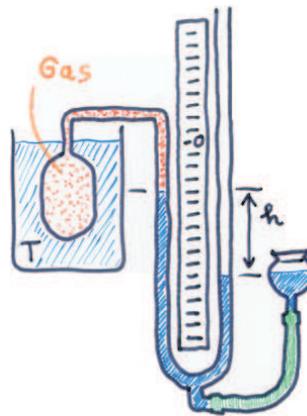


Abbildung 3.2: Gas-Thermometer zur Kalibration von Thermoskopen.

ein Vorratsbehältnis, das man nach oben und unten bewegen kann. Damit ist man in der Lage, den Quecksilber-Spiegel im Manometer auf der Nullmarkierung und damit das Volumen des im Kolben eingeschlossenen Gases konstant zu halten – es geschieht also eine isochore Zustandsänderung. Dieses Gasthermometer ist schließlich im thermischen Kontakt mit einer Flüssigkeit, deren Temperatur T bestimmt werden soll. Nehmen wir an, dass wir mit dem Vorratsgefäß einen Höhenunterschied h zwischen den Quecksilber-Spiegeln in beiden Armen des Manometers einstellen müssen, um das Gasvolumen konstant zu halten. Dann ist der Druck

$$p = p_0 - \rho g h.$$

p_0 bezeichnet den Atmosphärendruck. Als Temperatur definieren wir nun

$$T = C p,$$

worin C eine Konstante ist (Sie erinnern sich an das Amontons-Gesetz, das die Proportionalität zwischen Temperatur und Druck bei einer isochoren Zustandsänderung beschreibt), die Temperatur und Druck für das gewählte Gasthermometer miteinander verknüpft. Um diese Konstante zu bestimmen, tauchen wir den Glaskolben nun in ein System, dessen Temperatur T_3 beträgt und damit wohlbekannt ist. Wir erhalten einen neuen Druck p_3 gemäß

$$T_3 = C p_3.$$

Eliminieren wir C aus beiden Gleichungen, dann bekommen wir

$$T = T_3 \frac{p}{p_3} = 273,16 \text{ K} \frac{p}{p_3}.$$

Es zeigt sich, dass, je geringer man die Menge des eingeschlossenen Gases wählt, man umso unabhängiger von der Art des Gases wird, um etwa den Siedepunkt des Wassers zu bestimmen.

3.1.6 Thermische Ausdehnung

Zu Beginn haben Sie einige mögliche Thermometer kennengelernt. Eines beruhte auf der thermischen Ausdehnung seiner Quecksilbersäule. Offenbar kann also die Erhöhung der Temperatur zu

einer Längenausdehnung von Materialien führen. Diesen Zusammenhang schauen wir uns hier genauer an. Denken Sie sich einen Metallstab der Länge L , den man um die Temperaturdifferenz ΔT erwärmt, dann kann man die Längenausdehnung ΔL berechnen über

$$\Delta L = L \alpha \Delta T, \quad (3.15)$$

worin α der lineare Ausdehnungskoeffizient ist. Diese Größe ist materialabhängig. Man verwendet zwei Einheiten für α :

$$[\alpha] = \frac{1}{^\circ\text{C}} \quad \text{oder} \quad [\alpha] = \frac{1}{\text{K}}. \quad (3.16)$$

Beachten Sie, dass sich ein Körper bei Erwärmung in alle Raumrichtungen ausdehnt. Denken Sie sich ein Loch in eine Metallplatte gebohrt. Wird das Loch größer oder kleiner bei Erwärmung der Metallplatte?

Da nun alle Dimensionen eines Festkörpers der thermischen Ausdehnung unterliegen, kann man nach seiner Volumenausdehnung fragen. Nennen wir das Volumen V , dann beträgt die Volumenzunahme ΔV bei Erwärmung um ΔT

$$\Delta V = V \beta \Delta T, \quad (3.17)$$

worin β der Volumenausdehnungskoeffizient ist. Letzterer hängt auf einfache Weise mit dem linearen Ausdehnungskoeffizient α zusammen:

$$\beta = 3\alpha. \quad (3.18)$$

Die Einheit von β ist gleich der Einheit von α .

Es gibt eine Substanz, die von diesem einfachen Gesetz der thermischen Ausdehnung abweicht: Wasser. Über 4°C dehnt sich Wasser mit ansteigender Temperatur aus, so wie wir das erwarten aufgrund der angegebenen Formeln. Zwischen 0°C und 4°C hingegen kontrahiert das Wasservolumen mit zunehmender Temperatur. Mit anderen Worten: die Dichte des Wassers erreicht bei 4°C ein Maximum. Dieses Phänomen nennt man die Dichteanomalie des Wassers. Diese Anomalie ist dafür verantwortlich, dass ein See oben beginnt zu gefrieren - ein Glück für alle Wasserlebewesen.

3.1.7 Temperatur und Wärme

Sie kennen das: ein kaltes Bier, das man aus dem Kühlschrank holt, erwärmt sich - erst schnell, dann immer langsamer je geringer die Temperaturdifferenz zur Umgebung wird. Ähnliches tritt für einen heißen Kaffee ein, der sich mit der Zeit abkühlt. Wir wollen diese Situationen ein wenig abstrakter beschreiben. Dazu bezeichnen wir das Bier oder den Kaffee als ein System mit der Temperatur T_S . Die Umgebung der Systeme habe die Temperatur T_U . Unsere Beobachtung ist nun, dass zu Beginn T_S nicht gleich T_U ist und T_S sich so lange ändert bis ein thermisches Gleichgewicht zwischen System und Umgebung eingetreten ist, bei dem dann $T_S = T_U$ gilt. Man sagt, dass die Änderung der Temperatur durch die Übertragung von Wärmeenergie hervorgerufen wurde. Diese Wärmemenge bezeichnet man mit Q . Betrachten Sie Abb. 3.3 zur Vorzeichenkonvention. Die Wärmemenge Q ist positiv, wenn sie dem System zugeführt wird (betrachtet vom System, ist dies ein Gewinn); sie ist negativ, wenn sie aus dem System in die Umgebung abgeführt wird (betrachtet vom System, ist dies ein Verlust). Im Falle $T_S = T_U$ ist $Q = 0$. Wir fassen zusammen:

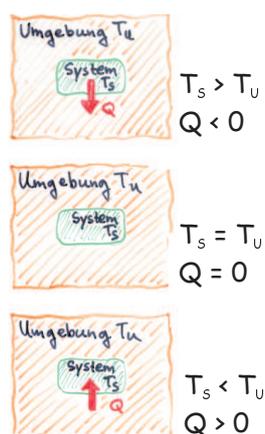


Abbildung 3.3: Übertragung von Wärmeenergie zwischen System und Umgebung und Vorzeichenkonvention.

Wärme ist Energie, die zwischen System und Umgebung übertragen wird. Voraussetzung für die Wärmeübertragung ist eine zwischen System und Umgebung bestehende Temperaturdifferenz.

Als Energie besitzt die Wärmemenge die Einheit Joule, also

$$[Q] = \text{J}. \quad (3.19)$$

3.1.8 Aufnahme und Abgabe von Wärmeenergie

Wir fragen uns, wie groß die Energie ist, um einen Körper von der Temperatur T_1 auf die Temperatur T_2 zu erwärmen. Dies hängt sicherlich vom Material des Körpers ab. Zur Beschreibung führt man die Wärmekapazität C als Proportionalitätsfaktor zwischen zu- oder abgeführter Wärme Q und der resultierenden Temperaturänderung ΔT ein, also:

$$Q = C \Delta T = C (T_2 - T_1). \quad (3.20)$$

Zwei Objekte aus demselben Material haben Wärmekapazitäten, die proportional zu ihrer Masse m sind. Aus diesem Grund definiert man die spezifische Wärmekapazität c gemäß

$$C = c m. \quad (3.21)$$

Die übertragene Wärmemenge ist dann

$$Q = c m \Delta T = c m (T_2 - T_1). \quad (3.22)$$

Die Einheiten der Wärmekapazität und der spezifischen Wärmekapazität sind

$$[C] = \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad \text{und} \quad [c] = \frac{\text{J}}{\text{kg K}}. \quad (3.23)$$

In der folgenden Tabelle sind die spezifischen Wärmekapazitäten einiger Stoffe aufgeführt:

Substanz	$c \left(\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right)$
Blei	128
Silber	236
Kupfer	386
Aluminium	900
Eis (-10°C)	2220
Quecksilber	140
Meereswasser	3900
Wasser	4190

Beachten Sie beim Gebrauch der spezifischen Wärmekapazität einer Substanz immer, unter welchen Bedingungen die Wärmeenergie übertragen wird. Beispielsweise kann es sein, dass man das Volumen der Substanz bei der Erwärmung konstant hält. Dies bedeutet aber, dass der thermischen Ausdehnung durch einen äußeren Druck entgegengewirkt wird. Typischerweise betrachtet man Prozesse, die bei Atmosphärendruck durchgeführt werden. Für Festkörper und Flüssigkeiten unterscheiden sich die Wärmekapazitäten bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen kaum. Bei Gasen jedoch, wie wir noch sehen werden, machen diese unterschiedlichen Prozessführungen einen großen Unterschied im Wärmetransfer.

Wir haben gesehen, dass wir einem Körper Energie zuführen müssen, um ihn zu erwärmen. Es gibt Situationen, in denen die zugeführte Energie nicht zu einer Temperaturänderung beiträgt. Stattdessen bewirkt die Energiezufuhr den Übergang der Substanz in einen neuen Aggregatzustand. Man benötigt also Energie, um Substanzen zu schmelzen oder zu verdampfen. Der gleiche Energiebetrag wird freigesetzt beim Erstarren oder Kondensieren. Denken Sie etwa ans Schmelzen. Ein Festkörper besteht aus einem festen Atomgitter. Die Bindungen zwischen den Atomen müssen Sie aufbrechen, um eine Schmelze zu erhalten. Dies kostet Energie, die nicht zur Erwärmung des Festkörpers beiträgt. Ähnlich können Sie sich den Übergang flüssig-gasförmig vorstellen. Die Übergänge in die Aggregatzustände sind in Abb. 3.4 zusammengefasst. Die Umwandlungswärme Q ist nur noch proportional zur Masse der Substanz, d. h.

$$Q = q m, \quad (3.24)$$

worin q die sogenannte spezifische Umwandlungswärme ist. Je nach Art des Wechsel des Aggregatzustands bezeichnet man q als spezifische Schmelzwärme q_S oder als spezifische Verdampfungswärme q_V . Die folgende Tabelle führt für einige Substanzen diese Werte auf.

Substanz	Schmelzpunkt (K)	$q_S \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right)$	Siedepunkt (K)	$q_V \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right)$
Sauerstoff	54,8	13,9	90,2	213
Quecksilber	234	11,4	630	296
Wasser	273	333	373	2256
Blei	601	23,2	2017	858
Silber	1235	105	2323	2336
Kupfer	1356	207	2868	4730

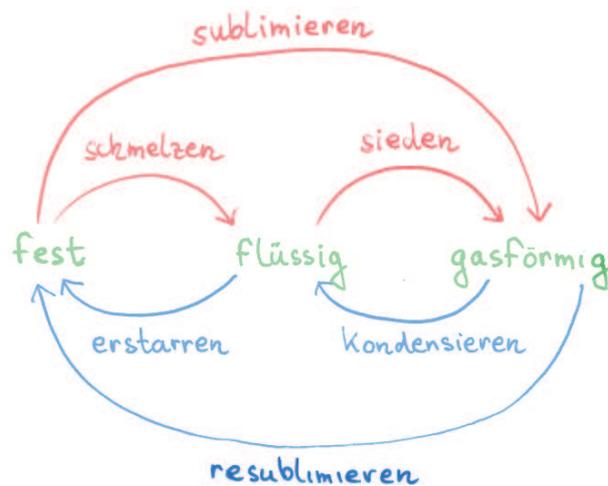


Abbildung 3.4: Aggregatzustände.

Zum Abschluss dieses Abschnitts behandeln wir ein Beispiel. Wieviel Wärme müssen wir einem Stück Eis der Masse $m = 720\text{ g}$ und der Temperatur -10°C zuführen, damit es zu flüssigem Wasser der Temperatur 15°C wird? Eine wesentliche Idee zur Lösung dieser Aufgabe ist die Aufteilung der gesamten zugeführten Wärme in drei Teile, also

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3.$$

Zunächst müssen wir Eis von $T_1 = -10^\circ\text{C}$ auf $T_2 = 0^\circ\text{C}$ erwärmen, und zwar unter Beibehaltung des festen Aggregatzustands. Dazu benötigen wir die Energie:

$$\begin{aligned} Q_1 &= c_{\text{Eis}} m (T_2 - t_1) \\ &= 2220 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \times 0,720 \text{ kg} \times 10 \text{ K} \\ &= 15984 \text{ J.} \end{aligned}$$

Beachten Sie, dass wir c_{Eis} aus obiger Tabelle entnommen haben. Sie erinnern sich ferner, dass wir Temperaturdifferenzen in Kelvin oder Grad Celsius angeben können - es bedarf hier keiner Umrechnung. Daher haben wir bei der Berechnung von Q_1 ausgenutzt, dass $\Delta T = T_2 - T_1 = 0^\circ\text{C} - (-10^\circ\text{C}) = 10^\circ\text{C} = 10 \text{ K}$. Bei absoluten Temperaturen müssen Sie natürlich die Temperaturskalen ineinander umrechnen. Die nächste aufzubringende Energie ist die Schmelzwärme, um das Eis der Temperatur 0°C in flüssiges Wasser von 0°C umzuwandeln. Dazu benötigen wir die Energie

$$\begin{aligned} Q_2 &= q_s m \\ &= 333000 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \times 0,720 \text{ kg} \\ &= 239760 \text{ J.} \end{aligned}$$

Das so erhaltene flüssige Wasser müssen wir jetzt von $T_2 = 0^\circ\text{C}$ auf $T_3 = 15^\circ\text{C}$ erwärmen. Die übertragene Wärmemenge lautet

$$Q_3 = c_{\text{Wasser}} m (T_3 - T_2)$$

$$\begin{aligned}
&= 4190 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \times 0,72 \text{ kg} \times 15 \text{ K} \\
&= 45252 \text{ J}.
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Damit ist die gesamte Energie

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 300996 \text{ J}.$$

3.1.9 Mechanisches Wärmeäquivalent

Wir haben im vergangenen Abschnitt den Eindruck vermittelt, als sei es vollkommen selbstverständlich, dass Wärme eine Form der Energie ist. Bis zum Anfang des neunzehnten Jahrhunderts war man der Überzeugung, dass Wärme ein Stoff ist, der vom wärmeren Körper austritt und in den kälteren hineinfließt. Mayer hat dann 1842 erkannt, dass Wärme durch mechanische Arbeit erzeugt werden kann und dass aufgewandte Arbeit und dadurch gewonnene Wärme immer in einem ganz bestimmten Verhältnis stehen. Leider hat Mayer seine Aussagen nicht durch Experimente gestützt, so dass seine Idee wenig Beachtung fand. Die zugehörigen Experimente wurden später durch Joule geführt. Einen Versuch zum mechanischen Wärmeäquivalent haben Sie in der Vorlesung kennengelernt. Wir formulieren:

Mechanisches Wärmeäquivalent. Um 1 kg Wasser um 1 K, nämlich von 14,5 °C auf 15,5 °C zu erwärmen, wird die mechanische Energie 4186,8 J gebraucht.

3.1.10 Vorbereitung zum Ersten Hauptsatz der Wärmelehre

Betrachten Sie Abb. 3.5: ein Gas ist eingeschlossen zwischen isolierenden Wänden, einem thermischen Reservoir und einem Stempel, auf dem ein Gefäß mit Bleikugeln ruht. Der Kontrollknopf rechts unten erlaubt Ihnen, die Temperatur des thermischen Reservoirs und damit des Gases, das im thermischen Gleichgewicht mit diesem Reservoir sein soll, zu ändern. Anfangs- und Endzustand des Gases charakterisieren wir durch den Druck (p_i, p_f), das Volumen (V_i, V_f) und die Temperatur (T_i, T_f). Die Indizes stehen für *initial* und *final*. Den Übergang vom Anfangs- in den Endzustand bezeichnen wir allgemein als thermodynamischen Prozess. Wir erinnern uns an die Vorzeichenkonvention: fügen wir dem System, also dem eingeschlossenen Gas, Energie in Form von Wärme zu, dann wird diese Energie positiv gezählt. Entziehen wir dem System Wärme, dann zählen wir die Energie negativ. Verrichtet das System beim thermodynamischen Prozess mechanische Arbeit an der Umgebung, dann ist diese Arbeit positiv. Verrichtet hingegen die Umgebung mechanische Arbeit am System, dann ist diese Arbeit per Konvention negativ. Wir nehmen an, dass der thermodynamische Prozess so langsam geführt wird, dass alle Stellen des Systems miteinander im thermischen Gleichgewicht sind. Wir berechnen die mechanische Arbeit, die das Gas verrichtet, wenn wir nach und nach Bleikugeln aus dem Gefäß entfernen. Ihnen ist klar, dass der Stempel immer höher gedrückt wird. Differentiell können wir schreiben:

$$dW = \vec{F} d\vec{s} = p A ds = p dV,$$

wobei die Kraft \vec{F} und die infinitesimal kleine Verschiebung des Stempels $d\vec{s}$ parallel zueinander sind. Wir haben weiter ausgenutzt, dass $F = p A$ und $dV = A ds$ ist. Damit erhalten wir die gesamte zwischen Anfangs- und Endvolumen verrichtete Arbeit

$$W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} p dV. \tag{3.26}$$

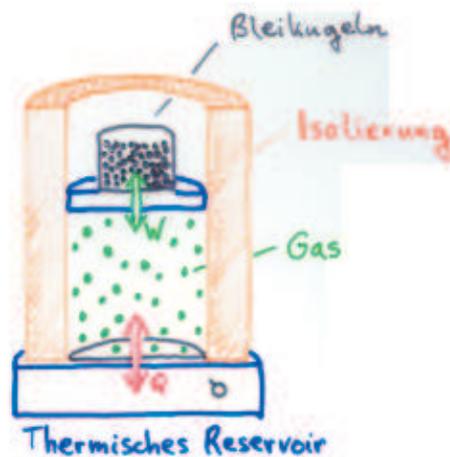


Abbildung 3.5: Illustration zum Ersten Hauptsatz der Thermodynamik: Das Gas befindet sich im thermischen Gleichgewicht mit einem Temperaturbad; mit Hilfe der Bleikugeln kann man den Druck auf das Gas variieren.

Beachten Sie, dass eine Veränderung des Volumens im Allgemeinen mit einer Änderung des Drucks und der Temperatur des Systems verbunden ist. Tatsächlich können Anfangs- und Endzustand auf vielfache Weise miteinander verbunden werden. Abbildung 3.6 zeigt Ihnen drei mögliche Verknüpfungen. Häufig stellt man Zustandsänderungen in einem p - V -Diagramm dar, in dem der Druck gegen das Volumen aufgetragen ist. Im Diagramm ganz links nimmt der Druck kontinuierlich mit wachsendem Volumen ab und entspricht damit der oben vorgestellten Prozessführung. Die Fläche unterhalb der Kurve gibt die verrichtete mechanische Arbeit des Gases an der Umgebung an. Ein weiterer thermodynamischer Prozess ist im mittleren p - V -Diagramm gezeigt. Hier bleibt bei der Volumenvergrößerung zunächst der Druck konstant. Dazu entfernen Sie einfach keine Bleikugel, so dass die Last auf dem Stempel stets konstant ist. Die Volumenvergrößerung erreichen Sie, indem Sie am Kontrollknopf die Temperatur des thermischen Reservoirs langsam erhöhen. Beim Erreichen des Endvolumens wird dann schließlich der Druck auf seinen Endwert reduziert. Jetzt können Sie Bleikugeln entfernen, allerdings darf sich der Stempel dabei nicht bewegen (das Volumen soll ja konstant bleiben). Dies können Sie steuern, indem Sie gleichzeitig die Temperatur des Reservoirs erniedrigen. Das rechte Bild zeigt Ihnen einen thermodynamischen Prozess, der in umgekehrter Reihenfolge (erst Druckverminderung, dann Volumenvergrößerung) durchgeführt wird. Zusammenfassend merken Sie sich, dass ein thermodynamischer Prozess auf unendlich vielen verschiedenen Wegen durchgeführt werden kann. Die beteiligten Wärmemengen und die verrichtete mechanische Arbeit hängen vom eingeschlagenen Weg ab.

3.1.11 Erster Hauptsatz der Wärmelehre

Man findet experimentell, dass zwar Q und W vom Weg der Prozessführung abhängen, nicht jedoch die Größe $Q - W$. Wir definieren die

Innere Energie.

$$U = Q - W. \quad (3.27)$$

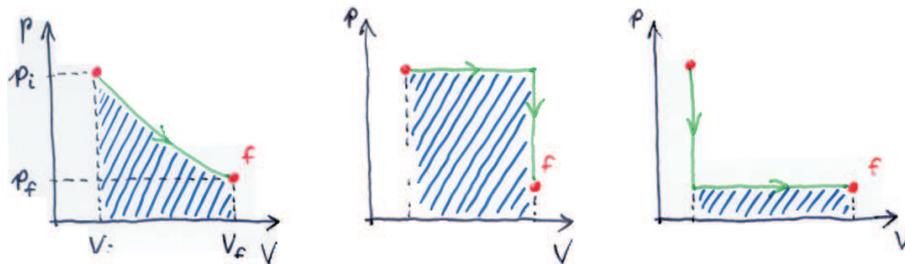


Abbildung 3.6: Unterschiedliche Prozessführungen zwischen Anfangs- und Endzustand (i und f) im p - V -Diagramm. Die schraffierte Fläche gibt die verrichtete mechanische Arbeit an.

Wir formulieren nun den Ersten Hauptsatz.

Erster Hauptsatz der Wärmelehre. Die innere Energie ΔU eines Systems steigt, falls Energie in Form von Wärme ΔQ zugeführt wird; die innere Energie sinkt, falls Energie in Form von mechanischer Arbeit ΔW vom System verrichtet wird. Also:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W. \quad (3.28)$$

Sie erinnern sich an den Energieerhaltungssatz in der Mechanik, den wir für isolierte Systeme formuliert haben. Ein isoliertes System war dadurch gekennzeichnet, dass es zwischen dem System und seiner Umgebung keinen Energietransfer gab. Der Erste Hauptsatz der Wärmelehre ist eine Erweiterung dieses bekannten Energieerhaltungssatzes auf nicht isolierte Systeme.

3.1.12 Spezialfälle des Ersten Hauptsatzes

Als einen ersten Spezialfall betrachten wir einen adiabatischen Prozess. Dieser ist dadurch charakterisiert, dass kein Wärmeaustausch zwischen Umgebung und System stattfindet; es gilt also $\Delta Q = 0$. Damit erhält man aus dem Ersten Hauptsatz einfach $\Delta U = -\Delta W$. Die adiabatische Prozessführung ist in Abb. 3.7 illustriert: das Gas ist nun derart eingesperrt, dass es nicht länger mit der Umgebung im thermischen Kontakt steht. Entfernen Sie Bleikugeln aus der Schale, dann bewegt sich der Stempel nach oben - das System verrichtet mechanische Arbeit und seine innere Energie sinkt. Fügen Sie Bleikugeln der Schale zu, dann sinkt der Stempel und verrichtet am System Arbeit, so dass die innere Energie wächst. Ein weiterer Prozess ist der isochore Prozess, bei dem das Volumen konstant gehalten wird. In diesem Fall kann das System keine mechanische Arbeit verrichten, so dass $\Delta W = 0$ und damit $\Delta U = \Delta Q$ gilt. Zufuhr (Abfuhr) von Wärme führt also zur Erhöhung (Erniedrigung) der inneren Energie. Zyklische Prozesse zeichnen sich dadurch aus, dass nach Austausch von mechanischer Arbeit und Wärme das System wieder in den Anfangszustand zurückkehrt. Da die innere Energie unabhängig vom Weg der Prozessführung ist, gilt für zyklische Prozesse $\Delta U = 0$, so dass wir mit dem Ersten Hauptsatz finden: $\Delta Q = \Delta W$. In einem p - V -Diagramm sind zyklische Prozesse durch eine geschlossene Kurve dargestellt. Schließlich betrachten wir noch die freie Expansion als Spezialfall des Ersten Hauptsatzes (siehe Abb. 3.8). Bei diesem Prozess findet zunächst kein Wärmeaustausch zwischen System und Umgebung

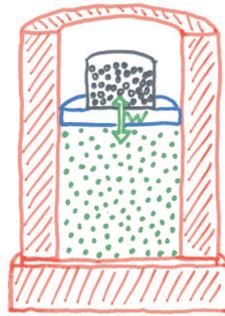


Abbildung 3.7: Adiabatischer Prozess.

statt, es ist also ein adiabatischer Prozess. Wegen der freien Expansion verrichtet das System auch keine mechanische Arbeit. Insgesamt gilt also $\Delta Q = \Delta W = 0$ und damit $\Delta U = 0$.

Zum Abschluss dieses Abschnitts behandeln wir ein Beispiel. Wir betrachten 1 kg flüssigen Wassers der Temperatur 100°C . Bei Atmosphärendruck ($1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$) soll diese Menge in Wasserdampf der Temperatur 100°C verwandelt werden. Durch ein Experiment haben wir festgestellt, dass sich dabei das Volumen von $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ der Flüssigkeit auf ein Dampfvolumen von $1,671 \text{ m}^3$ ausdehnt. Um die mechanische Arbeit zu berechnen, die das System gegen den Atmosphärendruck bei der Umwandlung verrichtet, verwenden wir die Formel

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p \, dV$$

und berücksichtigen, dass der Druck konstant bleibt. Dann können wir obige Formel vereinfachen:

$$W = p (V_f - V_i) = p \Delta V.$$

Einsetzen liefert:

$$\begin{aligned} W &= 1,01 \times 10^5 \text{ Pa} \times (1,671 \text{ m}^3 - 10^{-3} \text{ m}^3) \\ &= 168670 \text{ J} \\ &> 0. \end{aligned}$$

Die Wärmemenge zur Verdampfung können wir ebenfalls berechnen. Dazu benötigen wir die spezifische Verdampfungswärme von Wasser. Letztere beträgt $q_V = 2256 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$. Damit ist die Verdampfungswärme

$$Q = q_V m = 2256000 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \times 1 \text{ kg} = 2256000 \text{ J}.$$

Jetzt fragen wir noch nach der Änderung der inneren Energie bei der Umwandlung. Hierzu verwenden wir den Ersten Hauptsatz:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = 2256000 \text{ J} - 168670 \text{ J} = 2087330 \text{ J}.$$

3.1.13 Mechanismen des Wärmetransports

In diesem Abschnitt beschreiben wir drei Mechanismen, wie Wärme von einem Punkt im Raum zum anderen gelangen kann. Wir beginnen mit der

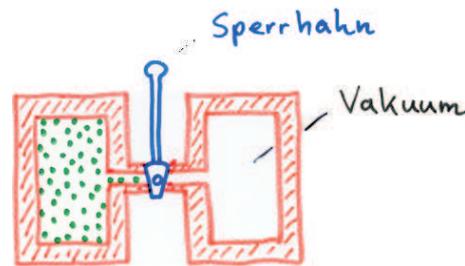


Abbildung 3.8: Freie Expansion: Vor der Expansion wird das Gas im linken Teil des Behälters gehalten; der rechte Teil steht unter Vakuum. Öffnen des Sperrhahns bewirkt die Expansion des Gases in den rechten Teil des Behälters.

Wärmeleitung

Denken Sie sich einen Stab der Länge L und mit der Querschnittsfläche A . Wenn Sie ein Ende des Stabes erhitzen und das andere in den Händen halten, dann wissen Sie, dass die Wärme irgendwann Ihre Hand erreicht - die Wärme ist also durch den Stab transportiert worden. Man findet die folgende Beziehung für die Transferrate der Wärmemenge

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = k A \frac{T_2 - T_1}{L}, \quad (3.29)$$

worin $T_2 - T_1$ die Temperaturdifferenz zwischen den Enden des Stabes ist; k ist die materialabhängige thermische Leitfähigkeit mit der Einheit

$$[k] = \frac{\text{J}}{\text{m K s}}. \quad (3.30)$$

Als thermischen Widerstand R bezeichnet man die Größe

$$R = \frac{L}{k} \quad (3.31)$$

mit der Einheit

$$[R] = \frac{\text{m}^2}{\text{W K}}. \quad (3.32)$$

Daraus ersehen Sie, dass der thermische Widerstand steigt, je größer seine Länge ist. Dies entspricht Ihrer Erfahrung. Denken Sie sich nun einen Stab, der aus zwei unterschiedlichen Materialien gebaut wurde: das Material 1 (2) habe die Länge L_1 (L_2) und die thermische Leitfähigkeit k_1 (k_2). Nun klemmen wir den Stab zwischen ein heißes Reservoir der Temperatur T_2 und ein kaltes Reservoir der Temperatur T_1 derart, dass die Wärme erst durch das Material 2 fließt. Wir fragen nach der Transferrate der Wärme durch den gesamten Stab. Dazu berechnen wir die Temperatur T an der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien. Eine wesentliche Idee dabei ist, dass die Transferrate im gesamten Stab gleich groß ist - es gibt gewissermaßen keine Stauung der Wärme. Dann können wir schreiben

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Q}{\Delta t} &= k_2 A \frac{T_2 - T}{L_2} \\ \frac{\Delta Q}{\Delta t} &= k_1 A \frac{T - T_1}{L_1}. \end{aligned}$$

Durch Gleichsetzen findet man nach einiger Umformung

$$T = \frac{k_1 L_2 T_1 + k_2 L_1 T_2}{k_1 L_2 + k_2 L_1}$$

und damit schließlich für die Transferrate

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = A \frac{T_2 - T_1}{\frac{L_1}{k_1} + \frac{L_2}{k_2}} = A \frac{T_2 - T_1}{R_1 + R_2}. \quad (3.33)$$

Sie können dieses Ergebnis leicht auf N unterschiedliche Materialien, die sich zwischen dem heißen und kalten Reservoir befinden, erweitern:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = A \frac{T_2 - T_1}{\sum_{i=1}^N \frac{L_i}{k_i}}. \quad (3.34)$$

Ein weiterer Mechanismus des Wärmetransports ist die

Wärmekonvektion

Die Konvektion können Sie sich leicht in einem kleinen Experiment veranschaulichen. Nehmen Sie sich eine gläserne Teekanne und füllen Sie sie mit Wasser. Fügen Sie einige Teeblätter als Schwebstoffe hinzu. Erwärmen Sie die Teekanne von unten mit Hilfe einer brennenden Kerze und beobachten Sie. Die Teeblätter steigen dort auf, wo die Kerzenflamme die Teekanne erhitzt. Weiter außen sinken sie wieder zum Boden, und auf diese Weise entsteht eine Wärmeströmung oder Wärmekonvektion. Die Erwärmung bewirkt eine Verringerung der Dichte der Flüssigkeit, so dass sie nach dem Prinzip von Archimedes eine Auftriebskraft nach oben erfährt. Auf diesem Weg nach oben nimmt die Flüssigkeit die leichten Teeblätter mit. Diese Wärmekonvektion findet man auch in Gasen. Die atmosphärische Konvektion ist sehr wichtig für das allgemeine Klima und die alltäglichen Wetteränderungen. Auch Segelflieger sind sehr an der Wärmekonvektion in der Atmosphäre interessiert.

Wärmestrahlung

Wärmeleitung und Wärmekonvektion benötigen für den Wärmetransfer ein Medium. Die Wärmestrahlung hingegen geschieht durch elektromagnetische Wellen, die zur Ausbreitung kein Medium benötigen. Denken Sie daran, dass die Wärme der Sonne Sie erreicht und dass zwischen Sonne und Erde das Weltall mit sehr gutem Vakuum liegt. Die Transferrate oder Strahlungsleistung fasst man im Stefan-Boltzmann-Gesetz zusammen:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = P_{\text{rad}} = \sigma \epsilon A T^4, \quad (3.35)$$

wobei der Index *rad* für *radiation* steht; σ ist die Stefan-Boltzmann-Konstante mit der Größe

$$\sigma = 5,6703 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}; \quad (3.36)$$

A ist die Fläche des strahlenden Körpers; ϵ bezeichnet die Emissivität, die einen Wert zwischen 0 und 1 annehmen kann (der Wert $\epsilon = 1$ wird nur vom schwarzen Körper erreicht, der also die

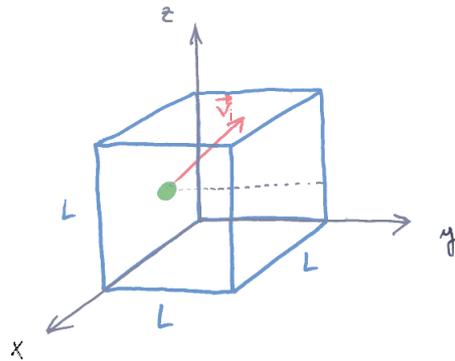


Abbildung 3.9: Druck und Geschwindigkeit.

größte Strahlungsleistung bei gegebener Temperatur besitzt). Die aus der Umgebung absorbierte Strahlungsleistung kann man ausrechnen über

$$P_{\text{abs}} = \sigma \epsilon A T_{\text{U}}^4, \quad (3.37)$$

wobei die Umgebungstemperatur mit T_{U} angegeben wurde. Ein strahlender Körper absorbiert auch Strahlung aus der Umgebung, so dass die gesamte Rate des Energieaustausches beschrieben wird über

$$P_{\text{ges}} = P_{\text{abs}} - P_{\text{rad}} = \sigma \epsilon A (T_{\text{U}}^4 - T^4). \quad (3.38)$$

Ist also P_{ges} positiv (negativ), dann absorbiert der Körper mehr (weniger) als er abstrahlt.

3.2 Kinetische Gastheorie

Bislang haben wir makroskopische Größen eingeführt, wie etwa den Druck, das Volumen oder die Temperatur. Mit diesen Größen beschäftigt sich die klassische Thermodynamik. Wir wissen immer noch nicht, was die Temperatur angibt. Wir machen jetzt den entscheidenden Schritt, diese quälende Frage zu beantworten: ein Gas besteht aus Atomen oder Molekülen. Wenn Sie nun so ein Ensemble von Atomen oder Molekülen in einen Glaskasten einsperren, dann können Sie sich denken, dass die Gasteilchen an den Glaswänden reflektiert werden. Hängt möglicherweise der Druck mit diesen Stößen zusammen? Ist Temperatur vielleicht verbunden mit der kinetischen Energie der Gasteilchen? Sie sehen, dass wir innerhalb der kinetischen Gastheorie obige Fragen beantworten wollen, indem wir eine mikroskopische Sicht der Dinge anstreben.

3.2.1 Druck, Temperatur und Geschwindigkeit

Abbildung 3.9 zeigt Ihnen einen Würfel der Kantenlänge L , in dem ein Gas eingesperrt sei. Wir greifen ein einzelnes Gasteilchen i heraus und bestimmen seine momentane Geschwindigkeit \vec{v}_i . Nur solche Teilchen sollen zunächst betrachtet werden, deren Geschwindigkeitsvektor auf die herausgegriffene Wand zeigt. Diese habe eine y -Komponente $v_{y,i}$. Wir berechnen die Impulsänderung des Teilchens beim Stoß an der Wand parallel zur xz -Ebene. Vor dem Stoß beträgt der Impuls in y -Richtung $p_{y,i,\text{vor}} = m v_{y,i}$, falls m die Masse des Teilchens bezeichnet. Nach dem Stoß, das Teilchen hat seine Richtung umgekehrt, ist der Impuls $p_{y,i,\text{nach}} = -m v_{y,i}$. Damit haben wir

eine Impulsänderung von $\Delta p_{y,i} = p_{y,i,\text{nach}} - p_{y,i,\text{vor}} = -2m v_{y,i}$. Der auf die Wand übertragene Impuls ist also $-\Delta p_{y,i} = 2m v_{y,i}$. Da wir den Druck p (Vorsicht: gleiches Formelsymbol für Druck und Impuls) bestimmen wollen, müssen wir eine Aussage treffen über die mittlere Kraft, die alle Gasteilchen zusammen auf die Würfelwand ausüben. Sei dazu N_i die Anzahl der Teilchen mit Geschwindigkeit \vec{v}_i . Die Anzahldichte n_i beträgt dann $n_i = \frac{N_i}{V}$, wobei V das Volumen des Würfels bedeutet. In der Zeit Δt stoßen also $A v_{y,i} \Delta t n_i$ Teilchen auf die oben betrachtete Wand der Fläche A und übertragen dabei den Impuls

$$\begin{aligned}\Delta P_i &= A v_{y,i} \Delta t n_i \times 2m v_{y,i} \\ &= 2m v_{y,i}^2 A \Delta t n_i.\end{aligned}$$

Die dabei übertragene (mittlere) Kraft erhalten wir mit Hilfe des Zweiten Newtonschen Gesetzes

$$F_i = \frac{\Delta P_i}{\Delta t} = 2m v_{y,i}^2 A n_i.$$

Im Folgenden ersetzen wir $v_{y,i}^2$ durch einen Mittelwert $\langle v_y^2 \rangle$. Die gesamte mittlere Kraft ergibt sich als Summe aller F_i , wobei wir nur solche Teilchen betrachten, deren Geschwindigkeitsvektor auf die ausgewählte Wand zeigt, deren Komponente $v_{y,i}$ also positiv ist. Wir erhalten

$$F = \sum_i F_i = \frac{1}{2} \sum_{\vec{v}_i} F_i = \sum_{\vec{v}_i} m \langle v_y^2 \rangle A n_i.$$

Die erste Summe enthält all die Teilchen mit $v_{y,i} > 0$. Die zweite Summe erstreckt sich über alle \vec{v}_i . Im Gas gibt es keine ausgezeichnete Geschwindigkeitsrichtung, man sagt, dass die Geschwindigkeitsverteilung isotrop ist. Dies bedeutet, dass es zu jedem Teilchen i mit Geschwindigkeit \vec{v}_i ein Teilchen k mit Geschwindigkeit $\vec{v}_k = -\vec{v}_i$ gibt. Wenn wir also die Summe über alle \vec{v}_i erstrecken, dann müssen wir der Isotropie durch den Faktor $\frac{1}{2}$ Rechnung tragen. Der Druck des Gases ergibt sich nun zu

$$p = \frac{F}{A} = \sum_{\vec{v}_i} m \langle v_y^2 \rangle n_i.$$

Jetzt nutzen wir ein zweites Mal die Isotropie der Geschwindigkeitsverteilung aus. Der Mittelwert der quadratischen Geschwindigkeit $\langle v^2 \rangle$ setzt sich wie folgt aus den x -, y - und z -Komponenten zusammen:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle.$$

Wegen der Isotropie sind die mittleren Geschwindigkeitsquadrate in den Raumrichtungen gleich groß. Wir können also schreiben

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle.$$

Damit erhalten wir schließlich

$$p = \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle \sum_{\vec{v}_i} n_i = \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle \frac{N}{V} = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle. \quad (3.39)$$

Wir haben benutzt, dass $N = \sum_{\vec{v}_i} N_i$ die Gesamtzahl der Gasteilchen darstellt und dass $\rho = \frac{M}{V}$ ($M = Nm$) die Dichte des Gases ist. Dies bedeutet aber, dass wir eine makroskopische Größe,

nämlich den Druck, mit einer mikroskopischen Größe, nämlich der mittleren quadratischen Geschwindigkeit der einzelnen Gasteilchen, verknüpft haben. Dies ist ganz im Sinne der kinetischen Gastheorie. Wegen $pV = nRT$ und $p = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$ gilt

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{mN_A}. \quad (3.40)$$

Damit haben wir auch die Temperatur auf die mikroskopische Größe des mittleren Geschwindigkeitsquadrats zurückgeführt. Eine hohe Temperatur bedeutet also eine große mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen.

3.2.2 Translatorische kinetische Energie

Wir definieren die

Boltzmann-Konstante

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,380662 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}. \quad (3.41)$$

Ein einzelnes Molekül hat die momentane kinetische Energie $W_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2$. Die mittlere kinetische Energie lautet dann

$$\langle W_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (3.42)$$

Bei gegebener Temperatur T haben also alle Moleküle eines idealen Gases dieselbe mittlere translatorische kinetische Energie $\langle W_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$. Mit der Messung der Temperatur bestimmen wir auch $\langle W_{\text{kin}} \rangle$.

3.2.3 Spezifische Wärmekapazitäten

Unser Ziel ist es, einen Ausdruck für die innere Energie eines idealen Gases zu finden, der aus molekularen und damit mikroskopischen Betrachtungen hergeleitet wird. Wir nehmen dazu zunächst an, dass wir ein einatomares Gas (wie etwa Helium, Neon oder Argon) vorliegen haben und dass die innere Energie die Summe der translatorischen kinetischen Energien der Einzelatome ist. Dann können wir sofort schreiben

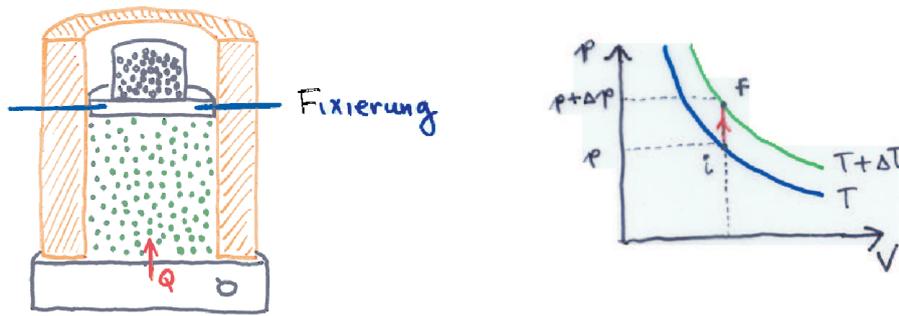
$$U = n N_A \langle W_{\text{kin}} \rangle = n N_A \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} n R T. \quad (3.43)$$

Wir finden daher, dass die innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur des Gases abhängt.

Molare spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen

Wir führen einem Gas Wärme zu, so dass das Volumen konstant bleibt. Abbildung 3.10 illustriert diesen Vorgang: im linken Teil des Bildes sehen Sie ein eingesperartes Gas mit einem fixierten Stempel. Bei der Erwärmung kann das Gas also keine mechanische Arbeit verrichten. Für die zugeführte Wärme schreiben wir

$$\Delta Q = n C_V \Delta T, \quad (3.44)$$

Abbildung 3.10: Isochore Zustandsänderung: $\Delta V = 0$.

wobei C_V die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen (deshalb der Index V) ist. Sie heißt molar, weil sie sich auf ein Mol bezieht - die Einheit ist

$$[C_V] = \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \quad (3.45)$$

Setzen wir dies in den Ersten Hauptsatz der Thermodynamik ein und beachten, dass $\Delta W = 0$, dann finden wir

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R T = n C_V \Delta T \Leftrightarrow C_V = \frac{3}{2} R. \quad (3.46)$$

Beachten Sie, dass die letzte Gleichung nur für einatomige ideale Gase gilt. Weiter unten werden wir dieses Ergebnis verallgemeinern. Allgemein gilt aber für jedes ideale Gas und für jeden thermodynamischen Prozess

$$U = n C_V T \Rightarrow \Delta U = n C_V \Delta T. \quad (3.47)$$

Die Änderung der inneren Energie ΔU ist also nur von der Änderung der Temperatur abhängig. Insbesondere ist sie unabhängig vom Weg, auf dem die Temperaturänderung erreicht wurde. Der rechte Teil der Abb. 3.10 zeigt die isochore Zustandsänderung in einem p - V -Diagramm.

Molare spezifische Wärme bei konstantem Druck

Wir führen jetzt einen thermodynamischen Prozess so, dass der Druck konstant bleibt. Wie Abb. 3.11 (linker Teil) zeigt, kann das System jetzt mechanische Arbeit verrichten, indem es bei der Ausdehnung ($\Delta V > 0$) den Stempel nach oben schiebt. Die zugeführte Wärme lautet jetzt

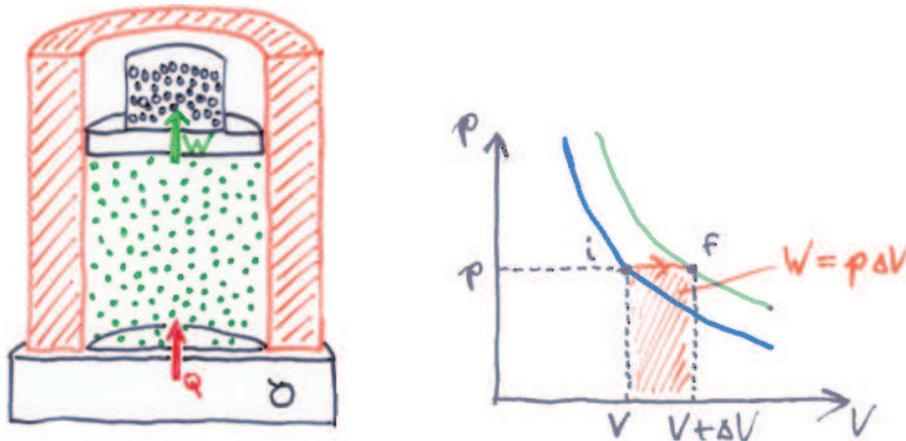
$$\Delta Q = n C_p \Delta T, \quad (3.48)$$

worin C_p die molare spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck (Index p) ist. Beachten Sie, dass stets $C_p > C_V$ gilt, da beim isobaren Prozess die zugeführte Wärme zur Erwärmung und zur Verrichtung mechanischer Arbeit verwendet wird. Der rechte Teil von Abb. 3.11 zeigt Ihnen den isobaren Prozess in einem p - V -Diagramm. Die schraffierte Fläche gibt die verrichtete mechanische Arbeit an. Verwenden wir nun unser gesammeltes Wissen und setzen es in den Ersten Hauptsatz ein, dann finden wir

$$n C_V \Delta T = \Delta U = \Delta Q - \Delta W = n C_p \Delta T - p \Delta V = n (C_p - R) \Delta T, \quad (3.49)$$

wobei wir für $p \Delta V$ die allgemeine Zustandsgleichung verwendet haben. Wir finden aus obiger Gleichung für alle idealen Gase

$$C_p = C_V + R. \quad (3.50)$$

Abbildung 3.11: Isobare Zustandsänderung: $\Delta p = 0$.

3.2.4 Freiheitsgrade und spezifische Wärmekapazitäten

Wir haben oben gefunden, dass $C_V = \frac{3}{2} R = 12,5 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ für ein einatomiges ideales Gas gilt. Experimentell findet man etwa für Helium und Argon $C_V(\text{He}) = 12,5 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ und $C_V(\text{Ar}) = 12,6 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ in schöner Übereinstimmung mit unserer Formel. Experimentelle Werte für zwei- und mehratomige Moleküle weichen indes ab, findet man doch beispielsweise für Stickstoff $C_V(\text{N}_2) = 20,7 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ oder für Kohlendioxid $C_V(\text{CO}_2) = 29,7 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$. Zur Klärung dieser Diskrepanzen dient das

Äquipartitionstheorem. Jedes Molekül besitzt eine bestimmte Anzahl f von Freiheitsgraden, in denen unabhängig voneinander Energie gespeichert werden kann. Mit jedem dieser Freiheitsgrade ist im Mittel die Energie $\frac{1}{2} k_B T$ verknüpft.

Betrachten wir ein einzelnes Atom (Abb. 3.12). Dieses Atom besitzt drei Freiheitsgrade ($f = 3$), da es sich in allen drei Raumrichtungen bewegen kann. Ein zweiatomiges Molekül besitzt ebenfalls diese 3 translatorischen Freiheitsgrade. Hinzu kommen aber zwei weitere rotatorische Freiheitsgrade, die die Drehung des Moleküls um zwei zu seiner Längsachse senkrechten Achsen beschreiben. Insgesamt liegen also 5 Freiheitsgrade vor ($f = 5$). Mehratomige Moleküle, die nicht linear sind, besitzen 6 Freiheitsgrade ($f = 6$), die sich aus 3 translatorischen und 3 rotatorischen Freiheitsgraden zusammensetzen (die Drehungen können jetzt um alle drei Raumrichtungen stattfinden). Wenden wir das Äquipartitionstheorem auf die geschilderten Fälle an, dann ist die innere Energie für das einzelne Atom $U = 3 \times \frac{1}{2} k_B T$ (eine uns schon bekannte Beziehung), für das zweiatomige Molekül $U = 5 \times \frac{1}{2} k_B T$ und für das mehratomige (nicht lineare) Molekül $U = 6 \times \frac{1}{2} k_B T$. Unter Berücksichtigung der Anzahl der Freiheitsgrade können wir also allgemein schreiben

$$U = \frac{f}{2} n R T$$

$$C_V = \frac{f}{2} R$$

$$C_p = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) R.$$

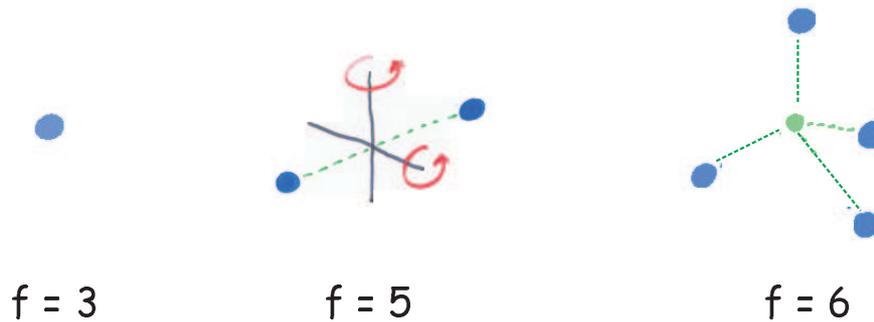


Abbildung 3.12: Anzahl der Freiheitsgrade.

Sie fragen sich sicherlich, warum das einzelne Atom nicht auch drei rotatorische Freiheitsgrade besitzt - eine Kugel kann man schließlich auch in eine Drehbewegung versetzen. Diese Frage beantwortet die Quantenmechanik: ein einzelnes Atom kann nicht wie eine Kugel rotieren und besitzt daher keine rotatorischen Freiheitsgrade. Aus ebenso quantenmechanischen Gründen ist die Rotation eines zweiatomigen Moleküls um seine Längsachse ausgeschlossen, so dass wir nur zwei rotatorische Freiheitsgrade haben. Kommen wir kurz zurück zum Stickstoffmolekül. Der experimentelle Wert für C_V ist $20,7 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$. Mit unserer neuen Formel finden wir $C_V = \frac{5}{2} R = 20,8 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$.

3.3 Entropie und Zweiter Hauptsatz der Wärmelehre

Stellen Sie sich vor, dass Sie einen Holzklötzchen zu Boden fallen lassen. Ihre Alltagserfahrung sagt Ihnen, dass er dort liegen bleibt - er wird nicht von allein wieder in Ihre Hände hüpfen. Ist das nicht erstaunlich? Der Erste Hauptsatz der Wärmelehre schließt diesen Vorgang nämlich nicht aus: der Holzklötzchen müsste nur genügend Wärme aus der Umgebung aufnehmen, um die Differenz der Lageenergie zwischen dem Boden und Ihren Händen zu überwinden. Niemand hat allerdings bislang einen solchen Vorgang beobachten können. Wir benötigen also noch eine physikalische Größe, die die Richtung der Vorgänge beschreibt und die Aussagen über die Reversibilität oder Irreversibilität von Vorgängen machen kann. Diese Größe ist die Entropie S . Zu Beginn formulieren wir das

Entropie-Postulat. Falls ein irreversibler Prozess in einem abgeschlossenen System stattfindet, dann vergrößert sich die Entropie des Systems; sie verkleinert sich nie.

Für die Entropie gibt es keinen Erhaltungssatz.

3.3.1 Änderung der Entropie

Die Entropie ist wie der Druck, das Volumen, die Temperatur und die innere Energie eine Zustandsgröße, die also nur vom Zustand abhängt und nicht vom Weg, auf dem der Zustand in einem thermodynamischen Prozess erreicht wurde. Wir definieren die Änderung der Entropie gemäß

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}. \quad (3.51)$$

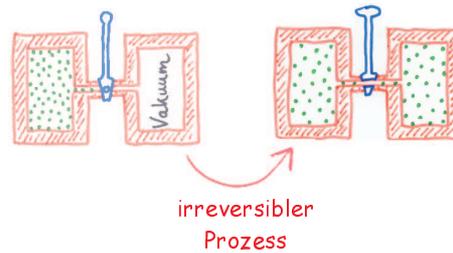


Abbildung 3.13: Die freie Expansion als Beispiel für einen irreversiblen Prozess.

Als ein Beispiel für einen irreversiblen Prozess betrachten wir die freie Expansion eines Gases (siehe Abb. 3.13). Nach Öffnen des Sperrhahns verteilt sich das Gas gleichmäßig in beiden Kammern - der Anfangszustand wird mit Sicherheit nicht mehr hergestellt. Da die Entropie eine Zustandsgröße ist, können wir uns, um die Entropieänderung zu berechnen, einen beliebigen thermodynamischen Prozess ausdenken, der Anfangs- und Endzustand miteinander verbindet. Insbesondere kann dieser Prozess ein reversibler sein, etwa die reversible isotherme Expansion eines idealen Gases. Beachten Sie, dass die freie Expansion und die isotherme Ausdehnung zwei unterschiedliche physikalische Prozesse sind, die aber denselben Anfangs- und Endzustand und damit dieselbe Entropieänderung ΔS haben. Also können wir schreiben

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{\Delta Q}{T} > 0.$$

Der zugehörige reversible Prozess ist in Abb. 3.14 festgehalten: Sie entfernen nach und nach Bleikugeln aus der Schale, so dass sich der Stempel nach oben bewegt. Um die Temperatur bei der Expansion konstant zu halten, müssen wir dem Gas Wärme aus dem thermischen Reservoir zuführen. Wir halten zusammenfassend fest: um die Entropieänderung für einen irreversiblen Prozess in einem abgeschlossenen System zu finden, wird der Prozess durch einen reversiblen ersetzt, der dieselben Anfangs- und Endzustände verknüpft. Falls die Temperaturänderung ΔT sehr viel kleiner ist als die mittlere Temperatur $\langle T \rangle$, die beim thermodynamischen Prozess herrscht, dann kann man folgende Näherung für die Entropieänderung verwenden:

$$\Delta S \approx \frac{\Delta Q}{T}, \quad \Delta T \ll \langle T \rangle. \quad (3.52)$$

3.3.2 Zweiter Hauptsatz der Wärmelehre

Wir haben gerade gesehen, dass wir zur Berechnung der Entropieänderung bei einem irreversiblen Prozess einen reversiblen Prozess heranziehen können. Dies bedeutet aber, dass wir den Prozess in der umgekehrten Richtung führen können, d. h. wir legen nach und nach Bleikugeln in die Schale und komprimieren dadurch das Gas. Um die Erwärmung zu vermeiden, müssen wir Wärme aus dem Gas an das thermische Reservoir abführen. Dies bedeutet aber $\Delta Q < 0$ und damit auch $\Delta S < 0$ - ist dies nicht ein Widerspruch zum Entropie-Postulat? Nein, denn das Entropie-Postulat gilt nur für irreversible Prozesse und abgeschlossene Systeme. Keine der beiden Bedingungen ist hier erfüllt. Das System, also das Gas, ist nicht abgeschlossen, da es im thermischen Kontakt mit dem Wärmereservoir steht. Nehmen wir das Reservoir mit zum System, dann erhalten wir

$$\Delta S_{\text{Gas}} = \frac{-\Delta Q}{T},$$

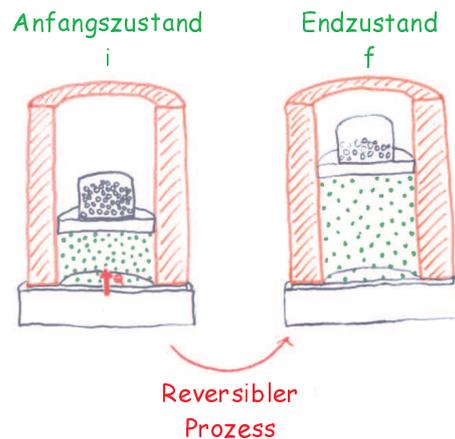


Abbildung 3.14: Reversibel durchgeführte isotherme Expansion.

$$\Delta S_{\text{Res}} = \frac{\Delta Q}{T},$$

denn die Wärme, die das Gas verliert, wird in das thermische Reservoir (Index Res) transferiert. Wie Sie sehen, ist die Änderung der Entropie des gesamten Systems Null:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Gas}} + \Delta S_{\text{Res}} = 0.$$

Wir formulieren:

Zweiter Hauptsatz der Wärmelehre. Findet ein thermodynamischer Prozess in einem abgeschlossenen System statt, dann nimmt die Entropie für irreversible Prozesse zu und bleibt konstant für reversible Prozesse, also

$$\Delta S \geq 0. \quad (3.53)$$

3.3.3 Entropie im Alltag: Maschinen

Als Maschine verstehen wir hier einen Apparat, der Energie aus der Umgebung aufnimmt und dadurch nützliche mechanische Arbeit verrichtet. Eine Maschine enthält immer ein Arbeitsmittel, etwa Wasser und Wasserdampf oder Benzin. An diesem Arbeitsmittel werden dann zyklische thermodynamische Prozesse durchgeführt. Abbildung 3.15 veranschaulicht die Wirkungsweise einer Maschine. Das Arbeitsmittel nimmt die Wärmemenge Q_{H} aus einem Reservoir der Temperatur T_{H} (Index H steht für heiß) auf und gibt einen Teil dieser Wärme Q_{K} an ein kaltes Reservoir der Temperatur T_{K} (Index K steht für kalt). Der thermodynamische Prozess (grüne Schleife) bringt außerdem mechanische Arbeit hervor, die vom Arbeitsmittel an der Umgebung verrichtet wird. Im Folgenden betrachten wir eine ideale Maschine, bei der alle Prozesse reversibel sind und bei der es keinen Energieverlust (etwa durch Reibung) gibt. Theoretisch wird diese ideale Maschine durch die Carnot-Maschine realisiert (nach N. L. Sadi Carnot, 1824). Das Arbeitsmittel ist ein Gas, an dem die folgenden thermodynamischen Prozesse zyklisch durchgeführt werden: isotherme Expansion und Aufnahme der Wärmemenge Q_{H} bei der Temperatur T_{H} ; adiabatische Expansion zur Temperatur $T_{\text{K}} < T_{\text{H}}$; isotherme Kompression und Abgabe der Wärmemenge

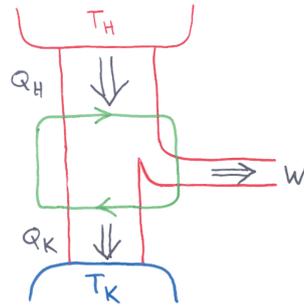


Abbildung 3.15: Prinzip einer Maschine.

Q_K an das thermische Reservoir der Temperatur T_K ; adiabatische Kompression zum Anfangszustand (siehe auch das p - V -Diagramm in Abb. 3.16). Da es sich um einen zyklischen Prozess handelt, gilt $\Delta U = 0$ und damit

$$\Delta W = \Delta Q = Q_H - Q_K.$$

Weiter ist $\Delta S = 0$ und folglich

$$0 = \Delta S_H + \Delta S_K = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_K}{Q_H} \Leftrightarrow \frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_K}{T_K}.$$

Wir definieren den

Wirkungsgrad.

$$\eta = \frac{\text{Energie, die wir bekommen}}{\text{Energie, für die wir bezahlen}} = \frac{\Delta W}{Q_H}. \quad (3.54)$$

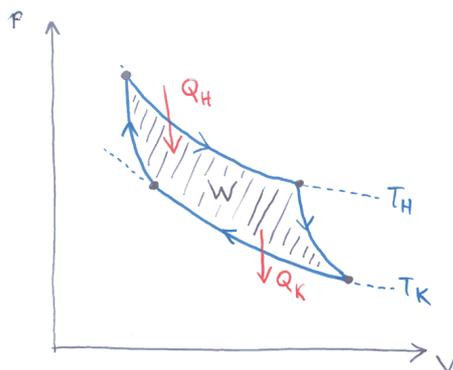
Für die Carnot-Maschine gilt:

$$\eta_C = \frac{Q_H - Q_K}{Q_H} = 1 - \frac{Q_K}{Q_H} = 1 - \frac{T_K}{T_H} \quad (3.55)$$

(der Index C steht für Carnot). Der Traum eines jeden Ingenieurs ist es, eine perfekte Maschine, die einen Wirkungsgrad von $\eta = 1$ besitzt, herzustellen. Ein Ozeandampfer könnte somit dem Meer Energie entziehen und seine Schiffsschrauben ohne zusätzlichen Treibstoff antreiben; ein Auto würde der umgebenden Luft Wärme entziehen und diese zum Fahren verwenden. Allerdings sehen Sie am Carnotschen Wirkungsgrad, dass $\eta = 1$ nur für $T_K = 0$ oder $T_H \rightarrow \infty$ erfüllt werden kann. Wir werden weiter unten sehen, dass der Carnotsche Wirkungsgrad der maximal erreichbare ist, und infolgedessen ist die perfekte Maschine nicht möglich.

3.3.4 Entropie im Alltag: Kühlschränke

Als einen Kühlschrank oder allgemeiner als eine Kältemaschine verstehen wir ein Gerät, das mechanische Arbeit verwendet, um Wärme aus einem kalten Reservoir in ein warmes zu transferieren. Bei einer idealen Kältemaschine sind alle thermodynamischen Prozesse reversibel, und es gibt keinen Energieverlust. Der Wunsch ist natürlich, dem kalten Reservoir möglichst viel Wärme zu entziehen und dabei möglichst wenig mechanische Arbeit zu verrichten. Man definiert die

Abbildung 3.16: Carnot-Prozess im p - V -Diagramm.**Leistungsziffer.**

$$\epsilon = \frac{\text{was wir wollen}}{\text{wofür wir bezahlen}} = \frac{Q_K}{\Delta W}. \quad (3.56)$$

Abbildung 3.17 zeigt Ihnen die Funktionsweise der Kältemaschine. Sie sehen, dass die Kältemaschine die Umkehrung der weiter oben besprochenen Maschine ist. Für eine Carnot-Kältemaschine finden wir (Umkehrung der Carnot-Maschine):

$$\epsilon_C = \frac{Q_K}{Q_H - Q_K} = \frac{T_K}{T_H - T_K}. \quad (3.57)$$

Wir halten fest, dass eine perfekte Kältemaschine mit $\epsilon = \infty$ nicht existiert.

3.3.5 Wirkungsgrad realer Maschinen

Zum Abschluss nehmen wir an, dass eine Maschine X existiere, deren Wirkungsgrad größer als der der Carnot-Maschine ist, es gelte also

$$\eta_X > \eta_C.$$

Diese Maschine koppeln wir, wie in Abb. 3.18 gezeigt, mit einer Carnot-Kältemaschine: die erzeugte mechanische Arbeit der Maschine X wird direkt von der Carnotschen Kältemaschine benutzt, um Wärme aus dem kalten Reservoir in das wärmere zu pumpen. Diese Maschine als Ganzes (also Maschine X und Carnotsche Kältemaschine) nimmt keine mechanische Energie aus der Umgebung auf. Jetzt haben wir

$$\eta_X > \eta_C \Leftrightarrow \frac{W}{Q'_H} > \frac{W}{Q_H} \Leftrightarrow Q_H > Q'_H.$$

Weiter gilt:

$$W = Q_H - Q_K = Q'_H - Q'_K \Leftrightarrow Q_H - Q'_H = Q_K - Q'_K = Q > 0.$$

Dies bedeutet aber, dass wir eine Maschine gefunden haben (Kopplung aus Maschine X und Carnotscher Kältemaschine), die ohne Zufuhr mechanischer Arbeit aus der Umgebung Wärme aus einem kalten Reservoir in ein warmes Reservoir transportiert. Dies aber wäre ein perfekter Kühlschrank, der nicht existiert. Infolgedessen kann es keine Maschine geben, deren Wirkungsgrad größer ist als der der Carnot-Maschine.

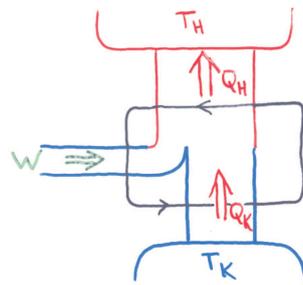


Abbildung 3.17: Prinzip einer Kältemaschine.

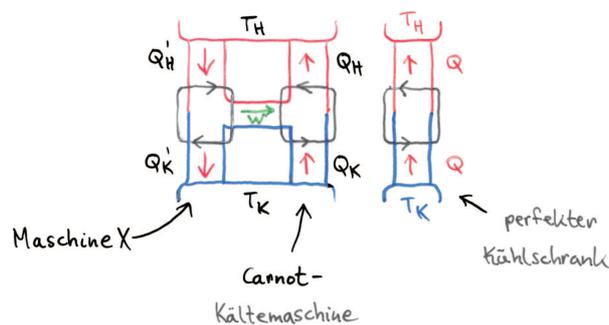


Abbildung 3.18: Zum Beweis, dass es keine Maschine gibt, deren Wirkungsgrad größer als der der Carnot-Maschine ist.

3.3.6 Schlussbemerkung zur Entropie

Die Entropie kann auch statistisch gedeutet werden. Dies werden wir hier nicht tun. Grob formuliert ist das Ergebnis der statistischen Deutung der Entropie, dass Zustände angenommen werden, deren Eintreten mit einer größeren Wahrscheinlichkeit verknüpft ist. Denken Sie zurück an die freie Expansion: es ist viel wahrscheinlicher, dass sich das Gas gleichmäßig in beiden Kammern verteilt, als dass es sich von alleine wieder in die getrennten Kammern begibt. Oder nehmen Sie ein aufgeräumtes Zimmer: nach einer bestimmten Zeit ist es wahrscheinlicher, das Zimmer in einem unordentlichen als in einem ordentlichen Zustand anzutreffen. Die Entropie vergrößert sich eben in Richtung steigender Unordnung.