

Die uns heute fast selbstverständlich erscheinende Erkenntnis, dass Wärmeenergie eine Form mechanisch erklärbarer Energie darstellt und dass mechanische Energie in Wärmeenergie umgewandelt werden kann, ist erst etwa 170 Jahre alt. Der Arzt *Julius Robert Mayer* (1814–1878) formulierte 1842 seine Vorstellungen über die Energieerhaltung bei der Umwandlung von mechanischer in Wärmeenergie, und er konnte auch bereits einen Wert für das mechanische Wärmeäquivalent (Abschn. 10.1.5) angeben.

Erst die Entwicklung der kinetischen Gastheorie (siehe Abschn. 7.3) brachte dann die mikroskopische Deutung der Wärmeenergie eines Körpers als gesamte Energie (kinetische plus potentielle) seiner Moleküle. Wie im Abschn. 7.3 erläutert wurde, kann als Maß für die mittlere kinetische Energie freier Gasatome der Masse  $m$  mit drei Freiheitsgraden der Bewegung die Größe

$$T = \frac{1}{k} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{m}{2} \cdot \overline{v^2} \quad (10.1)$$

verwendet werden, welche **absolute Temperatur** heißt. Durch diese Definition der Temperatur lassen sich alle makroskopischen Beobachtungen und die daraus gewonnenen Gesetzmäßigkeiten (Boyle-Mariottesches Gesetz, allgemeine Gasgleichung etc.) durch mikroskopische Modelle, d. h. durch den Aufbau der Materie aus Atomen und Molekülen erklären.

In diesem Kapitel wollen wir uns etwas näher befassen mit der Messung von Temperaturen, der Definition von Temperaturskalen, mit experimentellen Befunden über Phänomene, die von der Temperatur abhängen (Wärmeausdehnung, Phasenumwandlungen), mit Energietransport und Energieumwandlung sowie den daraus gewonnenen Erkenntnissen über allgemeine Gesetzmäßigkeiten, die zur Formulierung von „Hauptsätzen der Thermodynamik“ geführt haben. Dabei sollen die makroskopischen Phänomene, soweit wie möglich, auf ihre molekularen Ursachen zurückgeführt und „erklärt“ werden. Zum Schluss wird noch ein kurzer Exkurs in das interessante Gebiet der Thermodynamik realer Gase und Flüssigkeiten gegeben, die zur Erklärung vieler in der Natur beobachtbaren Phänomene dienen kann.

## 10.1 Temperatur und Wärmeenergie

Die in der kinetischen Gastheorie gegebene Definition (10.1) der absoluten Temperatur ist in den meisten Fällen wenig hilfreich für die praktische Durchführung von Temperaturmessungen. Hierzu muss man Messverfahren benutzen, die einfach handhabbar, zuverlässig und auch genau genug sind.

Qualitative Temperaturangaben werden uns bereits durch unser Wärmeempfinden übermittelt. Unsere Haut besitzt Sensoren, die uns anzeigen, ob ein Körper „warm“ oder „kalt“ ist. Diese Anzeige ist jedoch nicht sehr genau und hängt außerdem von der Vorgeschichte des Messvorganges ab, wie uns folgendes einfache Experiment demonstriert:

Nebeneinander stehen drei Gefäße mit (1) heißem, (2) lauwarmem und (3) kaltem Wasser. Fasst man zuerst in (3) und dann in (2), so scheint (2) warm zu sein. Fasst man jedoch zuerst in (1) und dann in (2), so empfindet man (2) als kalt, obwohl sich an dem objektiven Zustand von (2) nichts geändert hat.

Dies zeigt, dass die menschlichen Sinnesorgane ohne weitere Hilfsmittel für quantitative Messungen nicht geeignet sind. Um Temperaturen und Wärmeenergien zu messen, müssen deshalb Messinstrumente und Messverfahren entwickelt werden, die in der Praxis genügend leicht realisierbar sind und die genügend genaue und reproduzierbare Ergebnisse liefern.

### 10.1.1 Temperaturmessung, Thermometer und Temperaturskala

Zur Messung von Temperaturen kann man im Prinzip alle physikalischen Größen verwenden, die sich mit der Temperatur ändern. Dies sind z. B.

- Die geometrischen Abmessungen von Körpern. Bei steigenden Temperaturen dehnen sich die meisten Körper aus, d. h. Metalldrähte werden länger, Flüssigkeits- oder Gasvolumina werden (bei konstantem Druck) größer.
- Der elektrische Widerstand eines Körpers ändert sich mit der Temperatur: Für Metalle wird er mit steigender Temperatur größer, für Halbleiter kleiner (siehe Bd. 2, Kap. 2 und Bd. 3, Kap. 10).
- Die elektrische *Kontaktspannung* zwischen zwei verschiedenen Metallen, die sich berühren, ändert sich mit der Temperatur des Kontaktes (Thermospannung, siehe Bd. 2, Abschn. 2.9).
- Die Strahlungsleistung, die ein heißer Körper emittiert, steigt stark mit der Temperatur an und kann zur Messung hoher Temperaturen verwendet werden (Strahlungspyrometer, siehe Bd. 2, Kap. 12).

Geräte zur Temperaturmessung heißen **Thermometer** (Tab. 10.1). In der täglichen Praxis benutzt man überwiegend die Volumenänderung von Flüssigkeiten (Flüssigkeitsthermometer, Abb. 10.1a) oder die Änderung der Kontaktspannung zwischen zwei verschiedenen Metallen (Thermoelemente, Abb. 10.1b).

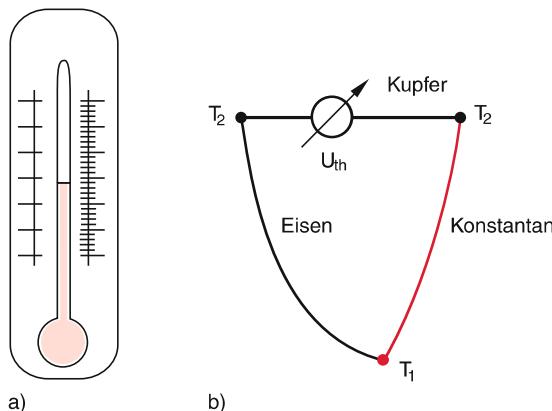
Zur quantitativen Angabe einer Temperatur muss man Zahlenwerte für bestimmte Temperaturen festlegen, die bei leicht einzustellenden äußeren Bedingungen gut reproduzierbar sind (Temperaturfixpunkte). Außerdem muss eine Temperaturskala definiert werden. Dies ist historisch auf verschiedene Weise erfolgt:

#### 10.1.1.1 Die Celsiusskala

Der Astronom *Anders Celsius* (1701–1744) schlug 1742 vor, die Temperatur mit Hilfe der Ausdehnung einer Quecksilbersäule zu messen (Hg-Thermometer), wobei zwei Fixpunkte definiert

**Tabelle 10.1** Die gebräuchlichsten Thermometer

Thermometertyp	Temperaturbereich /°C	Messprinzip	Fehlergrenzen
<i>Flüssigkeitsthermometer:</i>			
Quecksilber	– 38 bis + 800	Thermische Ausdehnung der Flüssigkeit in einer Glas-Kapillare	je nach Skaleneinteilung 0,1–1 °C
Alkohol	–110 bis + 210		
Pentangemisch	–200 bis ≈ + 30		
<i>Festkörperthermometer:</i>			
Metallstab	–150 bis +1000 vom Metall abhängig	Thermische Ausdehnung von Metallen	1–2 % des Skalenbereiches
Bimetall	–150 bis +500	Längendifferenz	von Metallen abhängig
<i>Widerstandsthermometer:</i>			
Metalldraht	–250 bis +1000	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes	0,1–1 °C
Halbleiter	–273 bis + 400		
<i>Thermoelement:</i>			
Fe-CuNi (Eisen-Konstantan)	–200 bis + 760	Temperaturabhängigkeit der Thermospannung	0,1–1 °C
Ni-CrNi	–270 bis +1000		
Ni-CrNi	–200 bis +1370		
Pt-PtRh	– 50 bis +1700		
W-WMo	–200 bis +3000		
Pyrometer	+800 bis +3000	Wärmestrahlung	2–10 °C

**Abbildung 10.1** a Flüssigkeitsthermometer; b Thermoelement

wurden: Der Schmelzpunkt von Eis ( $T_C = 0^\circ\text{C}$ ) und der Siedepunkt von Wasser bei Normaldruck  $p = 1 \text{ atm} = 1013,25 \text{ hPa}$  ( $T_C = 100^\circ\text{C}$ ). Der dazwischen liegende Bereich wird durch 100 gleich große Skalenteile eingeteilt, wobei jedem Skalenteil eine Temperaturdifferenz von  $1^\circ\text{C}$  entspricht.

**Man beachte:** Heute wird statt des Schmelzpunktes von Eis der Tripelpunkt von Wasser bei  $T_C = 0,01^\circ\text{C}$  als Fixpunkt  $T_{\text{Tr}}$  verwendet. Dabei ist  $T_{\text{Tr}}$  die Temperatur, bei der die feste, flüssige und gasförmige Phase des Wassers miteinander im Gleichgewicht sind (siehe Abschn. 10.4). Der obere Fixpunkt fällt weg, weil die Celsius-Skala durch

die Kelvin-Skala definiert wird als  $T/\text{°C} = T/\text{K} - 273,15$  (siehe Abschn. 10.1.4).

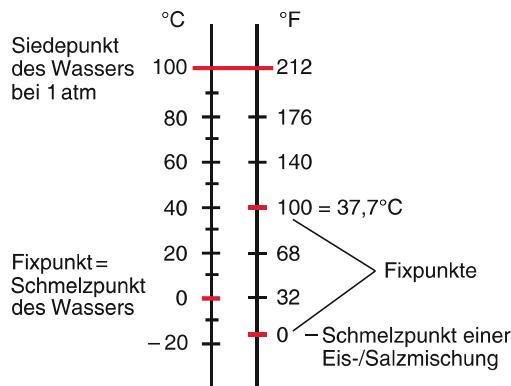
### 10.1.1.2 Die Fahrenheitskala

Bei dieser auch heute noch in den USA verwendeten Temperaturskala (nach *Daniel Gabriel Fahrenheit*, 1686–1736) wird der Bereich zwischen  $T_F = 0^\circ\text{F}$  (Schmelzpunkt einer definierten Eis–Wasser–Ammoniumchlorid–Kältemischung bei  $T_C = -17,8^\circ\text{C}$ ) und der normalen Körpertemperatur  $T_F = 100^\circ\text{F}$  ( $T_C = 37,7^\circ\text{C}$ ) in 100 Skalenteile eingeteilt, sodass  $0^\circ\text{C} = 32^\circ\text{F}$  und  $100^\circ\text{C} = 212^\circ\text{F}$  entspricht. Die Umrechnung zwischen beiden Skalen (Abb. 10.2) erfolgt gemäß:

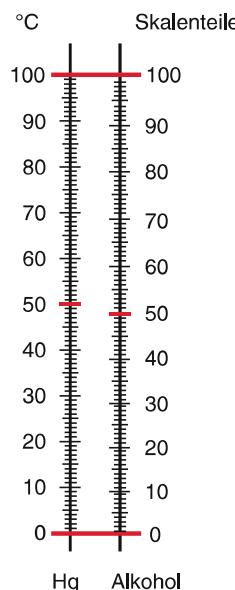
$$T_C/\text{°C} = \frac{5}{9}(T_F/\text{°F} - 32) \\ T_F/\text{°F} = \frac{9}{5}T_C/\text{°C} + 32. \quad (10.2)$$

Die Temperaturskala von Flüssigkeitsthermometern hängt von der Wahl der Flüssigkeit und von der verwendeten Glasart der Thermometerhülle ab (da sich das Glas ja auch ausdehnt!). Die thermische Ausdehnung (siehe nächster Abschnitt) ist im Allgemeinen nicht über den gesamten Temperaturbereich konstant und braucht auch nicht linear zu sein. Für Quecksilber ist die Abweichung von der Linearität gering. Der Vergleich mit einem Alkoholthermometer zeigt dann, dass dessen Skaleneinteilung unterschiedlich ist und nicht mehr äquidistant (Abb. 10.3).

Mit zunehmender Messgenauigkeit müssen daher genauere Thermometer mit einer gleichmäßigeren Temperaturskala gesucht werden. Hier bieten sich die Volumenausdehnung von



**Abbildung 10.2** Vergleich zwischen Celsius- und Fahrenheit-Skala. Für die Kelvin-Skala gibt es nur 1 Fixpunkt (Tripelpunkt des Wassers bei  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



**Abbildung 10.3** Demonstration der ungleichmäßigen Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Vergleich zwischen Quecksilber- und Alkoholthermometer

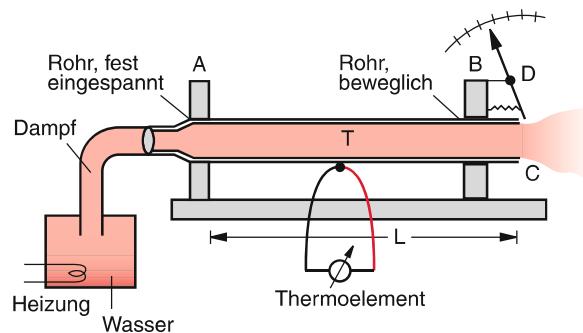
Gasen bei konstantem Druck bzw. die Druckänderung bei konstantem Volumen an, die im Gasthermometer ausgenutzt wird (siehe Abschn. 10.1.3) und die zur Definition einer absoluten Temperaturskala, der **Kelvin**-Skala, benutzt werden können (Abschn. 10.1.4).

### 10.1.2 Thermische Ausdehnung fester und flüssiger Körper

Die Länge eines Stabes ändert sich mit der Temperatur  $T_C$  (wir wollen Temperaturen in der Celsiusskala mit  $T_C$  bezeichnen, um sie von der Kelvinskala ( $T$ ) zu unterscheiden). Experimentell findet man, dass die relative Längenänderung in einem beschränkten Temperaturbereich in erster Näherung proportional

**Tabelle 10.2** Wärmeausdehnung fester und flüssiger Stoffe bei  $T = 293\text{ K} \hat{=} T_C = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Feste Stoffe	Linearer Ausdehnungskoeffizient $\alpha/(10^{-6}\text{ K}^{-1})$	Flüssige Stoffe	Räumlicher Ausdehnungskoeffizient $\gamma/(10^{-4}\text{ K}^{-1})$
Aluminium	23,8	Wasser	2,07
Eisen	12	Äthylalkohol	11
V2A-Stahl	16	Azeton	14,3
Kupfer	16,8	Benzol	10,6
Natrium	71	Quecksilber	1,8
Wolfram	4,3	Glyzerin	5,0
Invar	1,5	n-Pentan	15
Cerodur	<0,1	Wasser	
Hartgummi	75–100	$T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$	-0,7
		$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	+2,07



**Abbildung 10.4** Demonstrationsversuch zur thermischen Ausdehnung von Metallrohren

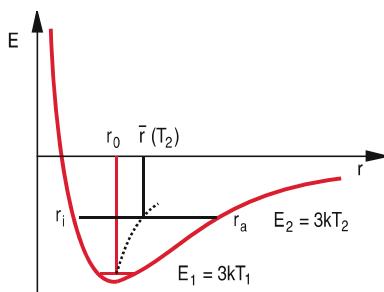
zur Temperaturänderung ist, d. h. es gilt:

$$L(T_C) = L(0)(1 + \alpha \cdot T_C). \quad (10.3)$$

Dabei gibt der *lineare Ausdehnungskoeffizient*

$$\alpha = \frac{L(T_C) - L(0)}{L(0) \cdot T_C} = \frac{\Delta L}{L \cdot T_C} \quad (10.4)$$

die relative Längenänderung pro Grad Temperaturänderung an. In Tab. 10.2 sind für einige Stoffe die thermischen Ausdehnungskoeffizienten zusammengestellt (Temperaturänderungen werden im Allgemeinen in Kelvin angegeben, siehe Abschn. 10.1.4). Man sieht, dass für die meisten Stoffe  $\alpha$  positiv ist, d. h. fast alle Stoffe dehnen sich mit steigender Temperatur aus. Man kann die thermischen Ausdehnungskoeffizienten fester Stoffe messen mit der in Abb. 10.4 gezeigten Apparatur. Ein Rohr ist an einer Seite im Punkt A fest eingeklemmt, kann aber in seiner zweiten Halterung B frei gleiten. Dieses freie Ende ist im Punkte C mit einem Zeiger verbunden, der um den Punkt D



**Abbildung 10.5** Atomares Modell der thermischen Ausdehnung infolge des anharmonischen Wechselwirkungspotentials

drehbar gelagert ist und der bei Zimmertemperatur  $T = 20^\circ\text{C}$  auf Null eingestellt wird. Die Rohrlänge vom Einspannpunkt A bis zum Punkt C sei  $L$ . Schickt man jetzt Wasser bekannter Temperatur  $T$  hindurch, so dehnt das Rohr sich auf die Länge  $L(T)$  aus, was durch den Zeiger auf der Skala angezeigt wird. Bei vorheriger Eichung lässt sich die Längenänderung  $\Delta L(T)$  bestimmen. Bei metallischen Rohren kann die Heizung auch durch einen elektrischen Strom erfolgen, der durch das Rohr geschickt wird, wobei die Rohrttemperatur durch ein geeichtetes Thermometer gemessen werden kann.

Die Wärmeausdehnung kommt durch das unsymmetrische Wechselwirkungspotential zwischen den Atomen des Festkörpers zustande. Die Atome eines Festkörpers sind nicht bei einem Abstand  $r_0$  zu den nächsten Nachbaratomen in Ruhe sondern schwingen um ihre Ruhelagen  $r_0$ , die dem Minimum des Potentials in Abb. 10.5 entsprechen (siehe Bd. 3). Führt man dem Festkörper Wärmeenergie zu, so nehmen die Atome diese Energie als Schwingungsenergie auf, d. h. ihre kinetische und potentielle Energie steigt. Ihre Gesamtenergie  $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$  ist dabei unabhängig von  $r$ , aber abhängig von der Temperatur  $T$ , da für die eindimensionale Schwingung  $E = 2 \cdot \frac{1}{2}kT$ , für die dreidimensionale  $E = 2 \cdot \frac{3}{2}kT = 3kT$  gilt (siehe Abschn. 11.6). Im Potentialdiagramm der Abb. 10.5 bedeutet dies, dass die Schwingung auf einer höheren Geraden  $E = 3kT$  abläuft und deshalb die Schwingungsamplitude zwischen den Umkehrpunkten  $r_i$  und  $r_a$  größer wird. Da das Potential außen flacher

**Tabelle 10.3** Abhängigkeit des mittleren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha/10^{-6}\text{ K}^{-1}$  von der Temperatur (in K)

$T/\text{K}$	Al	Cu	Fe	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
50	3,5	3,8	1,3	0,0	-0,86
100	12,0	10,5	5,7	0,2	-0,80
150	17,1	13,6	8,4	1,0	-0,45
200	20,2	15,2	10,1	2,8	-0,1
250	22,4	16,1	11,1	4,0	+0,2
300	23,8	16,8	12,0	5,0	+0,4
350	24,1	17,3	12,6	6,0	+0,5
400	24,9	17,6	13,2	6,4	+0,55
500	26,5	18,3	14,3	7,2	+0,58

verläuft als innen, wird der Mittelwert  $\bar{r}$  des atomaren Abstandes mit zunehmender Schwingungsenergie größer.

Genauere Messungen zeigen, dass der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  in (10.3) nicht exakt konstant ist, sondern schwach von der Temperatur abhängt, d. h., die Ausdehnung ist nicht streng linear mit der Temperatur. Man findet:  $\alpha(T_C) = \alpha(0^\circ\text{C}) + \beta T_C = \alpha_0 + \beta T_C$ , sodass man statt (10.3) genauer schreiben muss:

$$L(T_C) = L_0 \left( 1 + \alpha_0 T_C + \beta T_C^2 \right), \quad (10.5)$$

wobei jedoch im Temperaturbereich  $\Delta T$  zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$  gilt:  $\beta T_C \ll \alpha_0$ . Für nicht zu große Temperaturintervalle  $\Delta T$  kann man  $L(T_C)$  durch eine Gerade annähern, deren Steigung  $\overline{\alpha} = \alpha_0 + \beta T_C$  jedoch von der Temperatur  $T_C$  abhängt (vgl. Tab. 10.3).

### Beispiel

Bei Zimmertemperatur gilt für Aluminium  $\alpha(T_C = 0) = 23,8 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ;  $\beta = 1,8 \cdot 10^{-8}/(^\circ\text{C})^2$ . Der relative Anteil der nichtlinearen Ausdehnung ist also  $\beta \cdot T_C/\alpha = 7,5 \cdot 10^{-4}$ , d. h. über einen Temperaturbereich von  $\Delta T_C = 100^\circ\text{C}$  ändert sich der lineare Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  um 7,5 %. ■

Bei bestimmten Legierungen ist der Ausdehnungskoeffizient besonders klein. Beispiele sind Invar (64 % Eisen, 36 % Nickel) und die Glaskeramik Cerodur (siehe Tab. 10.2 und 10.3) [10.1].

Da sich alle Längsdimensionen fester Körper mit der Temperatur ändern, muss sich auch das Volumen  $V$  ändern. Für homogene und isotrope Körper gilt:

$$\begin{aligned} V(T_C) &= V_0(1 + \alpha T_C)^3 \\ &\approx V_0(1 + 3\alpha T_C) \quad \text{für } \alpha T_C \ll 1 \\ &= V_0(1 + \gamma T_C) \quad \text{mit } \gamma = 3\alpha, \end{aligned} \quad (10.6)$$

wobei  $V_0$  das Volumen für  $T_C = 0^\circ\text{C}$  ist.

Für nichtisotrope Körper kann die Ausdehnung in den drei Raumrichtungen verschieden groß sein, und man muss statt (10.6) die Gleichung

$$\begin{aligned} V(T_C) &= V_0(1 + \alpha_1 T_C) \cdot (1 + \alpha_2 T_C) \cdot (1 + \alpha_3 T_C) \\ &\approx V_0[1 + (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)T_C] \\ &= V_0(1 + 3\overline{\alpha} T_C) \quad \text{mit } \overline{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \end{aligned}$$

verwenden.

Die unterschiedliche thermische Ausdehnung verschiedener Metalle kann zum Bau von Bimetallthermometern ausgenutzt werden (Abb. 10.6). Werden zwei Metallstreifen aus verschiedenen Materialien miteinander verbunden (z. B. durch Verlöten oder Verschweißen), so wird sich der Doppelstreifen bei einer Temperaturänderung verbiegen. Durch eine geeignete Zeigerranordnung (Abb. 10.6b) lässt sich die zu  $\Delta T$  proportionale Verbiegung auf einer geeichten Skala anzeigen.

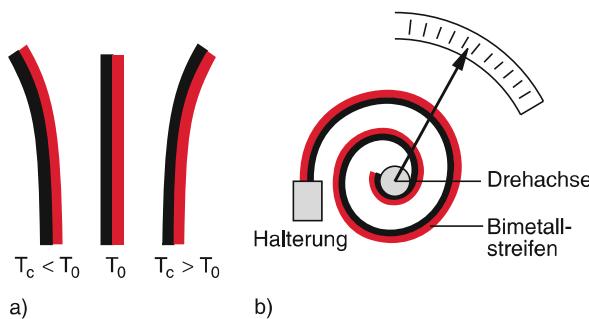
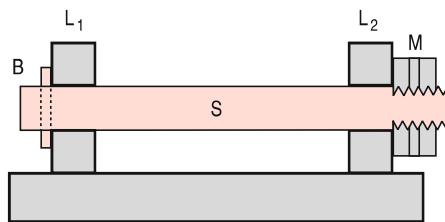


Abbildung 10.6 Bimetallthermometer: a Prinzip, b technische Ausführung

Abbildung 10.7 Bolzensprenger: Schauversuch zur Demonstration der großen bei thermischer Ausdehnung auftretenden Kräfte (B Bolzen, S heißer Stab, L<sub>1,2</sub> Lagerhalterungen, M Mutter)

Wenn man die thermische Ausdehnung durch Anwendung von äußerem Druck bzw. die thermische Kontraktion beim Abkühlen durch mechanische Zugspannung verhindern will, so muss man sehr große Kräfte aufwenden, wie das Demonstrationsexperiment mit dem Bolzensprenger in Abb. 10.7 eindrucksvoll zeigt: Ein Stab  $S$  aus Schmiedeeisen wird zwischen zwei stabilen Lagerhalterungen  $L_1$  und  $L_2$  eingespannt, wobei auf einer Seite ein Bolzen  $B$  mit etwa 5 mm Durchmesser zur Befestigung dient, auf der anderen Seite ein stabiles Gewinde mit Mutter  $M$ . Nun wird der Stab mit einem Brenner auf Rotglut erhitzt und die Mutter im heißen Zustand fest angezogen. Beim Abkühlen zieht sich der Stab zusammen und zerreißt dabei den Bolzen  $B$ .

Quantitativ kann man sich die notwendigen Kräfte zur Komensation der thermischen Ausdehnung folgendermaßen überlegen: Die bei einer Abkühlung  $\Delta T$  für einen Stab mit der Länge  $L$  und mit dem quadratischen Querschnitt  $A \ll L^2$  aus einem Material mit dem Elastizitätsmodul  $E$  auftretende Kraft  $F$  lässt sich aus (6.2) und (10.4) sofort bestimmen zu

$$F = E \cdot A \cdot \alpha \cdot \Delta T . \quad (10.7)$$

Will man die thermische Längenausdehnung durch Anwendung von äußerem Druck verhindern, so folgt aus (6.7) und (10.7) für den dazu notwendigen Druck  $p$ :

$$p = \frac{\alpha \cdot E}{1 - 2\mu} \cdot \Delta T , \quad (10.8)$$

wobei  $\mu$  die Querkontraktionszahl ist.

### Beispiele

1. Auf einen Stab aus Stahl ( $E = 120 \text{ GN/m}^2$ ,  $\alpha = 16 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ) mit dem Querschnitt  $A = 100 \text{ cm}^2$  muss bei einer Temperaturänderung von  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Kraft  $F = 5,76 \cdot 10^5 \text{ N}$  wirken, damit er sich nicht ausdehnt.
2. Eine Eisenbahnschiene aus Stahl mit  $L = 20 \text{ m}$  und einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha = 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  würde sich bei einer Temperaturänderung von  $\Delta T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  um  $\Delta L = \alpha \cdot L \cdot \Delta T = 1,3 \text{ cm}$  ausdehnen. Sind die Schienen bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  ohne Abstand miteinander verschweißt und an den Schweißnähten fest gehalten, so würde sich jede Schiene ohne zusätzliche Halterung zwischen den Schweißstellen bei einer Temperaturerhöhung so verbiegen, dass die Länge zwischen den Haltepunkten um  $\Delta L(\Delta T)$  zunimmt. Dies ergäbe bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  eine maximale Verbiegung von etwa 30 cm. Diese Verbiegung muss durch Halterungen im Abstand von 1 m verhindert werden. Die Kraft auf die Schweißflächen wird dann bei Verhinderung der Durchbiegung bei einem Querschnitt  $A = 0,02 \text{ m}^2$  ( $d = 10 \text{ cm}$ ,  $b = 20 \text{ cm}$ ) gemäß (10.7) (siehe auch Aufg. 10.2)

$$F = 1,5 \cdot 10^6 \text{ N} .$$

Kühlt sich die Schiene auf  $T = -20 \text{ }^\circ\text{C}$  ab, so wirkt auf die Schweißstellen gemäß (10.7) eine Zugkraft gleicher Größe. Dies entspricht einer Zugspannung von  $8 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$ , was noch genügend weit unter der Zerreißspannung von  $7 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$  liegt. ■

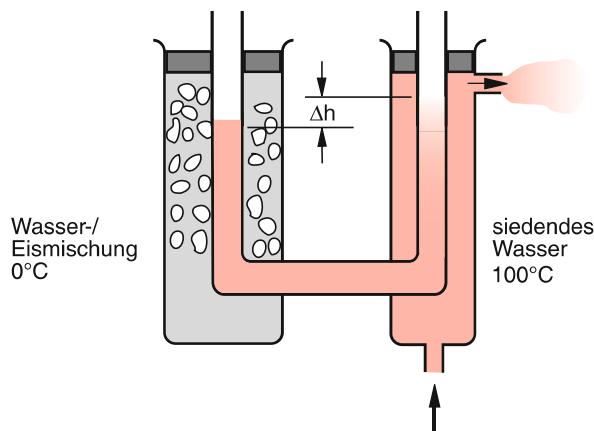
Bei der thermischen Ausdehnung von Flüssigkeiten lässt sich sinnvollerweise nur die Volumenausdehnung angeben. Für ihre Messung muss man beachten, dass sich die Flüssigkeit in einem Gefäß befindet, das sich ebenfalls ausdehnt. Man kann z. B. eine von *Dulong* und *Petit* angegebene Anordnung benutzen, die in Abb. 10.8 dargestellt ist: Die Flüssigkeit befindet sich in einem U-Rohr, dessen eine Seite durch einen Mantel aus schmelzendem Eis auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten wird, während die andere Seite durch umströmenden Wasserdampf auf  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt wird. Natürlich darf hierbei die zu untersuchende Flüssigkeit noch nicht sieden, genauso wie sie im anderen Schenkel noch nicht gefrieren darf. Da für die Flüssigkeit die Masse  $M = \varrho \cdot V$  konstant, d. h. unabhängig von der Temperatur ist, wird die Dichte

$$\varrho(T_C) = \frac{\varrho_0}{1 + \gamma T_C}$$

wegen der Volumenausdehnung im warmen Teil kleiner als im kalten Teil.

Durch Umformen erhält man:

$$\gamma = \frac{1}{T_C} \left( \frac{\varrho_0}{\varrho(T_C)} - 1 \right) = \frac{1}{T_C} \cdot \frac{\Delta \varrho}{\varrho(T_C)} ,$$



**Abbildung 10.8** Anordnung von Dulong-Petit zur Messung der thermischen Ausdehnung von Flüssigkeiten

und aus der Gleichgewichtsbedingung

$$\varrho_0 h_0 g = \varrho(T_C) h(T_C) g$$

folgt:

$$\varrho_0 / \varrho = h / h_0 ,$$

sodass sich  $\gamma$  ausdrücken lässt durch:

$$\gamma = \frac{1}{T_C} \cdot \frac{\Delta h}{h_0} . \quad (10.9)$$

Tabelle 10.2 gibt für einige Flüssigkeiten ihre Ausdehnungskoeffizienten an. Man beachte, dass sie wesentlich größer sind als die Volumenausdehnungskoeffizienten  $3\alpha$  der festen Körper. Das legitimiert also die obige Vernachlässigung der Querschnittsänderung.

### 10.1.3 Thermische Ausdehnung von Gasen, Gasthermometer

Man stellt experimentell fest, dass sich das Volumen idealer Gas (siehe Abschn. 7.3) bei konstantem Druck proportional zur Temperatur vergrößert. Es gilt:

$$V(T_C) = V_0(1 + \gamma_V \cdot T_C) , \quad (10.10)$$

wobei die Temperatur in °C gemessen wird und  $V_0 = V(T_C = 0)$  ist. Der Ausdehnungskoeffizient

$$\gamma_V = \frac{V(T_C) - V_0}{V_0 \cdot T_C} \quad (10.11)$$

gibt die relative Volumenänderung  $\Delta V/V_0$  pro 1 °C an. Man findet experimentell die in Tab. 10.4 aufgeführten Werte. Für

## 10.1 Temperatur und Wärmeenergie

**Tabelle 10.4** Ausdehnungskoeffizienten einiger Gase

Gas	$\gamma/(10^{-3}/\text{K})$
ideales Gas	3,661
He	3,660
Ar	3,671
O <sub>2</sub>	3,674
CO <sub>2</sub>	3,726

Helium, das einem idealen Gas am nächsten kommt, gilt:

$$\gamma_V = \frac{1}{273,15} \text{ °C}^{-1} = 3,661 \cdot 10^{-3} \text{ °C}^{-1} .$$

Analog dazu ergeben genaue Experimente, dass bei konstantem Volumen  $V_0$  für den Gasdruck gilt:

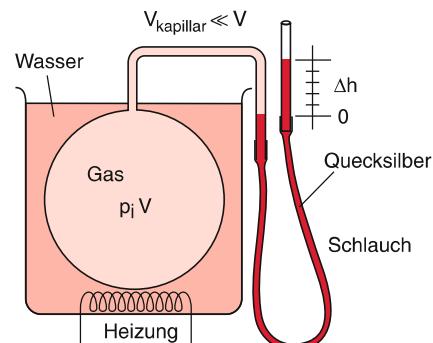
$$p = p_0(1 + \gamma_p \cdot T_C) \quad \text{mit } \gamma_p = \gamma_V = \gamma = \frac{1}{273,15} \text{ °C}^{-1} . \quad (10.12)$$

Dies ist das **Gay-Lussac-Gesetz**.

Im Gasthermometer (Abb. 10.9) wird diese Druckerhöhung bei konstantem Volumen zur Temperaturmessung ausgenutzt. Dazu wird das Volumen  $V$  durch ein mit Quecksilber gefülltes U-Rohr abgeschlossen. Der Hg-Spiegel auf der linken Seite des U-Rohres wird durch Heben oder Senken des Vorratsgefäßes (rechter Schenkel) immer konstant gehalten, wenn der Druck  $p$  im Volumen  $V$  sich ändert. Dieser Druck  $p$  wird durch die Differenz  $\Delta h$  der beiden Flüssigkeitsspiegel angezeigt. Die Celsius temperatur

$$T_C = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{p - p_0}{p_0} = 273,15 \frac{\Delta h}{p_0} \text{ °C} \quad (10.13)$$

wird beim Gasthermometer also durch eine Druckmessung bestimmt. Bei der Temperatur  $T_C = 0^\circ\text{C}$ , bei der die Gaskugel in schmelzendes Eiswasser getaucht ist, wird die Höhendifferenz der Flüssigkeitsspiegel auf  $\Delta h = 0$  eingestellt. Dann herrscht in  $V$  der Druck  $p_0$ .



**Abbildung 10.9** Gasthermometer

### 10.1.4 Absolute Temperaturskala

Wir wollen jetzt den Zusammenhang aufzeigen zwischen der Celsiusskala in °C und der absoluten Temperaturskala, die auch oft nach *Lord Kelvin* als Kelvinskala in K oder als thermodynamische Temperaturskala bezeichnet wird. Im Abschn. 7.3 wurde die absolute Temperatur  $T$  in der allgemeinen Gasgleichung

$$p \cdot V = N \cdot k \cdot T \quad (10.14a)$$

zwischen Druck  $p$ , Teilchenzahl  $N$  im Volumen  $V$  und Temperatur  $T$  mit Hilfe der kinetischen Gastheorie über (10.1) eingeführt. Die Gasgleichung (10.14a) sagt aus, dass bei konstantem Druck und konstanter Temperatur das Volumen  $V$  einen bestimmten Wert annimmt, der für ideale Gase unabhängig von der Gasart ist.

Bei einer Temperatur  $T_0$ , die auf der Celsiusskala 0 °C entspricht, und einem Druck  $p_0 = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$  (sogenannte **Normalbedingungen**) lautet (10.14a):

$$p_0 \cdot V_0 = N \cdot k \cdot T_0. \quad (10.14b)$$

Aus (10.14a) und (10.14b) ergibt sich:

$$p = p_0 \cdot \frac{V_0}{V} \cdot \frac{T}{T_0}. \quad (10.14c)$$

Im Gasthermometer wird das Volumen konstant gehalten, d. h.  $V = V_0$ . Beim Vergleich von (10.14c) und (10.12) erhalten wir dann

$$p = p_0 \cdot \frac{T}{T_0} = p_0(1 + \gamma \cdot T_C). \quad (10.15)$$

Daraus ergibt sich die Beziehung

$$T = T_0 \cdot (1 + \gamma T_C) = T_0 + \frac{T_0}{273,15} \cdot T_C \quad (10.16)$$

zwischen absoluter Temperatur  $T$  und Celsiusskala  $T_C$ .

Um einen einfacheren Vergleich zwischen den beiden Skalen zu ermöglichen, wählt man für beide gleiche Skalengrößen, d. h., einer Temperaturänderung  $\Delta T = 1 \text{ K}$  soll auch auf der Celsiusskala  $\Delta T_C = 1 \text{ Grad}$  entsprechen. Dann ergibt sich aus (10.16) der gesuchte Zusammenhang zwischen Kelvin- und Celsiusskala:  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ , und damit:

$$\begin{aligned} T/\text{K} &= T_C/\text{°C} + 273,15, \\ T/\text{°C} &= T/\text{K} - 273,15. \end{aligned} \quad (10.17)$$

Da die absolute Temperatur gemäß (10.1) durch den Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrats definiert ist, gibt es keine negativen absoluten Temperaturen. Wie später gezeigt wird, stellt  $T = 0$  den (prinzipiell nie erreichbaren) unteren Grenzwert der Kelvinskala dar, d. h. es gilt immer  $T > 0 \text{ K}$ !

**Anmerkung.** Eine vom Arbeitsmedium unabhängige Definition der absoluten Temperatur kann mit Hilfe des Carnotschen Kreisprozesses aufgestellt werden (siehe Abschn. 10.3.5).

### 10.1.5 Wärmemenge und spezifische Wärme

Führt man einem Körper eine definierte Energie  $\Delta W$  zu, so stellt man fest, dass seine Temperatur um einen Betrag  $\Delta T$  steigt, der proportional zu  $\Delta W$  ist. Experimentell lässt sich dies z. B. mit einem elektrischen Tauchsieder vorführen, der in ein thermisch isoliertes Wassergefäß eingetaucht ist. Die zugeführte Energie ist in diesem Fall bei einer elektrischen Stromstärke  $I$  und einer Spannung  $U$  durch  $\Delta W = I \cdot U \cdot t$  gegeben (siehe Bd. 2, Kap. 2).

Der Temperaturanstieg  $\Delta T$  hängt vom erwärmten Material und von seiner Masse  $M$  ab. Man nennt die in den Körper hineingesetzte Energie, die zur Temperaturerhöhung  $\Delta T$  führt, die Änderung  $\Delta Q$  seiner **Wärmeenergie**  $Q$  (oft auch Wärmemenge genannt). Es gilt:

$$\Delta W = \Delta Q = c \cdot M \cdot \Delta T. \quad (10.18)$$

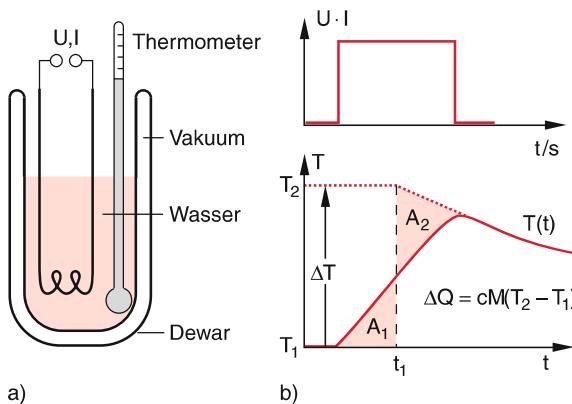
Der Proportionalitätsfaktor  $c$  heißt **spezifische Wärmekapazität**. Er gibt diejenige Wärmemenge an, die gebraucht wird, um die Temperatur einer Masse  $M = 1 \text{ kg}$  um  $\Delta T = 1 \text{ K}$  zu erhöhen. Als Wärmekapazität eines Körpers mit Masse  $M$  wird das Produkt  $C = M \cdot c$  definiert.

Früher wurde als Maßeinheit für die Wärmemenge 1 große Kalorie = 1 kcal (bzw. 1 kleine Kalorie = 1 cal =  $10^{-3} \text{ kcal}$ ) verwendet. Dies ist diejenige Wärmemenge, die gebraucht wird, um die Temperatur von 1 kg Wasser (bzw. 1 g Wasser) von 14,5 °C auf 15,5 °C zu erhöhen. Heute wird als Energieeinheit 1 J = 1 W s = 1 N m verwendet. Durch Messung der elektrischen Energie  $\Delta W_{\text{el}} = UI \Delta t$  und der gleich großen Wärmeenergie  $\Delta Q = cM\Delta T$ , die durch die entsprechende Erwärmung  $\Delta T$  bei dem Tauchsiederversuch in Abb. 10.10 gemessen werden kann, lässt sich das **elektrische Wärmeäquivalent** bestimmen zu

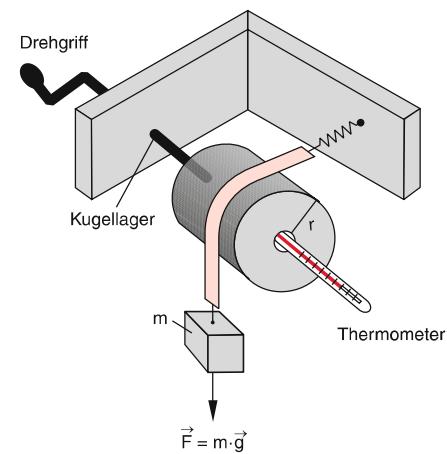
$$\text{WÄ}_{\text{el}} = \frac{\Delta Q [\text{cal}]}{\Delta W_{\text{el}} [\text{Ws}]} = 0,23885 \text{ [cal/W s]}. \quad (10.19)$$

Die Gl. (10.19) besagt: Wenn  $\Delta W_{\text{el}}$  in der Maßeinheit Ws angegeben wird und  $\Delta Q$  in cal, dann hat der Quotient  $\Delta Q / \Delta W_{\text{el}}$  den Zahlenwert 0,23885, d. h. 1 W s = 0,2389 cal bzw. 1 cal = 4,1868 W s.

Der Temperaturanstieg bei dem Experiment in Abb. 10.10 erfolgt nicht plötzlich, sondern kontinuierlich über das Zeitintervall  $\Delta t$ . Während dieser Zeit findet ein Wärmefluss zwischen dem erwärmten Wasser und seiner Umgebung statt, der die



**Abbildung 10.10** Messung des elektrischen Wärmeäquivalents mit Tauchsieder und Dewar-Gefäß. **a** Experimentelle Anordnung; **b** Zeitverlauf der zugeführten elektrischen Leistung und der gemessenen Temperatur



**Abbildung 10.11** Messung des mechanischen Wärmeäquivalents

Temperaturdifferenz  $\Delta T$  beeinflusst. Um dies zu berücksichtigen, lässt man den Temperaturanstieg in Abb. 10.10b plötzlich bei einer Zeit  $t_1$  erfolgen. Die senkrechte Gerade wird so gewählt, dass die Flächen  $A_1 = A_2$  gleich sind, sodass das Integral  $\int T dt \propto \int dQ = \Delta Q$  nicht geändert wird.

Analog dazu kann man durch mechanische Arbeit gegen eine Reibungskraft Wärme erzeugen. Dazu wird die Anordnung in Abb. 10.11 verwendet, bei der um einen mit Wasser gefüllten Hohlzylinder aus Kupfer mit Außenradius  $r$  ein Metallband gewickelt ist, an dem ein Gewicht  $G$  hängt. Wird der Zylinder während einer Zeit  $\Delta t$  mit einer solchen Frequenz  $f$  um seine Längsachse gedreht, dass die Wirkungskraft  $G$  durch die dabei auftretende Reibungskraft gerade immer in gleicher Höhe gehalten wird, so ist die dabei aufgewendete und in Reibungswärme umgesetzte Arbeit

$$\begin{aligned}\Delta W_{\text{mech}} &= m \cdot g \cdot 2\pi \cdot r \cdot N \\ &= (c_w \cdot M_w + c_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{Cu}}) \Delta T_1,\end{aligned}$$

wobei  $N = f \cdot \Delta t$  die Zahl der Umdrehungen,  $M_w$ ,  $M_{\text{Cu}}$  die Massen von Wasser bzw. Kupferzylinder und  $\Delta T_1$  die gemessene Temperaturerhöhung ist. Macht man jetzt das gleiche Experiment ohne Wasserfüllung, so erhält man eine größere Temperaturdifferenz  $\Delta T_2$ . Aus beiden Messungen ergibt sich wegen  $(c_w M_w + c_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}}) \Delta T_1 = c_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} \Delta T_2 = \Delta W$  für die in das Wasser gesteckte Wärmemenge

$$\Delta Q = c_w M_w \Delta T_1 = \left(1 - \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right) \Delta W_{\text{mech}}. \quad (10.20)$$

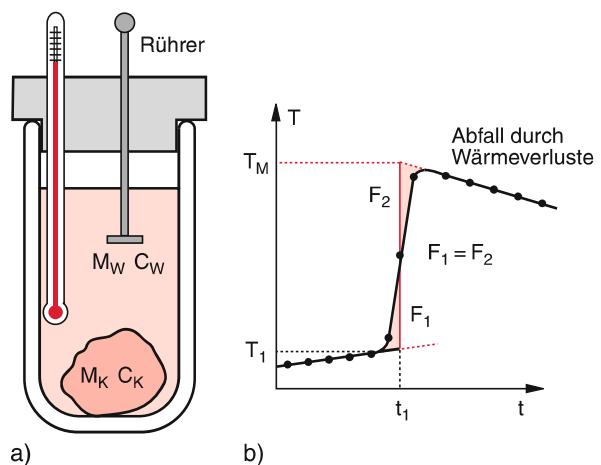
Das auf diese Weise ermittelte **mechanische Wärmeäquivalent**

$$W\ddot{A}_{\text{mech}} = \frac{\Delta Q / \text{cal}}{\Delta W_{\text{mech}} / \text{Nm}} = 4,186$$

muss natürlich denselben Zahlenwert haben wie das elektrische Wärmeäquivalent, da im hier verwendeten SI-System  $1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ W} \cdot \text{s}$  gilt.

Die spezifische Wärme  $c_K$  eines Körpers kann mit Hilfe des Mischungskalorimeters gemessen werden (Abb. 10.12). Im Inneren eines gut wärmeisolierenden *Dewar-Gefäßes* (dies ist ein doppelwandiges Glasgefäß mit verspiegelter Innenwand und evakuierter Zwischenraum, siehe Abschn. 10.2.5) befindet sich Wasser der Masse  $M_w$  der Temperatur  $T_1$ . Nun wird ein Körper mit bekannter Masse  $M_K$  und vorher bestimmter Temperatur  $T_2 > T_1$  in das Wasser gebracht und der Temperaturverlauf  $T(t)$  als Funktion der Zeit gemessen.

Da die vom eingebrachten Körper abgegebene Wärmeenergie gleich der vom System (Wasser plus Dewar-Gefäß) aufgenom-



**Abbildung 10.12** Messung der spezifischen Wärme  $c_K$  eines Körpers mit dem Mischungskalorimeter. **a** Versuchsaufbau; **b** Messung der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit ( $t_1$ : Zeitpunkt der Zugabe des Körpers,  $T_1$ : Anfangstemperatur,  $T_m$ : Mischungstemperatur)

menen Wärmeenergie ist, folgt für die unbekannte spezifische Wärme des Körpers:

$$c_K = \frac{(M_W \cdot c_W + C_D)(T_M - T_1)}{M_K(T_2 - T_M)} \quad (10.21)$$

( $T_M$  = Temperatur der „Mischung“).

Die Mischtemperatur  $T_M$  wird dabei bestimmt, indem der gemessene Temperaturverlauf in Abb. 10.12b durch die gestrichelten Geraden approximiert wird und die senkrechte rote Gerade so gewählt wird, dass die Flächen  $F_1$  und  $F_2$  gleich groß werden. Dadurch wird der Wärmeverlust während der Mischung berücksichtigt. Die Schnittpunkte der Senkrechten mit den beiden gestrichelten Geraden geben dann die Temperaturen  $T_1$  und  $T_M$ .

Die Wärmekapazität  $C_D$  des Dewar-Gefäßes kann man in einem Vorversuch bestimmen, indem man zwei Mengen Wasser ( $M_1$  bei  $T_1$  und  $M_2$  bei  $T_2$ ) mischt und  $T_M$  bestimmt [10.1].

### 10.1.6 Molvolumen und Avogadro-Konstante

Ein Mol ist gemäß der Definition in Abschn. 1.6 diejenige Menge eines Stoffes, die ebenso viele Teilchen enthält wie Atome in 12 g Kohlenstoff  $^{12}\text{C}$ , deren Masse in Gramm also gleich der Molekül- oder Atommassenzahl (= Molekül- oder Atommasse dividiert durch 1/12 der Masse des  $^{12}\text{C}$ -Isotops) ist (siehe Bd. 3, Kap. 2). Das Molvolumen  $V_M$  eines Gases ist dasjenige Volumen, das ein Mol dieses Gases enthält.

#### Beispiel

1 mol Heliumgas He sind 4 g Helium,  
1 mol Wasserstoffgas  $\text{H}_2$  sind 2 g Wasserstoff,  
1 mol Stickstoff  $\text{N}_2$  sind 28 g Stickstoff.

Die Zahl der Atome oder Moleküle pro Mol heißt **Avogadro-Konstante**  $N_A$  (oft auch **Loschmidt-Konstante** genannt). Diese Zahl ist gemäß der Definition des Mol unabhängig von der Molekül- oder Atomart! Sie kann mit verschiedenen Methoden bestimmt werden (siehe Bd. 3, Kap. 2). Die Messungen ergeben den Wert

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Die Moleküle oder Atome des Gases nehmen, unabhängig von der Gasart, bei gleichen äußeren Bedingungen immer den gleichen Raum ein (solange die Gase als ideale Gase angesehen werden können). Man findet experimentell für das Molvolumen bei Normalbedingungen:

$$V_M(p = 1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}, T = 0^\circ\text{C}) = 22,4 \text{ dm}^3.$$

$$V_M(p = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}, T = 0^\circ\text{C}) = 22,7 \text{ dm}^3.$$

Mit  $V = V_M$  und  $N(V_M) = N_A$  lautet die allgemeine Gasgleichung (10.14a):

$$p \cdot V_M = N_A \cdot kT = R \cdot T, \quad (10.22)$$

wobei die allgemeine Gaskonstante

$$R = N_A \cdot k = 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol}) \quad (10.23)$$

das Produkt aus Avogadro-Konstante  $N_A$  und Boltzmann-Konstante  $k$  ist. Gase, die dieser Gleichung folgen, heißen **ideale Gase**.

Für ein allgemeines Volumen  $V = v \cdot V_M$  kann (10.14a) geschrieben werden als

$$p \cdot V = v \cdot R \cdot T, \quad (10.22a)$$

wobei die Zahl  $v = V/V_M$  angibt, wie viele Mole des Gases im Volumen  $V$  enthalten sind.

### 10.1.7 Innere Energie und molare Wärmekapazität idealer Gase

Die einem Mol der Masse  $M_M$  (kg/mol) zugeführte Wärmeenergie sei

$$\Delta Q = c \cdot M_M \cdot \Delta T = C \Delta T.$$

Das Produkt  $C = c \cdot M_M$ , das man als Quotient  $\Delta Q/\Delta T$  messen kann, mit der Maßeinheit  $[C] = \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , heißt **molare Wärmekapazität** (oft auch spezifische Molwärme genannt). Sie ist diejenige Wärmeenergie, die man einem Mol zuführen muss, um seine Temperatur um  $\Delta T = 1 \text{ K}$  zu erhöhen. Für eine beliebige Masse  $M = v \cdot M_M$  gilt

$$\Delta Q = v \cdot C \cdot \Delta T.$$

Die Größe  $\Delta Q/\Delta T = v \cdot C [\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$  heißt die **Wärmekapazität** des Körpers der Masse  $M$ .

Die spezifische Molwärme eines Gases hängt davon ab, ob das Gas bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck erwärmt wird. Wir wollen zuerst den Fall des konstanten Volumens behandeln.

Als **innere Energie**  $U$  eines Gases im Volumen  $V$  wollen wir die gesamte Energie seiner  $N$  Moleküle bezeichnen. Diese setzt sich zusammen aus ihrer Translationsenergie und eventuell vorhandener Rotations- und Schwingungsenergie sowie der potentiellen Energie ihrer gegenseitigen Wechselwirkung (siehe Abb. 10.5). Die innere Energie des Gases hängt ab von der

Zahl  $f$  der Freiheitsgrade seiner Moleküle. Im Abschn. 7.3 wurde gezeigt, dass die mittlere Energie eines Moleküls gleich  $f \cdot \frac{1}{2} \cdot kT$  ist. Die innere Energie des Gases ist dann

$$U = \frac{1}{2}fNkT ,$$

und für ein Mol gilt wegen  $N(V_M) = N_A$

$$U(V_M) = U/v = \frac{1}{2}fN_AkT = \frac{1}{2}fRT . \quad (10.24)$$

Sie verteilt sich im thermischen Gleichgewicht gleichmäßig auf alle Freiheitsgrade. Diese Gleichverteilung wird durch Stöße zwischen den Molekülen bewirkt (siehe Abschn. 4.2 und Bd. 3, Kap. 8). Wird jetzt die Wärmeenergie  $\Delta Q$  zugeführt, so muss sich die innere Energie  $U$  um den Betrag  $\Delta U = \Delta Q$  erhöhen, wenn das Volumen  $V$  des Gases konstant bleibt. Wir erhalten damit die Gleichung:

$$\Delta Q = \Delta U = vC_V \cdot \Delta T \quad (10.25)$$

und wegen  $\Delta U = \frac{1}{2}f vR \cdot \Delta T$  die

#### Molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_V = \frac{1}{2}f \cdot R \quad (10.26)$$

### 10.1.8 Spezifische Wärme eines Gases bei konstantem Druck

Erwärmst man ein Gas bei konstantem Volumen, so steigt nach der allgemeinen Gasgleichung (10.14a) der Druck  $p$  an. Um eine Erwärmung bei konstantem Druck zu erreichen, muss man deshalb das Gas sich ausdehnen lassen (Abb. 10.13b). Eine solche Ausdehnung des Gases in einem Kolben mit dem Volumen  $V$  kann man erreichen, wenn der Stempel mit der Fläche  $A$ , auf dem der Druck  $p$  lastet, um die Strecke  $\Delta x$  gegen die Kraft mit dem Betrag  $F = p \cdot A$  verschoben wird. Die dabei geleistete Arbeit ist

$$F \cdot \Delta x = p \cdot A \cdot \Delta x = p \cdot \Delta V . \quad (10.27)$$

Diese Energie muss man dem Gas zusätzlich zuführen. Wir erhalten daher für die in Form von Wärme zugeführte Energie die Gleichung

$$\Delta Q = C_V \cdot \Delta T + p \cdot \Delta V . \quad (10.28)$$

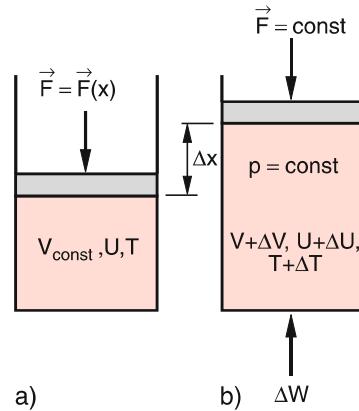
Die allgemeine Gasgleichung für ein Mol des Gases heißt für die beiden Zustände vor und nach der Expansion bei gleichem Druck

$$\begin{aligned} p \cdot V &= R \cdot T , \\ p \cdot (V + \Delta V) &= R(T + \Delta T) , \end{aligned}$$

woraus durch Subtraktion folgt:

$$p \cdot \Delta V = R \cdot \Delta T .$$

### 10.1 Temperatur und Wärmeenergie



**Abbildung 10.13** Zur Bestimmung von  $C_p$ . Erwärmung eines Gases **a** bei konstantem Volumen und **b** bei konstantem Druck

Einsetzen in (10.28) ergibt:

$$\Delta Q = (C_V + R)\Delta T = C_p \cdot \Delta T . \quad (10.29)$$

Die Größe  $C_p$  heißt

#### Molare Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$C_p = C_V + R \quad (10.30a)$$

Aus

$$C_V = \frac{1}{2} \cdot f \cdot R \quad \text{folgt:} \quad C_p = \frac{1}{2} \cdot (f + 2)R . \quad (10.30b)$$

Der Quotient  $C_p/C_V$  heißt

#### Adiabatenindex

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f} . \quad (10.30c)$$

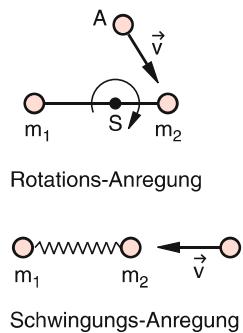
### 10.1.9 Molekulare Deutung der spezifischen Wärme

Da sich Atome oder Moleküle in drei Raumrichtungen bewegen können, haben sie drei Freiheitsgrade der Translation. Ihre mittlere Translationsenergie ist deshalb nach Abschn. 7.3

$$\bar{E}_{\text{trans}} = \frac{3}{2} \cdot kT ,$$

und die spezifische Molwärme einatomiger Gase ist daher

$$C_V = \frac{3}{2}R .$$



**Abbildung 10.14** a Anregung von Rotationsfreiheitsgraden eines zweiatomigen Moleküls durch Stoß. Der hier angedeutete Stoß mit einem Atom A bewirkt eine Rotation des Moleküls um ein zu  $m_1-m_2$  senkrechte Achse durch den Schwerpunkt S. b Anregung von Schwingungsfreiheitsgraden

Für Moleküle kann die zugeführte Energie auch in Rotations- und Schwingungsenergie umgewandelt werden. Die Zahl der Rotationsfreiheitsgrade  $f_{\text{rot}}$  ist für nichtlineare Moleküle  $f_{\text{rot}} = 3$ , da solche Moleküle um drei Raumrichtungen rotieren können. Bei linearen Molekülen ist  $f_{\text{rot}} = 2$ . Dies hat folgenden Grund: Die Rotationsenergie

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I}$$

ist durch den Drehimpuls  $\mathbf{L}$  und das Trägheitsmoment  $I$  um die Rotationsachse festgelegt (siehe Abschn. 5.5). Bei Rotation um die Molekülachse ist das Trägheitsmoment  $I$  sehr klein, da die Kerne auf der Rotationsachse liegen (Abb. 5.15). Der Drehimpuls  $\mathbf{L}$  kann jedoch, wie in der Quantentheorie gezeigt wird (siehe Bd. 3, Kap. 4), nur diskrete Werte annehmen, für die  $L^2 = l \cdot (l+1)\hbar^2$  gilt, wobei  $l$  eine beliebige natürliche Zahl und  $\hbar$  das durch  $2\pi$  geteilte Plancksche Wirkungsquantum ist. Der minimale Wert nach  $L^2 = 0$  (keine Rotation) ist dann  $L^2 = 2\hbar^2$ . Deshalb ist die Rotationsenergie der Rotation um die Molekülachse bei den meisten Molekülen bei üblichen Labortemperaturen  $T$  groß gegen  $k \cdot T$ , sodass der mögliche Energieübertrag bei Stößen mit Molekülen (Abb. 10.14a) nicht ausreicht, um die minimale Rotationsenergie bei Rotation um die Molekülachse anzuregen.

Die Schwingung zweiatomiger Moleküle hat nur einen Freiheitsgrad, da sie nur entlang der Molekülachse erfolgen kann. Bei der Schwingung tritt jedoch neben der kinetischen Energie auch potentielle Energie durch die Anziehung zwischen den beiden Atomen des Moleküls auf, deren Mittelwert pro Schwingungsperiode genau so groß ist wie der der kinetischen Energie (siehe Abschn. 11.6). Hier ist deshalb die mittlere Energie pro Freiheitsgrad  $\bar{E}_{\text{vib}} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot kT = kT$ .

**Anmerkung.** In der Quantentheorie (siehe Bd. 3) wird gezeigt, dass dieses klassische Modell des schwingenden Oszillators hinsichtlich der Gesamtenergie  $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$  zutrifft, dass jedoch nur ganz bestimmte diskrete Werte von  $E$  vorkommen können, sodass das Molekül nur diskrete „Energiequanten“ aufnehmen bzw. abgeben kann. Unsere Überlegungen zur spezifischen Wärme bleiben aber richtig.

Um viele Gleichungen einfacher und allgemeiner schreiben zu können, ordnet man jeder Molekülschwingung zwei Freiheitsgrade zu, von denen jeder die mittlere Energie  $\frac{1}{2} \cdot kT$  hat, sodass die gesamte Energie pro Schwingung wieder  $kT$  wird. Bei mehratomigen Molekülen mit  $j$  Atomen hat jedes der Atome drei Freiheitsgrade, das Molekül muss daher insgesamt  $3j$  Freiheitsgrade haben. Nach Abzug der drei Translationsfreiheitsgrade und der drei (bzw. zwei bei linearen Molekülen) Rotationsfreiheitsgrade bleiben also für die Schwingungen  $2 \cdot (3j - 6)$  (bzw.  $2 \cdot (3j - 5)$  für lineare Moleküle) übrig.

Die **gesamte innere Energie eines Mols** ist dann bei  $f$  Freiheitsgraden der Moleküle gemäß (10.24):

$$U = \frac{1}{2} \cdot f \cdot N_A \cdot kT \quad \text{mit } f = f_{\text{trans}} + f_{\text{rot}} + f_{\text{vib}} . \quad (10.31)$$

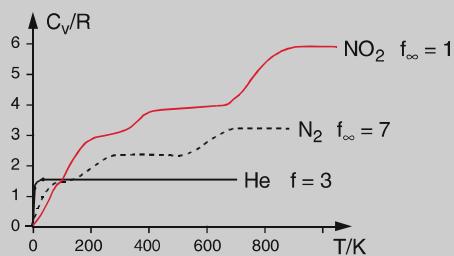
Da durch Stöße nur Freiheitsgrade für solche Bewegungen angeregt werden können, deren Energiequanten nicht groß gegen die mittlere Energie  $\frac{1}{2}kT$  sind, werden bei sehr tiefen Temperaturen nur die Translationsfreiheitsgrade zur inneren Energie beitragen, d. h.  $f_{\text{eff}} = 3$ . Bei höheren Temperaturen können bei zweiatomigen Molekülen auch die beiden Rotationsfreiheitsgrade angeregt werden, d. h.  $f_{\text{eff}} \rightarrow 5$ . Bei noch höheren Temperaturen, bei denen  $kT \approx E_{\text{vib}}$  wird, geht dann  $f_{\text{eff}} \rightarrow 7$  (Abb. 10.14b). Die spezifische Molwärme  $C_V = (\Delta U / \Delta T)$  bei konstantem Volumen  $V$  kann man als Grenzwert für  $\Delta T \rightarrow 0$  schreiben als

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{2} f_{\text{eff}} \cdot R . \quad (10.32)$$

Hier steht die partielle Ableitung, weil  $U$  ja allgemein eine Funktion mehrerer Variablen sein kann. Der Index  $V$  besagt, dass die Energiezufuhr bei konstantem Volumen erfolgen soll.

### Beispiele

- Für Helium als atomares Gas ist  $f = 3$ , sodass  $C_V = 3R/2$  wird. Da die Translationsenergie nicht gequantelt ist, sind auch bei tiefen Temperaturen alle drei Freiheitsgrade anregbar, sodass die spezifische Wärme für Heliumgas unabhängig von der Temperatur ist (Abb. 10.15).



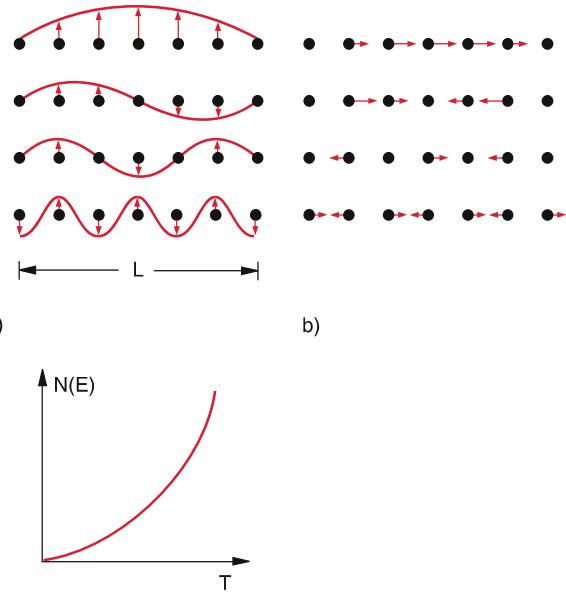
**Abbildung 10.15** Temperaturverlauf der molaren Wärmekapazität von Helium, Stickstoff  $N_2$  und Stickstoffdioxid  $NO_2$  (siehe auch Abschn. 10.1.10)

2. Für Stickstoffgas mit zweiatomigen  $N_2$ -Molekülen ist bei sehr tiefen Temperaturen  $kT$  kleiner als  $E_{\text{rot}}$  (siehe Aufg. 10.3), sodass die Rotationen noch nicht angeregt sind und daher  $f = 3$  ist. Mit zunehmender Temperatur wird  $kT \approx E_{\text{rot}}$ , und die Rotationen um die beiden Achsen senkrecht zur Molekülachse können durch Stöße angeregt werden (Abb. 10.15), d. h. die Zahl der anregbaren Freiheitsgrade steigt auf  $f = 5$ . Bei noch höherer Temperatur  $T$ , bei der  $kT \approx E_{\text{vib}}$  wird, kann auch die Schwingung, die bei einer Schwingungsfrequenz  $\nu$  ebenfalls nur diskrete Energiewerte  $h \cdot \nu$  annehmen kann, angeregt werden, sodass dann  $f = 7$  wird, weil die Schwingungsfreiheitsgrade doppelt gezählt werden. Die spezifische Wärme eines molekularen Gases ist daher im Allgemeinen von der Temperatur abhängig und erreicht ihren maximalen Wert erst bei Temperaturen, bei denen alle Freiheitsgrade angeregt werden können.
3. Mehratomiges Gas, z. B.  $NO_2$  bei  $T > 200$  K. Bei diesen Temperaturen sind bereits alle drei Freiheitsgrade der drei möglichen Rotationen angeregt, sodass  $f = f_{\text{trans}} + f_{\text{rot}} = 6$  gilt. Bei Temperaturen oberhalb  $T = 300$  K wird auch die Biegeschwingung mit der kleinsten Frequenz angeregt, sodass  $f = 8$  wird. Erst oberhalb  $T = 800$  K werden auch die beiden anderen Schwingungen, die eine höhere Schwingungsenergie haben, angeregt, sodass dann das  $NO_2$ -Gas seine maximale spezifische Molwärme von  $C_V = 6R$  erreicht. ■

### 10.1.10 Spezifische Wärmekapazität fester Körper

Mit sinkender Temperatur werden alle Gase flüssig und gehen (außer Helium) schließlich in den festen Zustand über. Will man den Verlauf der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen verfolgen, so muss man sich Gedanken machen über die möglichen Freiheitsgrade der Atome oder Moleküle in einem festen Körper. Da die Atome in einem festen Körper nur um feste Ruhelagen schwingen können, aber keine Translationen und auch keine Rotationen ausführen, ist die Zahl der Freiheitsgra-

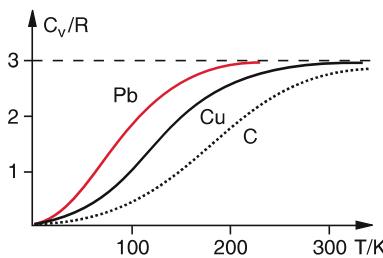
### 10.1 Temperatur und Wärmeenergie



**Abbildung 10.16** Mögliche stationäre Schwingungen einer eindimensionalen Anordnung von Teilchen (lineare Kette): a) transversale; b) longitudinale stehende Wellen; c) Zahl der Schwingungen pro Energieintervall eines festen Körpers als Funktion der Temperatur

de  $f = 2 \cdot 3 = 6$ . Es zeigt sich jedoch (siehe Bd. 3, Kap. 12), dass die möglichen Schwingungsfrequenzen und damit auch die Schwingungsenergien der Atome im Festkörper nicht alle gleich sind, sondern über einen weiten Bereich verteilt sind. Um davon eine Vorstellung zu erhalten, betrachten wir eine eindimensionale Anordnung von Atomen in einem idealen Kristall, in dem die Atome regelmäßig im Abstand  $d$  angeordnet sind (Abb. 10.16a).

Wenn die Atome Schwingungen um ihre Ruhelagen ausführen, können sich diese infolge der Kopplungen zwischen benachbarten Atomen als Wellen im Kristall ausbreiten (siehe Abschn. 11.8), die an den Endflächen des Kristalls reflektiert werden und zu überlagerten Schwingungen führen. Stationäre Schwingungen entsprechen stehenden Wellen im Kristall. Es können dadurch sowohl longitudinale als auch transversale stehende Wellen entstehen, je nachdem, ob die Auslenkung in Richtung des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  oder senkrecht dazu geschieht. Die stehende Welle mit der kürzesten Wellenlänge  $\lambda$  (d. h. der höchsten Frequenz  $\nu = v/\lambda$ ) ist die, bei der benachbarte Atome gegeneinander schwingen, bei der also  $\lambda = 2d$  ist. Die Schwingung mit der kleinsten Schwingungsenergie  $h \cdot \nu$  hat die größte Wellenlänge  $\lambda = 2L$  (Abb. 10.16a,b). Bei tiefen Temperaturen können nur die Schwingungen mit den kleinsten Energien angeregt werden. Mit steigender Temperatur wird die Zahl der anregbaren Schwingungen immer größer (Abb. 10.16c), bis bei genügend hohen Temperaturen  $kT \approx E_{\text{vib}}^{\max}$  wird und alle Schwingungen angeregt sind. Die molare spezifische Wärme eines atomaren Festkörpers (z. B. Kupfer) steigt deshalb wegen der großen Zahl  $Z \approx N^3$  aller möglichen Schwingungen praktisch kontinuierlich mit der Temperatur an (Abb. 10.17) (bei



**Abbildung 10.17** Qualitativer Verlauf der Temperaturabhängigkeit der mola ren Wärmekapazität verschiedener Festkörper

**Tabelle 10.5** Spezifische Wärmekapazität  $c$  bei  $20^\circ\text{C}$  und  $1013,25 \text{ hPa}$ , spezifische Schmelzwärme  $\lambda_S$  und spezifische Verdampfungswärme  $\lambda_V$  einiger Stoffe

Stoff	$c/\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\lambda_S/\text{kJ kg}^{-1}$	$\lambda_V/\text{kJ kg}^{-1}$
Wasser	4,182	–	2256
Äthylalkohol	2,43	–	840
Quecksilber	0,14	12,4	285
Aluminium	0,896	397	10 900
Eisen	0,45	277	6340
Gold	0,13	65	16 500
Kupfer	0,383	205	4790
Eis ( $0^\circ\text{C}$ )	2,1	332,8	–

tiefen Temperaturen gilt:  $C_V \propto T^3$ ), bis sie den maximalen Wert erreicht:

### Dulong-Petitsches Gesetz

$$C_V = 6 \cdot \frac{1}{2} \cdot N_A \cdot k = 3R . \quad (10.33)$$

Die Messung der Temperaturabhängigkeit von  $C_V$  eines festen Körpers (Abb. 10.17) gibt Informationen über die Frequenzverteilung seiner Gitterschwingungen und damit über die Koppelungs Kräfte zwischen seinen Atomen bzw. Molekülen und hat sich als wesentliche experimentelle Bestätigung der Quantentheorie der Festkörper erwiesen (siehe Bd. 3).

Tabelle 10.5 gibt einige Zahlenwerte für spezifische Wärmekapazitäten einiger Stoffe bei  $20^\circ\text{C}$ .

### 10.1.11 Schmelzwärme und Verdampfungswärme

Führt man einem Behälter mit 1 kg Eis bei einer Anfangstemperatur  $T_a < 0^\circ\text{C}$  kontinuierlich eine konstante Wärmeleistung  $dQ/dt$  zu und misst in regelmäßigen Zeitabschnitten die Temperatur, so stellt man fest, dass der Temperaturverlauf bis  $T =$

$0^\circ\text{C}$  einer Geraden

$$T(t) = T_a + a \cdot t \quad \text{mit} \quad a = (dQ/dt)/c_E \quad (10.34)$$

entspricht mit der Steigung  $a$ , die gleich dem Quotienten aus zugeführter Wärmeleistung und spezifischer Wärme  $c_E$  des Eises ist (Abb. 10.18). Bei  $T = 0^\circ\text{C}$  bleibt die Temperatur trotz dauernder Wärmezufuhr so lange konstant, bis alles Eis geschmolzen ist, um dann wieder mit einer anderen Steigung  $b = (dQ/dt)/c_W$  weiter anzusteigen. Bei  $T = 100^\circ\text{C}$  bleibt die Temperatur (bei einem Druck von 1 bar) wieder konstant, so lange, bis alles Wasser verdampft ist.

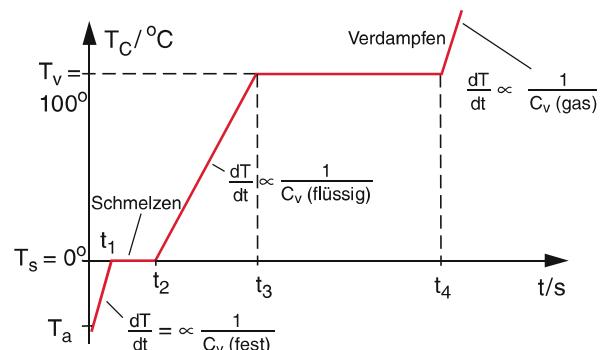
Die während des Schmelzvorganges im Zeitintervall  $t_1$  bis  $t_2$  in das System gesteckte Energie  $W_S = (dQ/dt) \cdot (t_2 - t_1)$  heißt **Schmelzwärme**, die während der Verdampfungszeit von  $t_3$  bis  $t_4$  dem System zugeführte Energie  $W_V = (dQ/dt) \cdot (t_4 - t_3)$  heißt **Verdampfungswärme**.

Die pro kg eines Stoffes zum Schmelzen nötige Energie heißt spezifische Schmelzwärme  $\lambda_S = W_S/m$ ,  $[\lambda_S] = \text{J kg}^{-1}$ , während man die molare Schmelzwärme mit  $\Lambda_S$  bezeichnet ( $[\Lambda_S] = \text{J mol}^{-1}$ ). Analoge Bezeichnungen  $\lambda_V$  bzw.  $\Lambda_V$  führt man auch für die spezifische Verdampfungswärme ein.

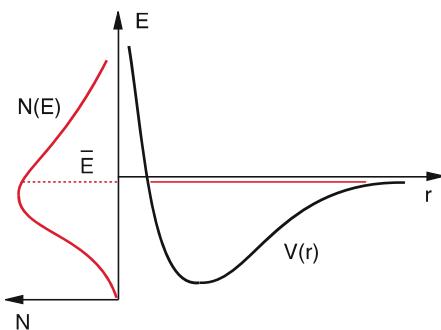
Da sich die Temperatur während des Schmelzens oder Verdampfens nicht geändert hat, kann sich die kinetische Energie des Systems nicht erhöht haben. Die zugeführte Wärmeenergie muss deshalb zur Erhöhung der potentiellen Energie der Atome bzw. Moleküle verwendet worden sein.

Dies lässt sich im molekularen Modell folgendermaßen verstehen:

Die Moleküle im festen Körper sind durch gegenseitig anziehende Kräfte an ihre Ruhelagen gebunden, d. h. jedes Molekül bewegt sich in einem anziehenden Potential  $V(r)$ , das durch die Vektorsumme der Kräfte durch alle Nachbarmoleküle gemäß  $\sum_i \mathbf{F}_i = -\nabla V(r)$  gebildet wird. Bei der Schmelztemperatur  $T_S$  wird seine mittlere Gesamtenergie  $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$  im Potentialdiagramm der Abb. 10.19 durch eine Gerade nahe der



**Abbildung 10.18** Temperaturverlauf von Wasser bei konstanter Energiezufuhr vom Bereich unterhalb der Schmelztemperatur  $T_S$  bis oberhalb der Verdampfungstemperatur  $T_C$  am Beispiel von Eis-Wasser-Wasserdampf



**Abbildung 10.19** Mittlere Gesamtenergie  $E$  eines Moleküls dicht unterhalb der Schmelztemperatur  $T_s$  im Potentialmodell

Dissoziationsgrenze des anziehenden Wechselwirkungspotentials dargestellt. Die Verteilung  $N(E)$  der einzelnen Moleküle folgt genau wie in Abschn. 7.3 einer Boltzmann-Verteilung, wobei die Moleküle mit einer Energie oberhalb der Dissoziationsgrenze ihren festen Platz verlassen können. Dadurch steigt ihre mittlere potentielle Energie. Bei konstanter Gesamtenergie würde ihre kinetische Energie dann abnehmen. Die während des Schmelzens zugeführte Wärmemenge dient dazu, die mittlere kinetische Energie konstant zu halten, die Gesamtenergie also zu erhöhen.

Ein analoger Vorgang geschieht beim Verdampfen. Hier werden die Moleküle aus dem höherenergetischen Teil der Boltzmann-Verteilung als erste die Flüssigkeit verlassen und in die Dampfphase übergehen. Da die Dichte des Dampfes bei Atmosphärendruck um etwa drei Größenordnungen kleiner ist als in der Flüssigkeit, ist der mittlere Abstand zwischen den Molekülen etwa zehnmal größer, und die negative potentielle Energie der gegenseitigen Anziehung kann völlig vernachlässigt werden gegenüber ihrer kinetischen Energie. Auch hier wird also durch die zugeführte Verdampfungswärme die in der flüssigen Phase noch vorhandene negative mittlere potentielle Energie (Austrittsarbeit) kompensiert.

Die Beträge von Schmelzwärme und Verdampfungswärme hängen von der potentiellen Energie und damit von der Stoffart ab. In Tab. 10.5 sind Zahlenwerte für einige Stoffe aufgeführt.

## 10.2 Wärmetransport

Immer wenn Temperaturdifferenzen zwischen verschiedenen Orten auftreten, findet ein Transport von Wärmeenergie vom wärmeren in das kältere Gebiet statt (siehe Abschn. 7.5.3). Ein solcher Energietransport ist für technische Anwendungen und auch für viele Messprobleme von großer Bedeutung. In vielen Fällen möchte man ihn maximieren (z. B. bei der Kühlung von Wärme produzierenden Elementen), während man ihn bei der Wärmeisolierung minimieren muss. Es gibt im Wesentli-

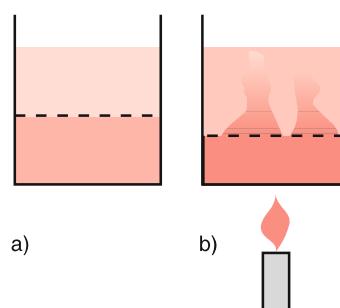
chen drei verschiedene Mechanismen des Wärmetransportes: Die **Konvektion**, die **Wärmeleitung** und die **Wärmestrahlung**.

### 10.2.1 Konvektion

Erwärmt man den Boden eines Flüssigkeitsgefäßes (Abb. 10.20), so wird die tiefste Flüssigkeitsschicht zuerst erwärmt und erreicht deshalb eine höhere Temperatur als die darüberliegenden Schichten. Ihre Dichte wird dadurch geringer (außer bei Wasser unter 4 °C), und die Flüssigkeitsschicht steigt wegen des Auftriebes nach oben, während die darüberliegenden kälteren Schichten nach unten sinken. Dieser Vorgang, den man **Konvektion** nennt, führt zu einem Wärmetransport vom wärmeren in das kältere Raumgebiet. Man kann die Flüssigkeitskonvektion sehr schön mit gefärbtem Wasser demonstrieren.

Die Konvektion tritt auch bei Gasen auf. Sie spielt in unserer Erdatmosphäre eine wesentliche Rolle für den Wärmetransport und ist verantwortlich für das Entstehen und den Ausgleich von Luftdruckunterschieden (Abb. 10.21). Erwärmte Bodenluft steigt auf und führt zu einer lokalen Luftdruckverminderung. In dieses Niedrigdruckgebiet (Tief) strömt Luft aus den Gebieten mit höherem Luftdruck (Hoch). Die dabei entstehenden Winde transportieren nicht nur Masse, sondern auch Wärmeenergie (siehe z. B. [10.2]). Die transportierte Wärmemenge hängt ab von der Konvektionsgeschwindigkeit und dem Temperaturunterschied zwischen sich vermischtenden Nachbarschichten. Die Konvektionsströmung kann, je nach den Randbedingungen, laminar oder turbulent sein.

Obwohl unsere Erde den überwiegenden Teil ihrer „Primär-energie“ durch Wärmestrahlung von der Sonne erhält, spielt die Konvektion in der Atmosphäre und in den Weltmeeren eine entscheidende Rolle für die globale Umverteilung dieser Energie. Dies wird sofort deutlich, wenn man an die plötzlichen Temperaturschwankungen denkt, die bei Änderung der Windströmungen auftreten, obwohl sich die Sonneneinstrahlung dabei nicht zu ändern braucht.



**Abbildung 10.20** Erzeugung von Konvektion in einer Flüssigkeit: **a** Schichtung von gefärbtem und ungefärbtem Wasser bei gleicher Temperatur; **b** Durchmischung durch Konvektion bei Erwärmung

erzeugt. Für den Fall, dass die Solarenergie nicht ausreicht, ist eine konventionell betriebene Zusatzheizung parallel geschaltet, die nur anspringt, wenn die Temperatur trotz voller Durchflussmenge im Kollektor unter den Sollwert sinkt. Zur Raumheizung ist Fußbodenheizung günstig, da dann die Wasservorlauftemperaturen niedriger sein können als bei einer Radiatorenheizung [10.9–10.11].

Für Großanlagen zur thermischen Solarenergienutzung ist es günstiger, die Temperatur des Wärme transportierenden Wasser über die Siedetemperatur zu bringen, damit man mit dem heißen Dampf Turbinen antreiben kann, die dann über elektrische Generatoren Strom erzeugen. Dazu wird die Sonnenstrahlung über Hohlspiegel gebündelt und auf die zu erwärmende Fläche fokussiert, auf der man Strahlungsleistungen von vielen  $\text{kW}/\text{m}^2$  und Temperaturen  $T > 1000^\circ\text{C}$  erreicht. Die Installationskosten solcher Anlagen sind jedoch sehr hoch, sodass es bisher nur Pilotanlagen gibt (z. B. in Almeria in Spanien).

## 10.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Als ein *thermodynamisches System* wollen wir hier ein System von Atomen oder Molekülen verstehen, dessen Wechselwirkung mit der *Umgebung* im Austausch von Energie in Form von Wärme oder mechanischer Arbeit besteht. Das System kann durch physikalische Größen wie Temperatur, Druck, Volumen, Teilchendichte etc. beschrieben werden. Wir wollen in diesem Abschnitt untersuchen, wie sich der Zustand eines solchen Systems durch Energieaustausch mit der Umgebung ändert. Das Ergebnis dieser Untersuchungen lässt sich in drei *Hauptsätzen* der Thermodynamik ausdrücken, die für die Physik eine mit den Erhaltungssätzen der Mechanik (Energie, Impuls, Drehimpuls) vergleichbare Bedeutung haben und genau wie jene reine Erfahrungstatsachen wiedergeben. Man kann die Hauptsätze also nicht mathematisch beweisen, wie oft fälschlich angenommen wird.

Um den Zustand eines thermodynamischen Systems zu beschreiben, müssen wir uns zuerst klar machen, durch welche Größen der Zustand des Systems beschrieben wird.

### 10.3.1 Zustandsgrößen

Unter dem Zustand eines Systems verstehen wir die Gesamtheit seiner Eigenschaften, die durch die äußeren Bedingungen festgelegt sind. Ein System ist vollständig festgelegt, wenn wir seine chemische Zusammensetzung kennen und die Größen Druck  $p$ , Volumen  $V$ , Temperatur  $T$ . Ändern sich diese Eigenschaften nicht mit der Zeit, so liegt ein *Gleichgewichtszustand* vor, und das System heißt stationär. Die meisten thermodynamischen Betrachtungen beziehen sich auf Gleichgewichtszustän-

de. Oft ändert sich ein System so langsam, dass man es durch eine Folge von Gleichgewichtszuständen beschreiben kann.

Systeme fern vom thermodynamischen Gleichgewicht spielen bei chemischen Reaktionen und auch für grundlegende Überlegungen in der modernen Physik eine große Rolle. Sie werden deshalb am Ende dieses Kapitels kurz diskutiert. Wir wollen uns in diesem Abschnitt auf Systeme idealer Gase beschränken und reale Körper erst später behandeln.

Ein Gleichgewichtszustand eines Systems ist eindeutig bestimmt, wenn die drei Größen Volumen  $V$ , Druck  $p$  und Temperatur  $T$  festgelegt sind. Man nennt sie deshalb **Zustandsgrößen**.

#### Definition

Eine Zustandsgröße eines Systems ist eine physikalische Größe in einer Zustandsgleichung, welche den momentanen Zustand des Systems beschreibt, aber unabhängig ist von dem Wege, auf dem dieser Zustand erreicht wurde. Außer  $V$ ,  $p$  und  $T$  sind z. B. Gesamtenergie, Entropie oder Enthalpie Zustandsgrößen.

In der allgemeinen Zustandsgleichung eines *idealen Gases* mit  $N$  Molekülen im Volumen  $V$ ,

$$p \cdot V = v \cdot R \cdot T, \quad (10.62)$$

in der  $v = N/N_A$  die Zahl der Mole angibt, werden die drei Zustandsgrößen miteinander verknüpft. Auch für *reale Gase* besteht eine analoge Zustandsgleichung (siehe Abschn. 10.4). Bei vorgegebenem Druck  $p$  und Volumen  $V$  gibt die Temperatur  $T$  die innere Energie

$$U = \frac{1}{2} \cdot v \cdot f \cdot R \cdot T \quad (10.63)$$

des Systems an, dessen Atome oder Moleküle  $f$  Freiheitsgrade der Energieaufnahme haben. Für ideale Gase ist  $f = 3$ .

Verringert man das Volumen  $V$  des Systems bei einem Druck  $p$  um einen infinitesimalen Anteil (d. h.,  $dV < 0$ ), so wird dem System die Energie

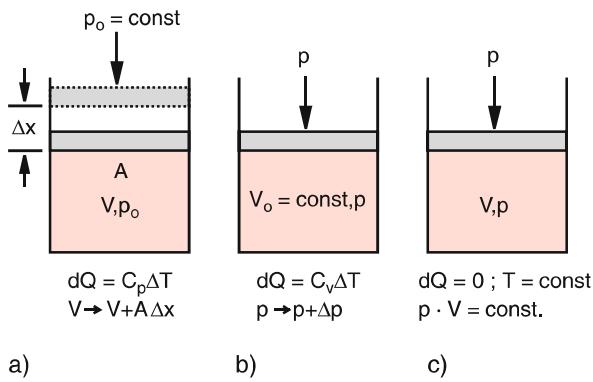
$$dW = -p \cdot dV \quad (10.64)$$

zugeführt.

Wir wollen das Vorzeichen immer so wählen, dass die dem System zugeführte Energie positiv gerechnet wird, weil die Energie des Systems dadurch größer wird, während die vom System nach außen abgegebene Energie ein negatives Vorzeichen erhält, weil die Energie des Systems dadurch abnimmt.

Wird ein Gas bei konstantem Druck erwärmt, so vergrößert sich sein Volumen  $V$  (Abb. 10.48a). Die Größe

$$\gamma_V = \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (10.65)$$



**Abbildung 10.48** a Erwärmung bei konstantem Druck (isobar); b Erwärmung bei konstantem Volumen (isochor); c keine Wärmezufuhr

welche die relative Volumenausdehnung pro Kelvin Temperaturerhöhung angibt, heißt *isobarer Ausdehnungskoeffizient*.

Analog definiert man bei einer Erwärmung bei konstantem Volumen (Abb. 10.48b), bei der sich der Druck vergrößert, den *isochoren Spannungskoeffizienten*

$$\gamma_p = \frac{1}{p} \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (10.66)$$

als die relative Druckerhöhung  $\Delta p/p$  pro Temperaturerhöhung  $\Delta T$  (siehe Abschn. 10.1.3).

Die *isotherme Kompressibilität*

$$\kappa = -\frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (10.67)$$

gibt die relative Volumenänderung  $\Delta V/V$  bei einer Druckänderung  $\Delta p$  bei konstanter Temperatur  $T$  an.

Man merke sich:

isotherm :	$T = \text{const}$
isobar :	$p = \text{const}$
isochor :	$V = \text{const}$

Die totale Änderung  $dV$  des Volumens  $V(p, T)$  ist bei Änderung von  $T$  und  $p$ :

$$\begin{aligned} dV &= \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \\ &= -\kappa \cdot V \cdot dp + \gamma_V \cdot V \cdot dT. \end{aligned} \quad (10.68)$$

Bei isochoren Prozessen bleibt das Volumen konstant, d. h.  $dV = 0$ . Damit erhält man aus (10.68)

$$\begin{aligned} 0 &= -\kappa \cdot V \cdot (dp)_V + \gamma_V \cdot V \cdot (dT)_V \\ \Rightarrow \kappa \cdot dp &= \gamma_V \cdot dT. \end{aligned} \quad (10.69)$$

### 10.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Division durch  $dT$  liefert wegen  $(dp)_V/(dT)_V = (\partial p/\partial T)_V = \gamma_V \cdot p$  die Relation

$$\gamma_V = \kappa \cdot \gamma_p \cdot p \quad (10.70)$$

zwischen isobarem Ausdehnungskoeffizienten  $\gamma_V$ , isothermer Kompressibilität  $\kappa$ , isochorem Spannungskoeffizienten  $\gamma_p$  und Druck  $p$ .

#### 10.3.2 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

Die einem System von außen zugeführte Wärmemenge  $\Delta Q$  kann zum einen die innere Energie  $U$  und damit die Temperatur  $T$  des Systems erhöhen und zum anderen zur Expansion des Volumens  $V$  gegen den Druck  $p$  führen, wobei vom System die Arbeit  $\Delta W$  verrichtet wird. Wir erhalten damit die Gleichung des ersten Hauptsatzes

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W, \quad (10.71)$$

wobei, wie vereinbart,  $\Delta W < 0$  gilt, wenn vom System Arbeit verrichtet wird. Diese Vorzeichenwahl ist im Einklang mit der Definition (2.34) für die Arbeit. Wenn z. B. das System Arbeit verrichtet gegen eine äußere Kraft  $\mathbf{F} = -p \cdot \mathbf{A}$ , die durch den Außendruck  $p$  auf eine Fläche mit dem Normalenvektor  $\mathbf{A}$ , der entgegengerichtet zu  $\mathbf{F}$  ist, wirkt, (Abb. 10.48), dann ist bei der Bewegung des Stempels um die Strecke  $\Delta x$  gegen die Kraft  $\mathbf{F}$

$$\begin{aligned} \Delta W &= \mathbf{F} \cdot \Delta \mathbf{x} = -p \cdot \mathbf{A} \cdot \Delta \mathbf{x} \\ &= -p \cdot \Delta V < 0 \text{ für } \Delta V > 0. \end{aligned}$$

Der erste Hauptsatz (10.71) ist also ein **Energieerhaltungssatz**. Man kann ihn in der Form

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

auch so formulieren:

Die Summe der einem System von außen zugeführten Wärmeenergie und der zugeführten Arbeit ist gleich der Zunahme seiner inneren Energie.

Wenn das System gegen die äußere Kraft Arbeit verrichtet, wird  $\Delta W < 0$  und deshalb gilt:  $\Delta U < \Delta Q$ . Viele „Erfinder“ haben versucht, Maschinen zu konstruieren, die mehr Energie liefern als man ihnen zuführt. Bei einer solchen Maschine könnte man einen Teil der von ihr gelieferten Energie für ihren eigenen Betrieb verwenden, sodass sie fortwährend laufen könnte und dabei ohne äußere Energiezufuhr Energie abgeben würde (ein Wunschtraum der Menschheit!). Deshalb wird diese hypothetische Maschine auch *Perpetuum mobile* genannt. Da sie dem

ersten Hauptsatz widerspricht, heißt sie ***Perpetuum mobile ersten Art***. Man kann damit den ersten Hauptsatz auch etwas salopp formulieren als:

Es gibt kein perputum mobile erster Art!  
Diese Aussage ist nicht beweisbar. Sie ist, wie der Energiesatz, eine reine Erfahrungstatsache.

Für ideale Gase ist die Arbeit, die das System bei infinitesimaler Expansion um  $dV$  gegen den äußeren Druck  $p$  leistet, durch

$$dW = -p \cdot dV$$

gegeben. Daraus folgt:

### Erster Hauptsatz für ein ideales Gas

$$dU = dQ - p \cdot dV. \quad (10.72)$$

Wenn  $\Delta V > 0$  ist, gibt das System nach außen Energie ab  $\Rightarrow dU < dQ$ . Wenn  $\Delta V < 0$ , dann wird dem System Energie  $p \cdot dV$  zugeführt  $\Rightarrow dU > dQ$ . Man kann aus (10.72) den Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen  $p, V, T$  für spezielle Prozesse entnehmen, bei denen jeweils eine der Größen  $Q, p, V$  oder  $T$  konstant bleibt. *Man beachte, dass die Größe  $Q$  selbst keine Zustandsgröße ist*, weil sich der Zustand eines Systems bei Zufuhr von Wärmeenergie zwar ändert, er sich jedoch nicht mit Hilfe von  $Q$  eindeutig definieren lässt, da sich entweder  $U$  oder  $V$  oder beide ändern können. Mathematisch gesprochen heißt das:  $dQ$  ist kein vollständiges Differential.

### 10.3.3 Spezielle Prozesse als Beispiele für den ersten Hauptsatz

**Man beachte:** Wir wollen die folgenden Prozesse alle für ein Mol eines Gases diskutieren, sodass immer  $v = V/V_M = 1$  gilt.

#### 10.3.3.1 Isochore Prozesse ( $V = \text{const}$ )

Mit  $dV = 0$  folgt aus (10.72):

$$dQ = dU = C_V \cdot dT. \quad (10.73)$$

Die von außen zugeführte Wärmeenergie  $dQ$  wird vollständig zur Erhöhung der inneren Energie  $dU = C_V \cdot dT$  verwendet. Man kann daher, wie bereits in (10.32) vorweggenommen, die spezifische Wärme bei konstantem Volumen definieren als:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (10.74)$$

#### 10.3.3.2 Isobare Prozesse ( $p = \text{const}$ )

Der erste Hauptsatz lautet:

$$dQ = dU + p \cdot dV = C_p \cdot dT, \quad (10.75)$$

wobei hier (10.29) verwendet wurde. Führt man als neue Zustandsgröße die **Enthalpie**

$$H = U + p \cdot V \quad (10.76)$$

ein, so lässt sich wegen

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp = dQ + V \cdot dp \quad (10.77)$$

der erste Hauptsatz bei isobaren Prozessen mit  $dp = 0$  in der zu (10.72) analogen Form

$$dH = dU + p \cdot dV = dQ \quad (10.78)$$

schreiben.

Bei isobaren Prozessen ist die Enthalpiezunahme  $dH$  gleich der zugeführten Wärmeenergie  $dQ$ .

Für die spezifische Molwärme bei konstantem Druck gilt dann:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (10.79)$$

Die Zustandsgröße  $H$  wird oft verwendet bei Phasenumwandlungen, chemischen Reaktionen oder anderen Prozessen, die bei konstantem Druck ablaufen, bei denen sich jedoch das Volumen ändern kann. Ein weiteres Beispiel ist die Expansion eines Gases aus einem Behälter mit konstantem Druck ins Vakuum, in dem der Druck  $p = 0$  aufrechterhalten wird (Überschallstrahl).

#### 10.3.3.3 Isotherme Prozesse ( $T = \text{const}$ )

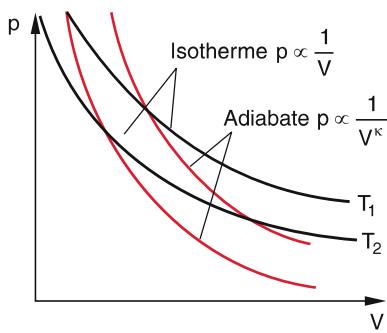
Da die innere Energie  $U$  eines Mols eines idealen Gases nur von der Temperatur  $T$ , nicht aber vom Druck  $p$  oder Volumen  $V$  abhängt, bleibt bei isothermen Prozessen  $U$  konstant, d. h.  $dU \equiv 0$ !

Aus (10.72) folgt dann:

$$dQ = p \cdot dV. \quad (10.80)$$

Die dem System zugeführte Wärmeenergie wird völlig in Arbeit  $p \cdot dV$  umgewandelt, die das System nach außen abgibt. Die Zustandsgleichung  $p \cdot V = R \cdot T$  wird zum **Boyle-Mariotteschen Gesetz**

$$p \cdot V = \text{const}. \quad (10.81)$$



**Abbildung 10.49** Isothermen und Adiabaten in einem  $p$ - $V$ -Diagramm

Man kann den Zustand des Systems graphisch in einem  $p$ - $V$ -Diagramm für verschiedene Temperaturen  $T_K$  auftragen und erhält die in Abb. 10.49 gezeigten Hyperbeln

$$V = \frac{R \cdot T_K}{p} = \text{const} ,$$

welche **Isothermen** genannt werden.

Wir wollen uns noch überlegen, wie groß die Arbeitsleistung eines Systems für 1 mol bei isothermer Ausdehnung vom Volumen  $V_1$  auf  $V_2 > V_1$  bei der konstanten Temperatur  $T$  ist. Es gilt:

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = -R \cdot T \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= -R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = R \cdot T \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} . \end{aligned} \quad (10.82)$$

#### 10.3.3.4 Adiabatische Prozesse ( $dQ=0$ )

Adiabatische Prozesse liegen vor, wenn das System keine Wärmeenergie mit seiner Umgebung austauscht. Sie treten in der Natur häufig auf, wenn Volumen- oder Druckänderungen innerhalb eines begrenzten Volumens so schnell vor sich gehen, dass der während dieser kurzen Zeit stattfindende Wärmeaustausch mit der Umgebung vernachlässigt werden kann. Ein Beispiel ist die Ausbreitung von Schallwellen genügend hoher Frequenz  $\nu$  durch ein Medium (siehe Abschn. 11.9). Während einer Schwingungsdauer  $T = 1/\nu$  findet praktisch kein Wärmeaustausch zwischen Druckmaxima und Druckminima statt.

Der erste Hauptsatz (10.72) lautet mit (10.74) für adiabatische Vorgänge:

$$dU = C_V \cdot dT = -p \cdot dV . \quad (10.83)$$

Aus der Zustandsgleichung (10.22)  $p \cdot V = R \cdot T$  folgt  $p = R \cdot T/V$ . Setzt man dies in (10.83) ein, so ergibt sich:

$$C_V \cdot \frac{dT}{T} = -R \cdot \frac{dV}{V} .$$

### 10.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Integration liefert:

$$C_V \cdot \ln T = -R \cdot \ln V + \text{const}$$

$$\Rightarrow \ln (T^{C_V} \cdot V^R) = \text{const} .$$

Mit  $R = C_p - C_V$  (vgl. (10.30a)) folgt daraus

$$T^{C_V} \cdot V^{(C_p - C_V)} = \text{const} . \quad (10.84a)$$

Zieht man auf beiden Seiten die  $C_V$ -te Wurzel, so erhält man mit dem Adiabatenindex  $\kappa = C_p/C_V$  diese Gleichung in der Form:

$$T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const} . \quad (10.84b)$$

Wegen  $T = p \cdot V/R$  lässt sich dies auch schreiben als

$$p \cdot V^\kappa = \text{const} . \quad (10.84c)$$

Die Gleichungen (10.84a–10.84c), welche den Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen  $T, p$  und  $V$  bei adiabatischen Prozessen beschreiben, heißen **Poissonsche Gleichungen** oder auch **Adiabatengleichungen**.

In einem  $p$ - $V$ -Diagramm (Abb. 10.49) verlaufen die Adiabatenkurven  $p(V) \propto 1/V^\kappa$  steiler als die Isothermen  $p(V) \propto 1/V$ , weil  $\kappa = C_p/C_V > 1$  gilt.

Für ein ideales Gas ist  $f = 3$  und  $\kappa = (f+2)/f = 5/3$ ; für molekularen Stickstoff ist  $f = 5 \Rightarrow \kappa = 7/5$ .

#### Beispiel

Beim pneumatischen Feuerzeug wird ein Volumen  $V$ , das mit einem Luft-Benzindampf-Gemisch gefüllt ist, durch schnelle Kompression auf  $0,1 \cdot V$  verkleinert. Dabei steigt gemäß (10.84b) die Temperatur von Zimmertemperatur ( $T_1 = 293$  K) auf  $T_2 = T_1 \cdot (V_1/V_2)^{\kappa-1} = 10^{\kappa-1} \cdot T_1$  an. Für Luft ist  $\kappa \approx 7/5$ , sodass  $T_2 = 736$  K = 463 °C wird. Dies liegt oberhalb der Endzündungstemperatur des Luft-Benzin-Gemisches. ■

### 10.3.4 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Während der erste Hauptsatz als Energieerhaltungssatz aussagt, dass bei Umwandlungen von Wärmeenergie in mechanische Energie oder umgekehrt die Gesamtenergie eines thermodynamischen Systems immer konstant bleibt, wollen wir jetzt die Frage behandeln, welcher Bruchteil der Wärmeenergie eines Systems wirklich in mechanische Energie umgewandelt werden kann. Dies hängt, wie wir sehen werden, mit der Frage zusammen, in welche Richtung ein solcher Umwandlungsprozess

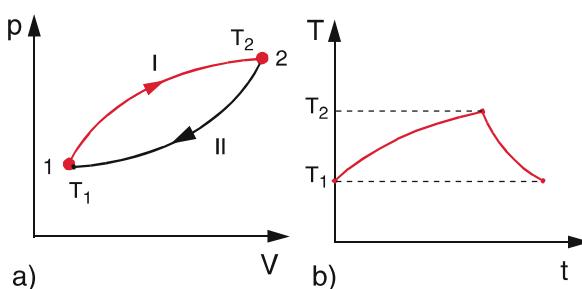
von alleine, d. h. ohne äußeres Zutun, abläuft. Alle bisherige Erfahrung hat gezeigt, dass Wärme von selbst immer nur vom wärmeren zum kälteren Körper fließt, nie in umgekehrter Richtung. Ebenso stellt man fest, dass zwar mechanische Arbeit vollständig in Wärme umgewandelt werden kann (z. B. in Reibungswärme), dass aber beim umgekehrten Prozess nur ein Teil der Wärme in Arbeit umgeformt wird. Dieser durch Erfahrung gewonnene Sachverhalt wird als zweiter Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet. Seine anschauliche Formulierung lautet:

Wärme fließt von selbst immer nur vom wärmeren zum kälteren Körper, nie umgekehrt.

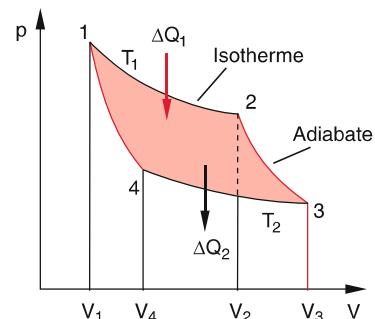
Wir wollen jetzt die Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit quantitativ untersuchen. Dies soll mit Hilfe thermodynamischer Kreisprozesse geschehen. Dabei werden wir zu einer quantitativen Formulierung des zweiten Hauptsatzes gelangen.

### 10.3.5 Der Carnotsche Kreisprozess

Wir bezeichnen Prozesse, bei denen ein thermodynamisches System verschiedene Zustände durchläuft, aber dann wieder zu seinem Ausgangszustand zurückgeführt wird, als **Kreisprozesse**. Nach Durchlaufen eines Kreisprozesses hat das System also wieder dieselben Zustandsgrößen, obwohl es während des Prozesses durchaus andere Zustände angenommen haben kann. Ein Beispiel wäre die Erwärmung eines Körpers mit nachfolgender Abkühlung auf die Ausgangstemperatur. Kann der Kreisprozess in beiden Richtungen verlaufen, so nennen wir ihn *reversibel* (Abb. 10.50). Obwohl solche reversiblen Prozesse in der Mikrophysik durchaus vorkommen können (siehe Abschn. 10.3.8), stellen sie in der Makrophysik bei Vielteilchensystemen „Gedankenexperimente“ dar, welche als idealisierte Grenzfälle der wirklichen, immer irreversibel verlaufenden Prozesse angesehen werden können.



**Abbildung 10.50** Kreisprozess eines Systems vom Zustand 1 ( $T_1, p_1, V_1$ ) über den Zustand 2 ( $T_2, p_2, V_2$ ) zurück zu 1. **a** Dargestellt im  $p$ - $V$ -Diagramm; **b** im Temperatur-Zeit-Diagramm. **Hinweis:** Der hier gezeigte Kreisprozess kann nur ablaufen, wenn im 1. Schritt eine starke Temperaturerhöhung, im 2. Schritt eine entsprechende Abkühlung erfolgt



**Abbildung 10.51** Carnotscher Kreisprozess

Alle periodisch arbeitenden Maschinen (Dampfmaschine, Automotor) durchlaufen irreversible Kreisprozesse. Sie kommen zwar, wenn man sie isoliert betrachtet, nach einer Periode wieder zum Ausgangspunkt zurück, haben aber dabei z. B. Reibungsenergie verloren, die ihnen wieder zugeführt werden muss.

Das berühmteste Beispiel für einen solchen reversiblen Kreisprozess wurde 1824 von *Carnot* angegeben. Wir wollen es hier zur Illustration genauer behandeln, weil mit Hilfe des Carnotschen Kreisprozesses eine quantitative Aussage darüber gemacht werden kann, welcher Bruchteil der Wärmeenergie eines Systems maximal in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann. Außerdem kann man an diesem Beispiel sehr schön den Unterschied zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen illustrieren.

Der Carnotsche Kreisprozess ist ein Gedankenexperiment, bei dem man ein thermodynamisches System eines idealen Gases durch Expansion und nachfolgende Kompression zwei isotherme und zwei adiabatische Prozesse durchlaufen lässt, bis es wieder in den Ausgangszustand zurückgebracht wird (Abb. 10.51).

**Man beachte:** Die folgenden Überlegungen sind auf 1 Mol bezogen, sodass  $V = V_M$  und  $\nu = 1$ .

Der Zustand des Systems beim Startpunkt 1 wird durch die Zustandsgrößen ( $V_1, p_1, T_1$ ) beschrieben. Durch eine isotherme Expansion wird das System in den neuen Zustand ( $V_2, p_2, T_1$ ) gebracht und gelangt zum Punkt 2 im  $p$ - $V$ -Diagramm. Bei dieser Expansion muss dem System eine Wärmemenge  $\Delta Q_1$  aus einem Wärmereservoir zugeführt werden, damit seine Temperatur konstant bleibt. Danach erfolgt eine adiabatische Expansion in den Zustand 3 = ( $V_3, p_3, T_2 < T_1$ ). Vom Zustand 3 aus wird das System isotherm komprimiert und gelangt zum Zustand 4 = ( $V_4, p_4, T_2$ ), wobei ihm während der isothermen Kompression eine Wärmemenge  $\Delta Q_2$  entzogen werden muss, damit seine Temperatur konstant bleibt. Schließlich wird das System durch eine adiabatische Kompression wieder in den Ausgangszustand 1 = ( $V_1, p_1, T_1$ ) zurückgebracht. Eine solche gedachte, idealisierte Maschine, die einen Carnot-Prozess durchläuft, heißt *Carnot-Maschine*.

Wir wollen nun die beim Carnot-Prozess aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemengen und mechanischen Energien berechnen.

**1. Schritt: Isotherme Expansion vom Zustand 1 zum Zustand 2.** Nach dem ersten Hauptsatz gilt wegen  $T = \text{const}$ :

$$dQ = p \cdot dV,$$

d.h., die in das System hineingesteckte Wärmemenge pro mol  $\Delta Q_1$  ist gleich der Arbeit, die das System bei der Expansion nach außen abgibt. Wegen (10.82) gilt:

$$\begin{aligned} \Delta Q_1 &= -\Delta W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV \\ &= R \cdot T_1 \cdot \ln(V_2/V_1). \end{aligned} \quad (10.85a)$$

**2. Schritt: Adiabatische Expansion vom Zustand 2 zum Zustand 3.** Hier gilt:

$$dQ = 0 \Rightarrow dU = -p \, dV = \Delta W_{23}. \quad (10.85b)$$

Die nach außen abgegebene und daher negative Ausdehnungsarbeit  $\Delta W_{23}$  ist gleich der Abnahme  $\Delta U = U(T_2) - U(T_1)$  der inneren Energie.

**3. Schritt: Isotherme Kompression vom Zustand 3 zum Zustand 4.** Analog zum 1. Schritt ist hier die bei der tieferen Temperatur  $T_2$  abgegebene Wärmemenge  $\Delta Q_2$  gleich der am System geleisteten Arbeit:

$$\Delta W_{34} = R \cdot T_2 \cdot \ln(V_3/V_4) = -\Delta Q_2 > 0. \quad (10.85c)$$

**4. Schritt: Adiabatische Kompression vom Zustand 4 in den Ausgangszustand 1.** Die bei der Kompression in das System gesteckte Arbeit  $\Delta W_{41}$  ist gleich der Zunahme seiner inneren Energie:

$$\Delta U = U(T_1) - U(T_2). \quad (10.85d)$$

**Gesamtbilanz.** Da die beim 2. Schritt vom System geleistete Arbeit gleich der beim 4. Schritt in das System hineingesteckten Arbeit ist, wird beim Kreisprozess nur durch die isothermen Schritte ein Nettoarbeitsbetrag vom System abgegeben. Für diese Arbeit erhalten wir (Abb. 10.52):

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta W_{12} + \Delta W_{34} \\ &= R \cdot T_1 \cdot \ln(V_1/V_2) + R \cdot T_2 \cdot \ln(V_3/V_4). \end{aligned}$$

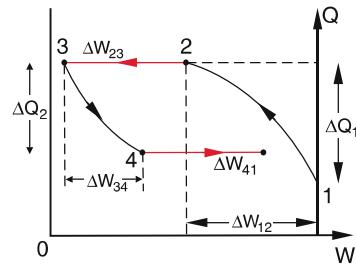
Da für die adiabatischen Prozesse  $2 \rightarrow 3$  und  $4 \rightarrow 1$  gilt:

$$\begin{aligned} T_1 \cdot V_2^{\kappa-1} &= T_2 \cdot V_3^{\kappa-1} \text{ und} \\ T_1 \cdot V_1^{\kappa-1} &= T_2 \cdot V_4^{\kappa-1}, \end{aligned}$$

folgt durch Division beider Gleichungen:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \ln(V_3/V_4) = -\ln(V_1/V_2).$$

### 10.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik



**Abbildung 10.52** Wärmeaustausch und Nettoarbeitsleistung  $\Delta W = \Delta W_{34} - \Delta W_{12}$  in einer Carnot-Maschine

Dies ergibt dann für die Nettoarbeit:

$$\Delta W = R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln(V_1/V_2). \quad (10.86)$$

Die Maschine hat also die Wärmemenge  $\Delta Q_1$  aufgenommen und die Arbeit  $\Delta W < 0$  nach außen abgegeben.

Eine solche Maschine, welche Wärmeenergie in mechanische Arbeit umwandelt, heißt **Wärme-Kraft-Maschine**.

Die Carnot-Maschine hat die Wärmemenge  $\Delta Q_1$  dem Reservoir entnommen. Die abgegebene Wärmemenge  $\Delta Q_2$  geht im Allgemeinen verloren. Deshalb definiert man als Wirkungsgrad der Maschine die von ihr verrichtete Arbeit dividiert durch die von ihr bei der Temperatur  $T_1$  aufgenommene Wärmeenergie  $\Delta Q_1$ . Dann wird der Wirkungsgrad der Carnot-Maschine

$$\eta = \left| \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} \right| = \frac{R(T_1 - T_2) \cdot \ln(V_2/V_1)}{R \cdot T_1 \cdot \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (10.87)$$

Dies ist ein bemerkenswertes Ergebnis:

Bei dem Kreisprozess kann also nicht die gesamte aufgenommene Wärmeenergie, sondern nur der Bruchteil  $\eta = (T_1 - T_2)/T_1 < 1$  der aufgenommenen Wärmeenergie in Arbeit umgewandelt werden. Dieser Anteil heißt *Exergie*. Der Rest der aufgenommenen Wärmeenergie (Anergie) wird wieder als Wärme  $\Delta Q_2$  bei einer tieferen Temperatur  $T_2$  an ein Kühlreservoir abgegeben. Die Energieerhaltung heißt dann:

$$\text{Energie} = \text{Exergie} + \text{Anergie}.$$

Der Wirkungsgrad  $\eta$  steigt mit steigenden Temperaturdifferenzen  $T_1 - T_2$ . Es ist also praktisch günstig,  $T_1$  so groß wie möglich,  $T_2$  so klein wie möglich zu machen. Wir werden jedoch im Abschn. 10.3.10 sehen, dass es nicht möglich ist,  $T_2 = 0$  zu erreichen, d.h.  $\eta$  ist prinzipiell  $< 1!$

Lässt man die Carnot-Maschine in umgekehrter Richtung den Kreisprozess durchlaufen, so transportiert sie Wärme vom kälteren Reservoir  $T_2$  zum wärmeren, wozu sie die ihr zugeführte Arbeit  $\Delta W = R \cdot (T_2 - T_1) \cdot \ln(V_1/V_2)$  braucht. Dies wäre der idealisierte Grenzfall einer Wärmepumpe, die auch als Kältemaschine eingesetzt wird (siehe Abschn. 10.3.14). Ihr Wirkungsgrad (auch **Leistungszahl** genannt) ist dann definiert als

$$\varepsilon_{WP} \underset{\text{Def}}{=} \frac{\Delta Q_1}{\Delta W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta}$$

d. h. als Quotient aus abgegebener Wärmeenergie  $\Delta Q_1$  zu hineingesteckter mechanischer Arbeit  $\Delta W$ .

**Man beachte:**  $\varepsilon_{WP}$  ist größer als 1.

Beispiel:  $T_1 = 30^\circ\text{C} = 303\text{ K}$   
 $T_2 = 10^\circ\text{C} = 283\text{ K} \Rightarrow \varepsilon_{WP} \leq 15,2$ .

Der „Arbeitsstoff“ unserer Carnot-Maschine ist ein ideales Gas und bei diesem reversiblen Kreisprozess wurden alle Energieverluste vernachlässigt. Reale Maschinen haben unvermeidliche Verluste, die durch Reibung der Kolben, innere Reibung des nichtidealen Gases, Wärmeleitung etc. entstehen. Dies wird den Wirkungsgrad der Maschine verringern. Wir wollen jetzt beweisen, dass in der Tat gilt:

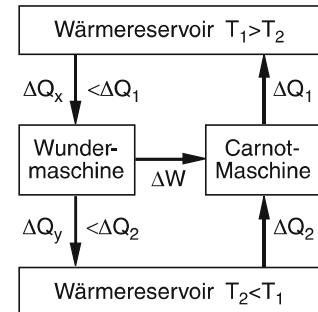
Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, deren Wirkungsgrad höher ist als der der Carnot-Maschine.

### Beweis

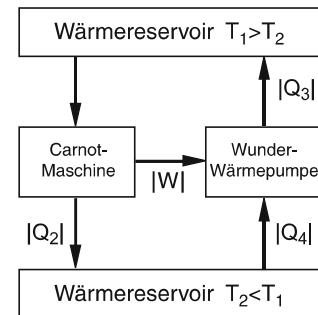
Wir nehmen an, es gäbe eine Wundermaschine WM, die einen höheren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine hat, d. h. sie braucht bei fester abgegebener mechanischer Energie  $\Delta W$  eine kleinere aufgenommene Wärmeenergie  $\Delta Q_x < \Delta Q_1$ . Wir schalten dann gemäß Abb. 10.53 diese Maschine zusammen mit einer in umgekehrter Richtung laufenden Carnot-Maschine und dimensionieren sie so, dass sie gerade die Arbeitsleistung  $\Delta W$  liefert, welche die Carnot-Maschine für ihren Betrieb als Wärmepumpe braucht. Die Carnot-Maschine transportiert dann die Wärmeenergie

$$|\Delta Q_1| = |\Delta Q_2| + |\Delta W|$$

vom kälteren in das wärmere Reservoir. Da wir angenommen hatten, dass die als Wärme-Kraft-Maschine arbeitende Maschine WM einen höheren Wirkungsgrad haben sollte als die Carnot-Maschine, braucht sie eine geringere Wärmeenergie  $\Delta Q_x$  aus dem Wärmereservoir bei der höheren Temperatur  $T_1$  als die Carnot-Maschine in



**Abbildung 10.53** Zum Beweis der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art



**Abbildung 10.54** Zum Beweis, dass die Leistungszahl einer Wärmepumpe nie größer sein kann als die einer als Wärmepumpe arbeitenden Carnot-Maschine

dieses Reservoir pumpt und sie gibt eine kleinere Wärmeenergie  $\Delta Q_y$  in das Wärmereservoir bei  $T_2$  ab, als die Carnot-Maschine ihm entnimmt. Das kombinierte System transportiert also ohne äußere Energiezufuhr Wärme vom kälteren zum heißeren Körper. Dies widerspricht dem durch alle bisherigen Erfahrungen gestützten zweiten Hauptsatz. Deshalb muss unsere Annahme falsch sein, d. h. es gibt keine Wärmekraftmaschine mit einem höheren Wirkungsgrad als dem der Carnot-Maschine. ■

**Anmerkung.** Diese Überlegungen lassen sich auch anstellen für eine vollkommen reversible Maschine  $M_2$ , deren Wirkungsgrad als Wärmepumpe  $\varepsilon_{WP} = 1/\eta$  größer als  $1/\eta_{Carnot}$  angenommen wird. Ersetzen wir in Abb. 10.53 die Carnot-Maschine durch eine „Wunder-Wärmepumpe“ und WM durch die Carnot-Maschine (Abb. 10.54), so folgt durch eine analoge Überlegung, dass  $\varepsilon_W$  nicht größer sein kann als  $(\eta_{Carnot})^{-1}$ . Dies sieht man folgendermaßen (Abb. 10.54): Die Carnot-Maschine läuft jetzt als Wärmekraftmaschine, die dem oberen Reservoir bei der Temperatur  $T_1$  die Wärmemenge  $Q_1$  entzieht und die Wärmemenge  $Q_2 = Q_1 - W$  an das untere Niveau bei der Temperatur  $T_2 < T_1$  abgibt. Die dabei freiwerdende Energie  $W$  wird an die Wärmepumpe abgegeben, die dem unteren Re-

servoir die Wärmemenge  $Q_4$  entnimmt und die Wärmemenge  $Q_3 = Q_4 + W$  an das obere Reservoir abgibt. Angenommen, die Leistungszahl der Wärmepumpe  $\varepsilon_{WP} = |Q_3|/W$  sei größer als die Leistungszahl  $\varepsilon_C = 1/\eta_C = |Q_1|/W$  der Carnot-Maschine. Dann folgt:  $|Q_3| > |Q_1|$  und  $|Q_4| = |Q_3| - W > |Q_2| = |Q_1| - W$ . Dies bedeutet aber, dass das System Carnot-Maschine plus Wärmepumpe Wärme vom kälteren zum wärmeren Reservoir pumpst, ohne Arbeit zu leisten. Dies widerspricht dem 2. Hauptsatz.

Die Leistungszahl  $\varepsilon_{WP}$  einer beliebigen Wärmepumpe kann nie größer sein als die der als Wärmepumpe arbeitenden Carnot-Maschine  $\varepsilon_C = T_1/(T_1 - T_2)$ .

Daraus folgt:

Alle vollkommen reversiblen Kreisprozesse haben den gleichen Wirkungsgrad

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

unabhängig vom Arbeitsmedium.

### 10.3.6 Äquivalente Formulierungen des zweiten Hauptsatzes

Wir können aus dieser Überlegung die folgenden Schlüsse ziehen:

- Der Wirkungsgrad  $\eta = \Delta W / \Delta Q_1$  jeder Wärmekraftmaschine ist immer kleiner als 1, d. h. Wärme kann nicht vollständig in mechanische Arbeit umgewandelt werden.
- Bei der Carnot-Maschine, die den maximal möglichen Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

hat, wäre  $\eta = 1$  nur möglich, wenn  $T_2 = 0$  würde. Wir werden aber sehen, dass dies durch den dritten Hauptsatz ausgeschlossen wird.

Der zweite Hauptsatz, der ebenso wie der erste Hauptsatz eine Erfahrungstatsache beschreibt und nicht ohne zusätzliche Annahmen bewiesen werden kann, lässt sich nun durch die folgenden äquivalenten Aussagen formulieren:

- Wärme fließt *von selbst* immer nur vom heißen zum kühleren Körper, nie in umgekehrter Richtung.
- Es gibt keine periodisch wirkende Maschine, die ohne äußere Energiezufuhr ein Wärmereservoir abkühlt und die dabei gewonnene Wärmeenergie vollständig in mechanische Energie

### 10.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik

umwandelt. Eine solche Maschine heißt ***Perpetuum mobile zweiter Art***. Man kann damit den zweiten Hauptsatz in Analogie zum ersten Hauptsatz auch so formulieren:

- Es gibt kein Perpetuum mobile zweiter Art.

#### Beispiel

Ein Perpetuum mobile zweiter Art wäre z. B. ein Schiff, dessen Maschinen ihre Energie aus dem Wärmeinhalt des Meeres entnehmen würden und damit ohne zusätzliche Energiezufuhr das Schiff antreiben könnten. ■

Nach dem ersten Hauptsatz wäre ein Perpetuum mobile zweiter Art nicht ausgeschlossen, da es nicht dem Energiesatz widerspricht. Deshalb gibt es auch immer noch zahlreiche „Erfinder“, welche (manchmal recht geistreiche) Vorschläge zur Konstruktion einer solchen Maschine machen. Das Patentamt lehnt sie allerdings allesamt ab!

Mit Hilfe des Carnot-Prozesses lässt sich ein Messverfahren für die thermodynamische Temperatur  $T$  (Kelvin-Temperatur) angeben, das unabhängig ist von der Thermometersubstanz und das z. B. bei sehr tiefen Temperaturen, bei denen Gasthermometer nicht mehr verwendbar sind (weil alle Gase kondensiert sind) eine wichtige Methode darstellt. Aus (10.85) folgt für die beim Carnot-Prozess aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärmemengen  $\Delta Q_1$  bzw.  $\Delta Q_2$ :

$$\frac{\Delta Q_1}{|\Delta Q_2|} = \frac{T_1}{T_2} .$$

Die Temperaturen zweier Wärmereservoirs lassen sich daher vergleichen, wenn man die beim Carnot-Prozess übertragenen Wärmemengen misst. Wird beispielsweise eins der Wärmebäder bei der Temperatur  $T_1 = 273,16\text{ K}$  des Tripelpunktes von Wasser gehalten, so folgt für  $T_2$ :

$$T_2 = 273,16 \cdot \frac{|\Delta Q_2|}{\Delta Q_1} = 273,16 \cdot (1 - \eta) .$$

Wird z. B. das bei der Temperatur  $T_1$  konstant gehaltene Wärmebad elektrisch geheizt, so lässt sich  $\Delta Q_1$  bestimmen. Der Wirkungsgrad  $\eta$  lässt sich als Verhältnis von verrichteter Arbeit  $\Delta W$  zur elektrisch gemessenen Wärmemenge  $\Delta Q_1$  berechnen.

Die so gewonnene Temperaturskala heißt ***thermodynamische Temperaturskala***.

Ein Kelvin (1 K) ist der 273,16ste Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes von Wasser.

### 10.3.7 Die Entropie

Man kann dem zweiten Hauptsatz durch Einführung einer neuen Zustandsgröße, der Entropie, eine elegante mathematische Formulierung geben. Führt man einem System bei einem infinitesimal kleinen Abschnitt eines reversiblen Prozesses bei der Temperatur  $T$  die Wärmemenge  $dQ$  zu, so nennen wir den Quotienten  $dQ/T$  die **reduzierte Wärmemenge**. Beim Carnotschen Kreisprozess können wir das System auf zwei verschiedenen Wegen vom Punkt 1 zum Punkt 3 im  $p$ - $V$ -Diagramm bringen, nämlich über den Punkt 2 bzw. über 4 (Abb. 10.51). Nur bei den isothermen Teilstücken wird Wärme vom System aufgenommen bzw. an die Umgebung abgegeben. Die Beträge der beiden reduzierten Wärmemengen  $|\Delta Q_1/T_1| = |\Delta Q_2/T_2|$  sind auf beiden Wegen gleich, wie man aus (10.85a,c) sofort sieht. Die beim gesamten Kreisprozess  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  aufgenommenen reduzierten Wärmemengen hängen nicht vom Weg ab, sondern nur vom Anfangs- und Endpunkt im  $p$ - $V$ -Zustandsdiagramm. Dies gilt nicht nur für den speziellen Fall des Carnotschen Kreisprozesses. Man definiert die auf einem infinitesimalen Teilstück eines (reversiblen) Kreisprozesses aufgenommene bzw. abgegebene reduzierte Wärmemenge

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (10.88)$$

als Änderung  $dS$  einer Größe  $S$ , die wir **Entropie** des Systems nennen mit der Dimension [J/K]. Da die Änderung  $\Delta S$  in einem System, das von einem definierten thermodynamischen Zustand in einen anderen Zustand gebracht wird, unabhängig vom Wege im Zustandsdiagramm ist und nur vom Anfangs- und Endpunkt abhängt, ist die Entropie  $S$  eine Zustandsgröße, die, zusammen mit Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und Volumen  $V$ , den Zustand eines Systems beschreibt.

Beim Carnotschen Kreisprozess ändern sich die reduzierten Wärmemengen nur bei den isothermen Teilstücken, für die gemäß (10.85) die Entropieänderung

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \pm R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (10.89)$$

ist. Für den gesamten reversiblen Kreisprozess ist

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} = -\frac{\Delta Q_2}{T_2},$$

und daher

$$\Delta S = 0.$$

Bei einem reversiblen Kreisprozess bleibt die Entropie konstant.

Bei isentropischen Prozessen muss  $\Delta S = 0$  gelten, d.h.  $\Delta Q = 0$  und  $T = \text{const}$ . Das System muss also auf konstanter Temperatur gehalten werden. Dies unterscheidet isentropische

Prozesse von adiabatischen Prozessen, bei denen auch  $\Delta Q = 0$  ist, aber die Temperatur  $T$  sich ändert.

Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes (10.72) lässt sich die Entropieänderung bei reversiblen Zustandsänderungen eines idealen Gases berechnen. Aus (10.72) folgt:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU + p dV}{T}. \quad (10.90)$$

Für 1 mol des Gases ist  $dU = C_V dT$  und  $p \cdot V_M = R \cdot T$ . Deshalb wird aus (10.90)

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dV}{V}. \quad (10.91)$$

Integriert man über einen Temperaturbereich von  $T_1$  bis  $T_2$ , in dem die molare Wärmekapazität  $C_V$  als konstant angesehen werden kann, so erhält man für die Entropieänderung eines Molekels bei Temperatur- und Volumenänderung (isobare Prozesse):

$$\Delta S_{\text{isobar}} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (10.92)$$

Ebenso erhält man bei Druckänderungen für isochore Prozesse ( $\Delta V = 0$ ) mit  $C_V = C_p - R$  und  $p_1/T_1 = p_2/T_2$ :

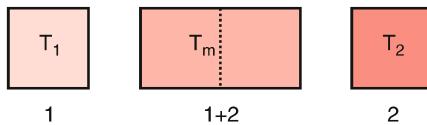
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{isochor}} &= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = (C_p - R) \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{isochor}} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (10.93)$$

Da die Entropie eine Zustandsgröße ist, hängt ihre Änderung  $\Delta S$  nicht von der Art des Prozesses ab, sondern nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems, sodass wir  $\Delta S$  auch für irreversible Vorgänge bestimmen können. Dies kann man wie folgt einsehen:

Wir betrachten eine Substanz bei der Temperatur  $T_1$  (z.B. einen festen Körper), die in einem Gasvolumen  $V$  bei der Temperatur  $T_1$  in Wärmekontakt mit dem Gas ist. Nun wird das Gas sehr langsam adiabatisch expandiert, sodass seine Temperatur langsam sinkt. Geschieht dies langsam genug, dann ist die Temperatur des Körpers immer gleich der des Gases, weil genügend Zeit für den Temperaturausgleich zur Verfügung steht. Schließlich ist die Temperatur des Systems auf  $T_2$  gesunken. Dieser Vorgang ist reversibel, da durch adiabatische Kompression der Anfangszustand des Gesamtsystems wieder erreichbar ist.

Betrachtet man die Substanz (ohne das Gas) isoliert, so ist seine Abkühlung ein irreversibler Vorgang, da Wärmeenergie an



**Abbildung 10.55** Zunahme der Entropie beim Temperaturaustausch zwischen zwei gleichen Körpern, die ursprünglich auf verschiedenen Temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$  waren

die Umgebung abgegeben wird. Die Entropieänderung der Substanz ist dann

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{irr}}}{T} = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} < 0 \quad \text{für } T_2 < T_1 , \quad (10.94)$$

wie bei der reversiblen Zustandsänderung, während die Entropie der Umgebung (die sich erwärmt) zunimmt.

Wir wollen nun anhand von drei Beispielen zeigen, dass bei irreversiblen Prozessen in abgeschlossenen Systemen die Entropie immer zunimmt:  $\Delta S_{\text{irrev.}} > 0$ .

Als erstes Beispiel betrachten wir in Abb. 10.55 zwei ansonsten gleiche Körper mit der spezifischen Wärme  $c$ , die durch Wärmezufuhr auf unterschiedliche Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ) gebracht wurden. Ihre Wärmeenergie ist dann  $Q_1 = mcT_1$  bzw.  $Q_2 = mcT_2$ . Werden sie in thermischen Kontakt gebracht, so fließt Wärmeenergie von 1 nach 2 so lange, bis sich die Temperaturen ausgeglichen haben und die Mischtemperatur  $T_m$  erreicht ist. Wenn sonst keine Wärmeenergie verloren geht, ist  $T_m$  wegen  $\Delta Q_1 = mc(T_m - T_1) = -\Delta Q_2 = mc(T_2 - T_m)$ :

$$T_m = \frac{T_1 + T_2}{2} . \quad (10.95)$$

Die Änderung der Entropie  $S_1$  des Körpers 1 ist

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_{T_1}^{T_m} \frac{dQ}{T} = mc \int_{T_1}^{T_m} \frac{dT}{T} \\ &= mc \ln(T_m/T_1) . \end{aligned}$$

Da  $T_m < T_1$  ist, folgt:  $\Delta S_1 < 0$ .

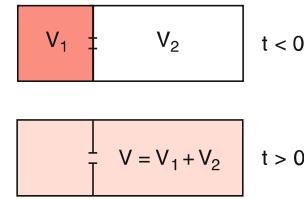
Die Änderung von  $S_2$  ist entsprechend:

$$\Delta S_2 = mc \ln(T_m/T_2) ,$$

wobei  $\Delta S_2 > 0$  ist, sodass die gesamte Änderung der Entropie des Systems

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \ln \frac{T_m^2}{T_1 \cdot T_2} . \quad (10.96)$$

### 10.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik



**Abbildung 10.56** Diffusion von Molekülen aus einem Teilvolumen  $V_1$  nach Öffnen des Loches L in einer Trennwand zur Zeit  $t = 0$ . Nach genügend langer Zeit  $t > 0$  füllen die Moleküle das ganze Volumen  $V$  aus

Da  $T_m = (T_1 + T_2)/2$  ist, wird  $T_m^2/(T_1 T_2) > 1$  (weil das arithmetische Mittel immer  $\geq$  dem geometrischen Mittel ist) und damit wird  $\Delta S > 0$ .

Die Entropie des Systems nimmt also bei diesem irreversiblen Vorgang zu. Der Vorgang ist irreversibel, weil nach dem zweiten Hauptsatz vom Mischzustand aus der Körper 1 nicht wieder erwärmt werden kann auf Kosten der Abkühlung von 2, ohne dass dies von außen erzwungen würde.

Unser zweites Beispiel, das uns auch eine physikalische Interpretation der Entropie gibt, betrifft die Diffusion eines idealen Gases aus einem kleinen Volumen  $V_1$  durch ein Loch in das größere Volumen  $V_2$  (Abb. 10.56). Das Gas sei anfangs ( $t < 0$ ) im Volumen  $V_1$  eingegrenzt. Zur Zeit  $t = 0$  wird ein Loch in der Trennwand geöffnet, sodass die Moleküle nach einer gewissen Zeit  $t > 0$  das ganze Volumen  $V = V_1 + V_2 \gg V_1$  gleichmäßig ausfüllen.

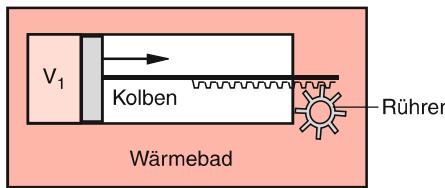
Das Gas behält dabei seine anfängliche Temperatur (*Gay-Lussac-Versuch*), d. h., die Diffusion ist ein isothermer Vorgang.

Er ist nicht reversibel, weil es sehr unwahrscheinlich ist (siehe unten), dass alle Moleküle wieder durch die enge Öffnung in das Volumen  $V_1$  zurückkehren. Man kann jedoch die Entropieänderung mit Hilfe eines reversiblen Ersatzprozesses berechnen, nämlich der isothermen Expansion mit gleichem Anfangs- und Endzustand wie bei dem Diffusionsvorgang. Bei dieser isothermen Expansion wird die Wärmemenge  $\Delta Q$  aufgenommen (siehe Abschn. 10.3.5). Da die reduzierten Wärmemengen  $\Delta Q/T$  nicht vom Wege abhängen, sondern nur vom Anfangs- und Endzustand, muss die Entropieänderung, die nach (10.89) für die isotherme Expansion

$$\Delta S = R \cdot \ln(V/V_1) \quad (10.97)$$

ist, auch für die isotherme Diffusion gleich sein. Man kann dies auch daran sehen, dass man die Diffusion in Gedanken in zwei Teilschritte zerlegen kann (Abb. 10.57): Das Gas treibt wie beim Carnot-Prozess bei der isothermen Expansion einen Kolben an und entzieht einem Wärmereservoir dabei die Wärmemenge  $\Delta Q_1$ . Die bei der Expansion verrichtete Arbeit  $\Delta W = \Delta Q_1$  wird benutzt, um ein Rührwerk anzutreiben, welches dem Wärmebad durch Reibung die Wärmemenge  $\Delta Q_1$  wieder zuführt.

Da in (10.97)  $V > V_1$ , muss  $\Delta S > 0$  sein.



**Abbildung 10.57** Zerlegung des Diffusionsprozesses in Abb. 10.56 in zwei Teilschritte: Isotherme Expansion und Umwandlung der dabei geleisteten Arbeit in Wärme des Wärmebades

Mit Hilfe dieses Diffusionsexperimentes kann eine statistische Deutung der Entropie gegeben werden.

Wir betrachten dazu ein Molekül im Volumen  $V_1$ . Bevor das Loch in der Trennwand geöffnet wird, ist die Wahrscheinlichkeit, dieses Molekül im Volumen  $V_1$  zu finden,  $w = 1$ , weil es ja mit Sicherheit in  $V_1$  sein muss.

Nach Öffnen des Lochs ist die Wahrscheinlichkeit, das Molekül in  $V_1$  zu finden, auf  $w_1 = V_1/(V_1 + V_2)$  gesunken. Bei zwei Molekülen ist die Wahrscheinlichkeit, beide Moleküle in  $V_1$  zu finden, das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten, sodass wir für  $N$  Moleküle erhalten:

$$w_N = \left( \frac{V_1}{V} \right)^N \quad \text{mit } V = V_1 + V_2. \quad (10.98)$$

Für 1 mol ist  $N = N_A = R/k$ , wobei  $R$  die Gaskonstante und  $k$  die Boltzmann-Konstante ist. Für die Wahrscheinlichkeit,  $N_A$  Moleküle alle im Teilvolumen  $V_1$  bzw. im gesamten Volumen  $V$  zu finden, ergibt sich damit

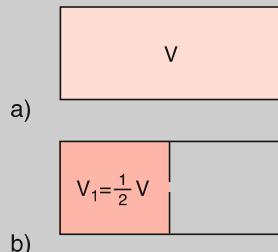
$$w_{N_A} = \left( \frac{V_1}{V} \right)^{R/k}. \quad (10.99)$$

### Beispiel

Sei  $V_1 = \frac{1}{2}V$ ,  $N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . Dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass alle Moleküle eines Mols gleichzeitig in einer Hälfte des Volumens sind:

$$w = 2^{-6 \cdot 10^{23}} \approx 10^{-1.8 \cdot 10^{23}},$$

also praktisch gleich Null (Abb. 10.58)!



**Abbildung 10.58** Die Wahrscheinlichkeit, dass alle  $N$  Moleküle gleichzeitig im Volumen  $V_1 = \frac{1}{2}V$  sind, ist  $w = (\frac{1}{2})^N$

Wegen der großen Exponenten ist es günstiger, den Logarithmus der Wahrscheinlichkeit anzugeben.

Aus (10.99) folgt:

$$k \cdot \ln w = R \cdot \ln \frac{V_1}{V} = -R \ln \frac{V}{V_1}. \quad (10.100)$$

Nun ist aber gemäß (10.97) die rechte Seite von (10.100) gleich der Änderung der Entropie  $S$ . Wir erhalten deshalb für die Entropieänderung beim Übergang vom Zustand 1 (alle Moleküle im Volumen  $V_1$ ) zum Zustand 2 (Moleküle über das Volumen  $V = V_1 + V_2$  verteilt) das Ergebnis:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(V) - S(V_1) = k \cdot (\ln w(V) - \ln w(V_1)) \\ &= k \cdot \ln \frac{w_{\text{nachher}}}{w_{\text{vorher}}} \end{aligned} \quad (10.101a)$$

und sehen daraus, dass die Entropiedifferenz bei der Diffusion der Moleküle vom Anfangszustand mit der Wahrscheinlichkeit  $w_{\text{vorher}}$  in einen neuen Zustand mit  $w_{\text{nachher}}$

$$\Delta S = k \cdot \left( \ln \frac{W_{\text{nachher}}}{W_{\text{vorher}}} \right) \quad (10.101b)$$

ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ist, mit der ein thermodynamischer Zustand in einen anderen übergeht.

Man kann dies allgemein formulieren: Die Wahrscheinlichkeit  $w$ , mit der ein Zustand eingenommen wird, ist proportional zur Zahl  $Z = W$  der Möglichkeiten, mit denen dieser Zustand realisiert werden kann. Deshalb gilt:  $w_{\text{nachher}}/w_{\text{vorher}} = W_{\text{nachher}}/W_{\text{vorher}}$ .

### Beispiel

Wenn  $N$  Teilchen mit Energien  $n_i E_0$ , die ganzzahlige Vielfache einer Minimalenergie  $E_0$  sind, einen Zustand der Gesamtenergie  $E = \sum_{i=1}^N n_i E_0$  annehmen, dann ist die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten gleich der Zahl der Kombinationen der ganzen Zahlen  $n_i$ , für die  $E/E_0 = \sum n_i$  gilt. ■

Deshalb kann man die Entropie  $S$  eines thermodynamischen Zustandes, der  $Z = W$  Realisierungsmöglichkeiten hat, durch

$$S = k \cdot \ln W \quad (10.101c)$$

ausdrücken.

Die Entropie ist proportional zur Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines thermodynamischen Zustandes.

Als drittes Beispiel wollen wir die Entropiezunahme bei der Mischung zweier verschiedener Molekülsorten X und Y untersuchen: Zu Anfang sollen alle  $N_X$ -Moleküle im Volumen  $V_1$  und alle  $N_Y$ -Moleküle in  $V_2$  sein. In beiden Volumina sollen gleicher Druck  $p$  und gleiche Temperatur  $T$  vorliegen, sodass  $N_X/V_1 = N_Y/V_2$  gilt. Lassen wir jetzt die Moleküle durch ein Loch in der Trennwand diffundieren, so ist dies ein irreversibler Vorgang und die Entropie steigt an, weil sich sowohl die  $N_X$ - als auch die  $N_Y$ -Moleküle auf das größere Volumen  $V = V_1 + V_2$  verteilen können, d. h. die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten dieses Zustandes ist größer als im getrennten Anfangszustand. Die Änderung der Entropie für die  $N_X$ -Teilchen ist:

$$\begin{aligned}\Delta S_X &= k \cdot \ln \left( \frac{V}{V_1} \right)^{N_X} = k \cdot N_X \ln \frac{V}{V_1} \\ &= k \cdot N_X \ln \frac{N_X + N_Y}{N_X}\end{aligned}$$

und für die  $N_Y$ -Teilchen der Sorte Y:

$$\Delta S_Y = k \cdot N_Y \ln \frac{N_X + N_Y}{N_Y},$$

sodass für die gesamte Entropiezunahme, die auch *Mischungsentropie*  $\Delta S_m$  heißt, gilt:

$$\begin{aligned}\Delta S_m &= \Delta S_X + \Delta S_Y \\ &= k \left[ N_X \ln \frac{N_X + N_Y}{N_X} + N_Y \ln \frac{N_X + N_Y}{N_Y} \right].\quad (10.102)\end{aligned}$$

Man sieht aus diesen Beispielen, dass immer nur Entropiedifferenzen definiert werden. Die Entropie  $S(T, p, V)$  eines thermodynamischen Zustandes ist bisher nur bis auf eine additive Konstante  $S_0$  festgelegt

$$S = S_0 + \Delta S.\quad (10.103)$$

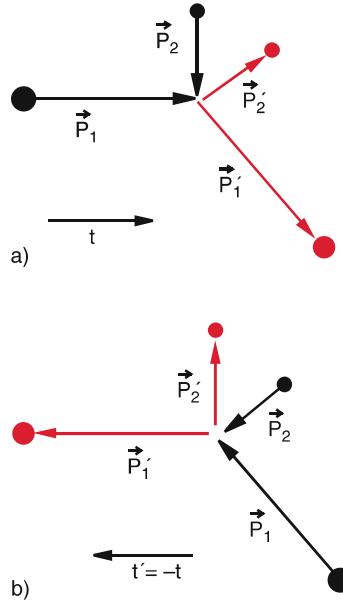
Wir wollen den Wert von  $S_0$  im Abschn. 10.3.10 diskutieren.

### 10.3.8 Reversible und irreversible Prozesse

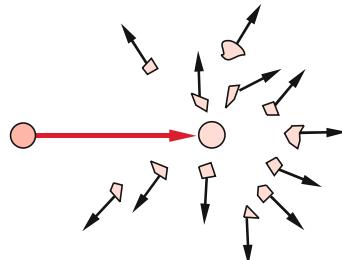
Bei einem vollkommen elastischen Stoß zwischen zwei Teilchen sind Energie und Impuls des Systems vor und nach dem Stoß gleich (siehe Abschn. 4.2). Würde man einen solchen Stoßvorgang filmen, so könnte man den Film rückwärts laufen lassen (d. h. die Zeitrichtung umkehren), ohne dass dies dem Zuschauer auffallen würde (Abb. 10.59). Der inverse Stoßvorgang in Abb. 10.59b hat die gleiche Wahrscheinlichkeit wie der ursprüngliche Vorgang, d. h., der Stoßprozess ist vollkommen reversibel. Man sagt auch: Er ist zeitinvariant, d. h., man kann  $t$  durch  $-t$  ersetzen, ohne physikalische Gesetze zu verletzen.

Im Gegensatz dazu ist der Stoßprozess in Abb. 10.60 bei dem ein Geschoss auf eine Glaskugel trifft, die dann in viele Einzelbruchstücke zerplatzt, ein irreversibler Vorgang. Es ist sehr

### 10.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik



**Abbildung 10.59** Reversible Stoßprozess. Bei Zeitumkehr des Stoßvorganges kehren sich alle Impulsvektorpfeile um



**Abbildung 10.60** Stoß einer Stahlkugel mit einer Hohlkugel aus Glas, die in viele Bruchstücke zerplatzt, als Beispiel für einen irreversiblen Prozess

unwahrscheinlich, dass der Umkehrprozess (bei dem alle Splitter wieder zusammentreffen und daraus die Glaskugel bilden, welche dann das Geschoss aussendet), wirklich eintritt. Auch bei diesem Prozess kann man natürlich argumentieren, dass Geschoss und Glaskugel aus Atomen bestehen, von denen jedes Atom an einem Stoßprozess teilnimmt, der reversibel ist. Warum ist dann der makroskopische Prozess irreversibel?

Diese Frage hängt wieder mit der Zahl der Realisierungsmöglichkeiten vor und nach dem Stoß zusammen, und damit mit der Entropie. Während vor dem Stoß die Glaskugel in Ruhe war und das Geschoss einen wohldefinierten Impuls hatte, gibt es für die Glassplitter sehr viele Möglichkeiten der Verteilung ihrer Impulse, die alle Energie- und Impulssatz erfüllen. Die bei einem Versuch beobachtete Verteilung ist nur *eine* von sehr vielen möglichen Verteilungen. Beim nächsten Versuch unter gleichen Anfangsbedingungen wird wahrscheinlich eine andere Verteilung auftreten. Die Entropie nimmt bei einem solchen Prozess zu. Dies ist die Signatur eines irreversiblen Prozesses.

Wir können daher einen irreversiblen Vorgang folgendermaßen definieren:

- Eine Zustandsänderung eines abgeschlossenen Systems ist irreversibel, wenn ihre Umkehr zum Ausgangszustand nicht von alleine, sondern nur unter äußerer Einwirkung möglich ist.
- Eine Zustandsänderung heißt irreversibel, wenn sich die Entropie des abgeschlossenen Systems dabei vergrößert.

Man beachte, dass diese Aussagen nur für *geschlossene Systeme* gelten, die keinerlei Wechselwirkungen mit ihrer Umgebung haben.

Für ein makroskopisches Teilsystem kann die Entropie durchaus abnehmen auf Kosten der Entropiezunahme der anderen Teilsysteme.

Beispiele sind

- die Kristallbildung aus der Schmelze, wo aus einem ungeordneten Zustand (der Flüssigkeit) ein geordneter Zustand (der Einkristall) entsteht, wobei die Entropie sinkt, aber die der Umgebung stärker ansteigt, oder
- alle Lebewesen, die geordnete Zellstrukturen aufbauen auf Kosten der Entropiezunahme ihrer Umgebung.

In all diesen Fällen nimmt die Entropie des Gesamtsystems immer zu.

Geordnete Strukturen können sich also „von selbst“ nur bilden in *offenen Systemen*, fern vom thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses Ungleichgewicht zwischen dem offenen System und seiner Umgebung ermöglicht die Aufnahme von Energie und die Erniedrigung der Entropie des offenen Systems [10.3].

Bei allen makroskopischen *abgeschlossenen* Systemen kommen streng genommen keine reversiblen Zustandsänderungen vor, weil immer ein (wenn auch kleiner) Teil der Bewegungsenergie durch unvermeidliche Reibung in Wärme umgewandelt wird. Ein Beispiel ist ein schwingendes Pendel. Auf Grund der Reibung wird die Amplitude der Pendelschwingung abnehmen, d. h. eine Schwingung nach rechts wird nicht exakt umgekehrt in die Schwingung nach links.

Es ist interessant, dass die Richtung der Zeit mit der Entropiezunahme  $dS/dt$  verknüpft ist, durch die ein Zeitpfeil vorgegeben ist und uns ermöglicht, zwischen Vergangenheit und Zukunft zu unterscheiden [10.12]. Bei völlig reversiblen Prozessen würde eine Zeitumkehr nichts an physikalischen Phänomenen ändern.

### 10.3.9 Freie Energie und Enthalpie

Die Hauptsätze enthalten die wesentlichen Aussagen der Thermodynamik. Um sie auf spezielle Probleme anzuwenden, ist es zweckmäßig, eine neue Zustandsgröße, die **freie Energie**  $F$  einzuführen:

$$F \stackrel{\text{Def}}{=} U - T \cdot S . \quad (10.104)$$

Mit Hilfe der Entropie  $S$  können wir den ersten Hauptsatz (10.71)

$$dU = dQ_{\text{irr}} + dQ_{\text{rev}} + dW$$

umformen. Mit  $dQ_{\text{rev}} = T dS$  erhält man durch Einsetzen von  $dF = dU - T dS - S dT$  in (10.71).

$$dF = dQ_{\text{irr}} + dW - S dT \leq dW - S dT , \quad (10.105)$$

wobei das Gleichheitszeichen für reversible, das  $<$ -Zeichen für irreversible Prozesse gilt.

Für isotherme Prozesse ist  $dT = 0$ , sodass sich dann (10.105) reduziert zu

$$dF \leq dW \Rightarrow -dW \leq -dF . \quad (10.106a)$$

Das bedeutet:

- Die Zunahme der freien Energie eines isothermen Systems ist höchstens gleich der in das System hineingeckten Arbeit.
- Die maximale Arbeitsenergie, die ein isothermes System nach außen abgeben kann, ist gleich der Abnahme seiner freien Energie.

Die Differenz

$$U - F = TS$$

heißt auch *gebundene Energie*. Aus

$$\begin{aligned} dU &= dQ + dW , \\ dF &\leq dW \end{aligned}$$

folgt durch Subtraktion:

$$d(U - F) \geq dQ .$$

Bei reversiblen isothermen Prozessen wird die *gebundene Energie*  $U - F$  in Wärme umgewandelt und steht deshalb für die Verrichtung von Arbeit nicht zur Verfügung.

Der zweite Hauptsatz heißt dann:

Die Änderung der gebundenen Energie  $U - F$  bei isothermen Prozessen ist mindestens gleich der zugeführten Wärmemenge, die Zunahme der freien Energie höchstens gleich der am System verrichteten Arbeit.

Geht der isotherme Prozess ohne Volumenänderung, d. h. ohne Arbeitsleistung vor sich, so folgt aus

$$dF \leq dW = 0 , \quad (10.106b)$$

dass die freie Energie abnimmt.

Ein von selbst eintretender isothermer Vorgang ohne Arbeitsleistung erfolgt immer in der Richtung, in der die freie Energie abnimmt. Die Entropie nimmt dann wegen  $T \cdot S = U - F$  und  $U = \text{const}$  zu!

Da die meisten in der Natur vorkommenden Prozesse irreversibel verlaufen, nimmt die freie Energie des Weltalls und damit seine Fähigkeit, Arbeit zu verrichten, dauernd ab. Man kann auch sagen, dass alle irreversiblen Vorgänge stets in Richtung auf einen Ausgleich bestehender Temperaturdifferenzen ablaufen, da dann die Entropie zunimmt (siehe Beispiel im vorigen Abschnitt). Pessimisten sagen: Die Welt strebt ihrem Wärmemodell entgegen, d. h. einem Zustand, bei dem in der ganzen Welt überall gleiche Temperaturen, Dichten und gleiche Zusammensetzung der Materie herrscht. Ist dieser Zustand erreicht, so kann keine Entwicklung mehr stattfinden und kein Leben existieren, da z. B. alle Organismen ihre für die Lebensvorgänge notwendigen Energien aus den Temperaturdifferenzen der Umwelt bestreiten. Bis dahin wird es aber noch eine Weile dauern. Allerdings ist umstritten, ob man das Weltall überhaupt als abgeschlossenes System auffassen kann.

Als letzte Größe wollen wir noch die **freie Enthalpie G** (auch **Gibbssches Potential** genannt) einführen durch die Definition:

$$G = U + pV - TS = H - TS. \quad (10.107)$$

Für das totale Differential von  $G$  gilt dann:

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT, \quad (10.108a)$$

Aus dem ersten Hauptsatz

$$dU + p dV = T dS \quad (10.108b)$$

folgt dann:

$$dG = V dp - S dT. \quad (10.108c)$$

### 10.3.10 Chemische Reaktionen

Chemische Reaktionen bilden die Grundlagen für alle Lebensvorgänge. Die Verwertung der Nahrung oder der Abbau von Abfallstoffen geschehen über chemische Reaktionen. Es ist deshalb von großem Interesse zu untersuchen, wann chemische Reaktionen von selbst ablaufen und wann sie äußere Energiezufuhr zu ihrem Start benötigen.

Das Gibbssche Potential  $G$  spielt eine große Rolle bei chemischen Reaktionen, die ja meistens bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ablaufen. Es heißt deshalb auch **chemisches Potential**. Das chemische Potential von 1 mol einer Substanz wird mit  $\mu$  bezeichnet. Bei chemischen Reaktionen liegen im Allgemeinen mehrere Komponenten vor, die miteinander reagieren. Sind von der  $i$ -ten Komponente  $v_i$  Mole

### 10.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik

vorhanden, so ist die gesamte freie Enthalpie aller Komponenten vor der Reaktion:  $G = \sum v_i \mu_i$ , wenn  $\mu_i$  das Gibbsche Potential für 1 mol der Komponente  $i$  ist.

Durch die Mischung der Komponenten erhöht sich jedoch die Entropie des Systems um die Mischungsentropie (siehe (10.102))

$$\Delta S_m = -R \cdot \sum_i v_i \ln x_i, \quad (10.109)$$

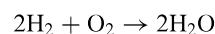
wobei  $x_i = v_i / \sum v_i$  der Molenbruchteil der  $i$ -ten Komponente ist.

$$-T \Delta S_m = RT \sum_i v_i \ln x_i$$

Eine chemische Reaktion zwischen den Molekülen  $A_i$ , die zu Reaktionsprodukten  $B_j$  führen, heißt dann:

$$\sum_{i=1}^k v_i A_i \rightarrow \sum_{j=k+1}^p v_j B_j \quad (10.110)$$

Bei der Reaktion kann sich die Molzahl  $v_i$  ändern. So ist z. B. bei der Reaktion



$$v_1 = 2, v_2 = 1, v_3 = 2 \Rightarrow \sum v_i \neq \sum v_j.$$

Ändert sich bei der Reaktion die Molzahl  $v_i$  der  $i$ -ten Komponente um  $\Delta v_i$ , so ändert sich die freie Enthalpie nach (10.108a) mit  $dp = dT = 0$  um

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum \Delta v_i \mu_i - T \cdot \Delta S_m \\ &= \sum \Delta v_i \mu_i \\ &\quad - RT \cdot \sum (v_i + \Delta v_i) \ln x'_i, \end{aligned} \quad (10.111a)$$

mit  $x'_i = (v_i + \Delta v_i) / \sum (v_i + \Delta v_i)$ .

Wenn eine Reaktion von selbst ablaufen soll, muss die freie Enthalpie  $G$  abnehmen, d. h.  $\Delta G > 0$ . Gleichgewicht wird erreicht, wenn  $G$  minimal wird, also  $\Delta G$  den größten negativen Wert annimmt.

Ändert sich die Gesamtzahl der Mole bei der Reaktion, bei der der Bruchteil  $\xi_i$  der Substanz  $i$  reagiert, nicht, so kann man mit der chemischen **Gleichgewichtskonstanten**

$$K = \exp \left[ \sum v_i \cdot \mu_i / RT \right]$$

die Änderung der freien Enthalpie schreiben als

$$\Delta G = RT \left[ \ln K + \sum \xi_i \ln v_i \right]. \quad (10.111b)$$

Wenn alle Komponenten in der Menge von 1 Mol vorliegen, so vereinfacht sich (10.111b) zu

$$\Delta G(1 \text{ mol}) = RT \ln K . \quad (10.111c)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  einer chemischen Reaktion ist also direkt mit der Änderung  $\Delta G$  des Gibbschen Potentials verknüpft.

### 10.3.11 Thermodynamische Potentiale; Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen

Die bisher eingeführten Größen innere Energie  $U$ , freie Energie  $F$ , Gibbsches Potential  $G$  und Enthalpie  $H$  bezeichnet man auch als **thermodynamische Potentiale**. Der Vorteil ihrer Einführung besteht darin, dass man alle Zustandsgrößen als partielle Ableitungen der Potentiale schreiben kann. Die totalen Differentiale sind:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT$$

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

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

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

wobei der untere Index an den Klammern die bei dem Prozess konstant bleibende Größe angibt. Der Vergleich mit den aus den vorhergehenden Überlegungen erhaltenen Gleichungen

$$dF = -p dV - S dT , \quad (10.105)$$

$$dU = -p dV + T dS , \quad (10.90)$$

$$dG = V dp - S dT , \quad (10.108c)$$

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp \\ &= dQ + V dp \end{aligned} \quad (10.77)$$

ergibt die folgenden Relationen zwischen den Zustandsgrößen und den **Thermodynamischen Potentiale**:

Für die Entropie gilt:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (10.112a)$$

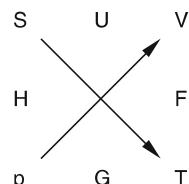
für den Druck

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S , \quad (10.112b)$$

während sich für das Volumen ergibt:

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S . \quad (10.112c)$$

Jedes thermodynamische Potential kann mit seinen natürlichen Variablen als Nachbarn in folgendem Merkschema angeordnet werden (Guggenheim-Quadrat nach Edward Guggenheim 1901–1970).



Um die Ableitung eines thermodynamischen Potentials nach einer Variablen zu erhalten, geht man von dem Potentialsymbol zu der Variablen, nach der abgeleitet wird und dann über die diagonalen Pfeile zum Ergebnis. In Pfeilrichtung wird das Ergebnis positiv, entgegen der Pfeilrichtung negativ.

Beispiele:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T ; \quad \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S ;$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p ; \quad \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_V = V .$$

Man kann sich die Anordnung der Buchstaben im Schema mithilfe des verbalen Spruches:

**SUV Hilft Fysikern bei Großen Taten**

merken.

Ein Anwendungsbeispiel der thermodynamischen Potentiale wird im Abschn. 10.4.2 bei der Clausius-Clapeyron-Gleichung illustriert.

### 10.3.12 Gleichgewichts-Zustände

Die thermodynamischen Potentiale spielen in der Thermodynamik eine analoge Rolle wie das mechanische Potential  $E_p$ , aus dem sich die Kräfte, welche die Bewegungsänderungen der Teilchen bewirken, als Gradienten von  $E_p$  ergeben. Auch hier sind es die Gradienten der thermodynamischen Potentiale, welche Prozesse in Gang halten, bis die Minima der Potentiale erreicht sind.

Ein System ist im Gleichgewicht, wenn sich an seinem Zustand ohne Einwirkung von außen zeitlich nichts ändert. Wenn sich ein System durch äußere Einflüsse ändert, aber nach Beendigung dieser Einwirkungen wieder in seinen alten Zustand

zurückkehrt, so heißt das Gleichgewicht stabil, entfernt sich das System auch nach Beendigung der äußeren Einflüsse weiter aus seiner Gleichgewichtslage, so handelt es sich um ein labiles Gleichgewicht. Ein mechanisches Beispiel für ein stabiles Gleichgewicht ist eine Masse  $m$  an einer um eine horizontale Achse drehbaren Stange, dessen stabiles Gleichgewicht dem Minimum der potentiellen Energie entspricht. Ein labiles Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Masse genau oberhalb des Drehpunktes ruht (Maximum der potentiellen Energie). Jede kleine Störung treibt das Stangenpendel weg von der labilen hin zur stabilen Gleichgewichtslage. Bei einem thermodynamischen System übernehmen die thermodynamischen Potentiale die Rolle der potentiellen Energie in unserem mechanischen Beispiel. Wir wollen das für einige spezielle Prozesse erläutern:

Ein thermodynamisches System mit der inneren Energie  $U$ , bei der Temperatur  $T$  möge das Volumen  $V$  einnehmen und stehe unter dem äußeren Druck  $p$ . Eine beliebige Veränderung des Systems wird durch die Differentiale  $dU$ ,  $dT$ ,  $dp$  und  $dV$  beschrieben. Verläuft die Änderung reversibel, so gilt z. B. für die bei adiabatischer Volumenvergrößerung verrichtete Arbeit nach (10.64)  $dW = -p dV$  und die innerer Energie ändert sich um  $dU = dW$ .

Bei irreversiblen Prozessen wird Wärme erzeugt, die dem System verloren geht, sodass sich seine Gesamtenergie verringert. Gleichgewicht besteht, wenn kein irreversibler Prozess möglich ist. Da bei allen irreversiblen Prozessen eines Systems mit konstantem Volumen sich die Entropie vergrößert, folgt für die Gleichgewichtsbedingung:

$$dS \leq 0. \quad (10.113)$$

Bei allen möglichen Prozessen, die aus dem Gleichgewichtszustand wegführen, muss die Entropie abnehmen, oder anders ausgedrückt:

Ein abgeschlossenem System mit konstantem Volumen ist im Gleichgewicht, wenn seine Entropie maximal ist.

Für die thermodynamischen Potentiale gilt, dass sie im Gleichgewichtszustand minimal sein müssen. Dies sieht man wie folgt:

Durch Einführen der Entropieänderung  $dS = dQ/T$  folgt aus dem 1. Hauptsatz (10.72):

$$dU + p dV - T dS = 0. \quad (10.114)$$

Bei isotherm-isochoren Prozessen, die aus dem Gleichgewichtszustand herausführen, ist  $dV = 0$  und  $T = \text{const.}$ , aber nach (10.113)  $dS < 0$ , sodass aus (10.114) folgt:

$$d(U - TS) \geq 0 \rightarrow dF \geq 0. \quad (10.115)$$

Unter isotherm-isochoren Bedingungen hat das System seinen Gleichgewichtszustand erreicht, wenn die freie Energie  $F$  minimal wird.

## 10.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Unter isotherm-isobaren Bedingungen ( $dT = 0$  und  $dp = 0$ ) ist ein System im Gleichgewicht, wenn

$$dU + p dV - T dS = d(U + pV - TS) = dG = 0,$$

weil analog zur obigen Argumentation für alle Prozesse, die aus dem Gleichgewichtszustand herausführen  $dG > 0$  gilt.

Im Gleichgewicht unter isotherm-isobaren Bedingungen ist das Gibbsche Potential minimal.

Analog kann gezeigt werden, dass bei adiabatisch-isobaren Bedingungen ( $dQ = 0$  und  $dp = 0$ ) der Gleichgewichtszustand eines Systems vorliegt, wenn die Enthalpie  $H = U + pV$  minimal wird, bei adiabatisch isochoren Bedingungen, wenn die innere Energie  $U$  minimal wird.

Alle von selbst ablaufenden Reaktionen müssen von Zuständen fern vom Gleichgewichtszustand aus starten. Deshalb basiert die thermodynamische Behandlung chemischer Reaktionen und biologischer Prozesse auf der Beschreibung von Systemen, die nicht im Gleichgewicht sind.

### 10.3.13 Der dritte Hauptsatz (Nernstsches Theorem)

Wir hatten in Abschn. 10.3.7 gesehen, dass die Entropie nur bis auf eine willkürliche additive Konstante  $S_0$  festgelegt war. Wir wollen nun zeigen, dass gilt:

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

sodass  $S_0 = S(T = 0) = 0$  wird.

Wir gehen von der freien Energie  $F = U - T \cdot S$  aus, die man wegen (10.112a) auch schreiben kann als

$$F = U + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (10.116a)$$

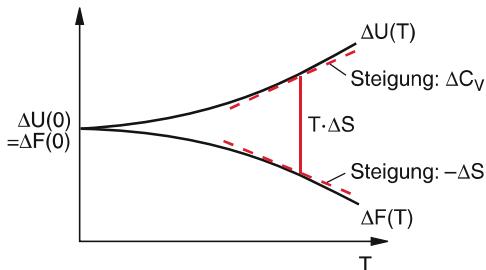
Betrachten wir eine isotherme chemische Reaktion, bei der das System im Anfangszustand die freie Energie  $F_1$  und im Endzustand  $F_2$  hat. Die Änderung  $\Delta F = F_1 - F_2$  wird dann:

$$\Delta F = \Delta U + T \left( \frac{\partial}{\partial T} \Delta F \right)_V. \quad (10.116b)$$

Für  $T > 0$  sind die Änderungen  $\Delta F$  und  $\Delta U$  unterschiedlich. Für  $T \rightarrow 0$  gilt bei endlichem Wert von  $\partial(\Delta F)/\partial T$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta F - \Delta U) = 0. \quad (10.116c)$$

Nernst machte nun die Beobachtung, dass mit sinkender Temperatur die Änderung  $\Delta F$  der freien Energie bei chemischen



**Abbildung 10.61** Zum Nernstschen Theorem: Verlauf von  $\Delta U(T)$   $\Delta F(T)$  in der Nähe des absoluten Nullpunkts

Reaktionen immer weniger temperaturabhängig wird, d. h. die Kurven  $\Delta F(T)$  und  $\Delta U(T)$  nähern sich  $T = 0$  mit waagerechter Steigung (Abb. 10.61). *Nernst* forderte daher ganz allgemein:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = 0 \quad \text{und} \quad (10.117a)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (10.117b)$$

Damit wird wegen (10.116a) auch

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial U}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial T} \right) = 0. \quad (10.117c)$$

Wegen

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \Delta F \right)_V = -\Delta S \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S(T) = 0.$$

Daraus folgt, dass bei hinreichend tiefen Temperaturen Reaktionen in reinen kondensierten Stoffen ohne Entropieänderung, d. h. reversibel ablaufen. Untersucht man den Verlauf der Entropie  $S(T)$  von kondensierten Systemen (verflüssigten bzw. festen Gasen) bei sehr tiefen Temperaturen, so findet man in der Tat, dass die Entropie nicht von der Kristallmodifikation oder der Stoffart abhängt, solange es sich um reine Stoffe, also nicht gemischte, handelt. Deshalb kommt man zu dem Schluss, dass die Entropie aller reinen kondensierten Stoffe für  $T \rightarrow 0$  denselben Grenzwert zustrebt. Die quantentheoretische Behandlung zeigt (siehe Bd. 3), dass dieser Grenzwert der Entropie reiner Stoffe am absoluten Temperaturnullpunkt immer den Wert Null hat.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0. \quad (10.118)$$

Man bezeichnet die Relationen (10.117, 10.118) als **dritter Hauptsatz der Thermodynamik** oder auch als **Nernstsches Theorem**.

Im Hinblick auf die statistische Deutung der Entropie als  $S = k \cdot \ln W$  kann man den dritten Hauptsatz auch so formulieren:

Der thermodynamische Gleichgewichtszustand am absoluten Nullpunkt ist ein Zustand maximaler Ordnung, der nur eine Realisierungsmöglichkeit mit  $W = 1$  hat.

Die Aussage  $S(T = 0) = 0$  gilt nur für reine Stoffe, Mischkristalle z. B. haben auch für  $T = 0$  eine endliche Entropie  $S > 0$ , nämlich die Mischungsentropie  $S_m$  (siehe Abschn. 10.3.7). Die Festlegung  $S(T = 0) = 0$  des Entropienullpunkts erlaubt die Bestimmung des absoluten Wertes der Entropie eines Systems bei der Temperatur  $T > 0$ ; der sich für ein Mol ergibt zu:

$$S(T) = \int_0^T \frac{dQ_{\text{rev}}}{T'} = \int_0^T \frac{C(T')}{T'} dT'. \quad (10.119)$$

Damit  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$  wird, muss die spezifische Molwärme  $C(T)$  für  $T \rightarrow 0$  schnell genug gegen Null gehen. Dies wird experimentell auch beobachtet (siehe Abschn. 10.1.10). Genaue Messungen zeigen, dass für Festkörper bei tiefen Temperaturen gilt:  $C(T) \propto T^3$  (siehe Bd. 3). Die Entropie geht dann gemäß (10.119) wie  $S(T) \propto T^3$  gegen Null für  $T \rightarrow 0$ .

Der erste und zweite Hauptsatz konnten als eine Unmöglichkeitsaussage formuliert werden: Es ist unmöglich, ein Perpetuum mobile erster bzw. zweiter Art zu bauen. Man kann auch aus dem dritten Hauptsatz eine analoge Aussage gewinnen. Sie lautet:

Es ist prinzipiell unmöglich, den absoluten Temperaturnullpunkt zu erreichen.

Dies lässt sich folgendermaßen einsehen:

Will man experimentell den absoluten Temperaturnullpunkt  $T = 0$  erreichen, so müsste dies durch einen adiabatischen Prozess geschehen, weil bei allen anderen Prozessen mit Wärmeaustausch bereits ein anderes kälteres System vorhanden sein müsste, um eine Abkühlung zu erreichen.

Bei einem adiabatischen Prozess findet keine Entropieänderung statt (weil  $dQ = 0$  ist). Es gilt daher für einen isobaren adiabatischen Prozess:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial T} dT = 0.$$

Daraus folgt:

$$dT = -\frac{(\partial S / \partial V)_T}{(\partial S / \partial T)_p} dV. \quad (10.120a)$$

Nun gilt für die partielle Ableitung

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta S}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{1}{T} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

sowie nach (10.112a) und (10.116a)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right).$$

Für  $T \rightarrow 0$  geht wegen (10.117c)

$$\frac{\partial F}{\partial T} \rightarrow \frac{\partial U}{\partial T} = C_V,$$

und wir erhalten aus (10.120a)

$$dT = -T \cdot \frac{C_V}{C_p} = -T \cdot \frac{C_V}{C_V + R}, \quad (10.120b)$$

sodass mit  $T \rightarrow 0$  auch die Temperaturerniedrigung  $dT$  gegen Null geht. Der absolute Temperaturnullpunkt ist also nie zu erreichen.

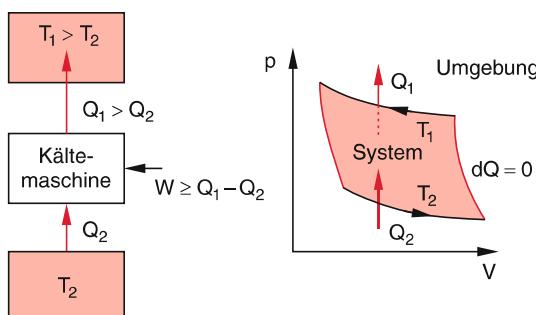
### 10.3.14 Thermodynamische Maschinen

Durchläuft man den Carnotschen Kreisprozess in Abb. 10.51 in umgekehrter Richtung, also im Gegenurzeigersinn, so benutzt die entsprechende Maschine Arbeit, die in sie hineingesteckt wird, zum Transport von Wärme vom kälteren zum wärmeren Reservoir (Abb. 10.62). Dies wird technisch z. B. ausgenutzt in Kältemaschinen und bei Wärmepumpen.

#### 10.3.14.1 Kältemaschine

Bei der Kältemaschine wird dem zu kühlenden Raum die Wärmemenge  $Q_2$  bei der Temperatur  $T_2$  entzogen und an einen wärmeren Raum mit  $T_1 > T_2$  die größere Wärmemenge  $Q_1 = Q_2 + W$  abgegeben, wobei  $W$  die in das System hineingesteckte Arbeit ist und wir hier alle sonstigen Verluste der Maschine vernachlässigt haben. Man bezeichnet das Verhältnis

$$\varepsilon_K = \frac{Q_2}{W} = \frac{dQ_2/dt}{dW/dt} \quad (10.121a)$$



**Abbildung 10.62** Prinzip einer Kältemaschine und Wärmepumpe als inverser Carnot-Prozess

der pro Zeiteinheit dem Kühlraum entzogenen Wärmemenge  $dQ_2/dt$  zur hineingesteckten (elektrischen) Leistung  $dW/dt$  als Leistungszahl der Kältemaschine. Aus der Herleitung des Wirkungsgrades  $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$  der Carnot-Maschine erhält man beim inversen Carnot-Prozess die maximal mögliche Leistungszahl

$$\varepsilon_K = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (10.121b)$$

Man sieht daraus, dass eine Kältemaschine um so wirtschaftlicher arbeitet, je kleiner die Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_1 - T_2$  zwischen gekühltem Raum und Umgebung ist.

#### 10.3.14.2 Wärmepumpe

Die Wärmepumpe nutzt die Wärme der Umgebung (Luft, Wasser, Bodenwärme), um damit z. B. Wasser für die Raumheizung oder ein Warmfreibad aufzuheizen. Ihr Prinzip entspricht dem der Kältemaschine: Sie transportiert Wärme vom kälteren zum wärmeren Körper. Dazu muss ihr die mechanische Energie  $W$  von außen zugeführt werden. Nutzbar ist jetzt die dem wärmeren Reservoir zugeführte Wärmemenge  $Q_1$ . Deshalb wird die Leistungszahl der Wärmepumpe hier, abweichend von (10.121a) definiert als

$$\varepsilon_{WP} = \frac{Q_1}{W} = \frac{dQ_1/dt}{dW/dt} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \quad (10.122)$$

Im Gegensatz zum Wirkungsgrad  $\eta = (T_1 - T_2)/T_1 < 1$  der Carnot-Maschine ist die Leistungszahl der Wärmepumpe  $\varepsilon_{WP} = 1/\eta > 1$ . Sie ist um so größer, je kleiner die Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_1 - T_2$  ist.

#### Beispiel

Zur Heizung eines Schwimmbades nimmt die Wärmepumpe Wärme aus dem Flusswasser bei  $T_{C2} = +10^\circ\text{C}$  ( $\hat{=} T_2 = 283\text{ K}$ ) auf und heizt das Schwimmbadwasser auf  $T_{C1} = 27^\circ\text{C}$  ( $\hat{=} T_1 = 300\text{ K}$ ). Ihre maximale Leistungszahl ist dann

$$\varepsilon_{WP} = \frac{300}{17} = 17,6.$$

d. h. man spart den Faktor 17,6 an zu bezahlender Energie gegenüber der direkten Heizung des Schwimmbades, wobei hier allerdings alle sonstigen Verluste der Wärmepumpe vernachlässigt wurden. Realistische Werte für  $\varepsilon_{WP}$  liegen bei 4 bis 10. ■

In der Praxis werden Kältemaschinen und Wärmepumpen meistens mit speziellen Kältemitteln betrieben, die während des Kreisprozesses nicht gasförmig bleiben, sondern Phasenänderungen durchlaufen. Dies ist schematisch in Abb. 10.63 illustriert: Dem flüssigen Kühlmittel im Verdampfer wird bei der Temperatur  $T_2$  und bei niedrigem Druck die Wärmemenge  $Q_2$

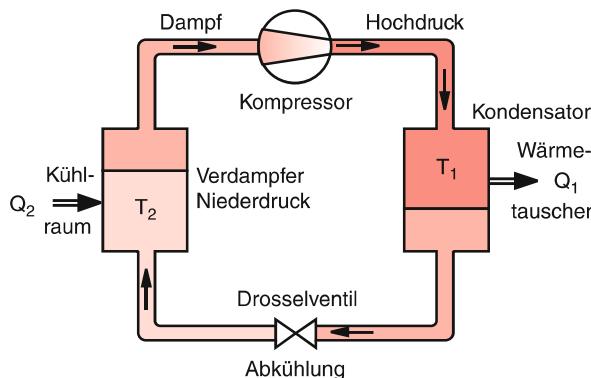


Abbildung 10.63 Technische Realisierung einer Kältemaschine

zugeführt. Dies führt zur Verdampfung der Flüssigkeit. Der Dampf wird in einem Kompressor verdichtet, wodurch er sich erwärmt. Im Kondensator wird dem Dampf bei hohem Druck durch einen Wärmetauscher die Wärmemenge  $Q_1$  entzogen, sodass er kondensiert. Die unter hohem Druck stehende Flüssigkeit wird durch ein Drosselventil entspannt, wobei sie sich abkühlt und wieder im Verdampfer zum Wärmeentzug zur Verfügung steht.

#### 10.3.14.3 Stirling-Maschine (Heißluftmotor)

Die Stirling-Maschine benutzt als Arbeitsmedium ein Gas, z. B. Luft, das in einem Kreisprozess aus zwei Isothermen und zwei Isochoren periodisch expandiert und komprimiert wird (Abb. 10.64a). Die roten Pfeile sollen den Wärmeaustausch zwischen dem System (rot) und der Umgebung (weiß) andeuten.

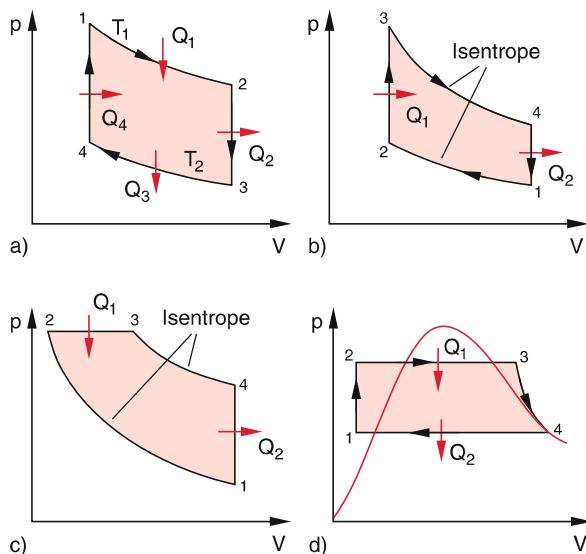


Abbildung 10.64 Kreisprozesse beim Stirling-Motor (a), Ottomotor (b), Dieselmotor (c) und bei der Dampfmaschine (d). Die rote Kurve gibt den Druck  $p(V)$  für Wasserdampf an

Bei der isothermen Expansion  $1 \rightarrow 2$  wird die Wärmemenge  $Q_1$  bei der Temperatur  $T_1$  zugeführt, bei der isochoren Abkühlung  $2 \rightarrow 3$  wird  $Q_2$  abgegeben, die Temperatur sinkt dabei auf  $T_2 < T_1$ . Nun wird von  $3 \rightarrow 4$  isotherm komprimiert, wobei die Wärmemenge  $Q_3$  abgegeben wird und schließlich wird isochor erwärmt, wobei  $Q_4$  zugeführt wird, um die Temperatur wieder von  $T_2$  auf  $T_1$  zu erhöhen. Da bei den isochoren Schritten keine Arbeit verrichtet wird, ist

$$Q_2 = -Q_4 = C_V \Delta T .$$

Wenn man die abgegebene Wärme  $Q_2$  zwischenspeichern kann und beim Schritt  $4 \rightarrow 1$  dem System wieder zufügt, geht dem System bei den isochoren Schritten insgesamt keine Wärme verloren, und der Wirkungsgrad des Stirlingschen Kreisprozesses wäre dann genau so hoch wie beim Carnot-Prozess. Dies gelingt technisch wenigstens annähernd durch die Verwendung von zwei Kolben, dem Arbeitskolben und dem Verdrängerkolben, die um  $90^\circ$  phasenverschoben eine Kurbelwelle antreiben. Der Verdrängerkolben  $K_V$  schiebt die Luft im Zylinder abwechselnd zum oberen heißen Teil (Abb. 10.65) und wieder zum kalten unteren Teil. Dabei strömt sie durch eine Bohrung im Kolben, die mit Metallspänen gefüllt ist, welche sich beim Durchströmen der heißen Luft (Takt  $2 \rightarrow 3$ ) erwärmen und diese Wärmemenge dann beim Durchströmen der kalten Luft (Takt  $4 \rightarrow 1$ ) wieder an die Luft abgeben.

#### 10.3.14.4 Ottomotor

Der in vielen Autos verwendete Ottomotor durchläuft während einer Periode im  $p$ -V-Diagramm zwei isentrope und zwei isochore Prozesse (Abb. 10.64b). Im Punkt 1 wird das Luft-Benzin-Gemisch angesaugt und verdichtet. Im Punkt 2 erfolgt die Zündung. Hierbei verbrennt das Kraftstoff-Luft-Gemisch so schnell, dass sich das Volumen praktisch nicht ändert. Die bei der Explosion frei werdende Wärmemenge  $Q_1$  wird dem System zugeführt, und der Druck steigt steil an bis zum Punkt 3, bis dann die Expansion isentropisch (keine Änderung der Wärmemenge) bis zum Punkt 4 erfolgt. Die Abgase werden durch Öffnen des Auslassventils abgegeben, wodurch der Druck steil absinkt, während  $Q_2$  abgegeben und der Ausgangspunkt 1 wieder erreicht wird.

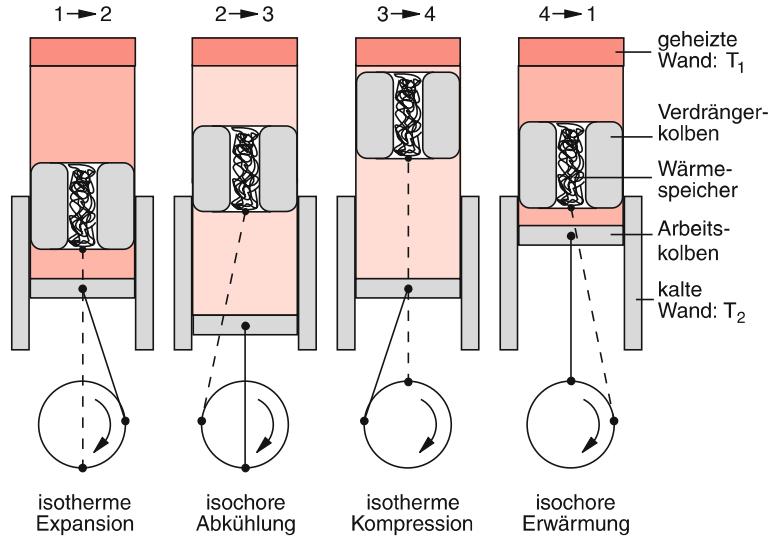
Der thermische Wirkungsgrad hängt vom Kompressionsverhältnis ab. Man erhält (siehe Aufg. 10.12):

$$\eta = 1 - \frac{1}{(V_1/V_2)^{\kappa-1}} , \quad (10.123)$$

wobei  $\kappa = C_p/C_V$  der Adiabatenindex ist.

#### Zahlenbeispiel

$$V_1/V_2 = 9, \kappa = 9/7 \Rightarrow \eta = 0,44 .$$



**Abbildung 10.65** Stellung von Arbeits- und Verdängerkolben bei den vier Abschnitten des Stirlingschen Kreisprozesses. Die Energie zum Betrieb der Maschine wird durch Heizung der oberen Wand aufgebracht

### 10.3.14.5 Dieselmotor

Beim Dieselprozess (Abb. 10.64c) werden zwei isentrope, ein isobarer und ein isochorer Prozess durchlaufen. Im Punkt 1 wird die Luft angesaugt und bis zum Punkt 2 isentropisch komprimiert. Jetzt wird Dieselkraftstoff eingespritzt, der nicht explosionsartig verbrennt wie beim Otto-Motor, sondern langsamer (es gibt keine die Explosion initierende elektrische Zündkerzenentladung!), sodass das Volumen bis zum Punkt 3 isobar expandiert, wo die Verbrennung aufhört. Das Volumen expandiert nun isentropisch bis zum Punkt 4, wo das Auslassventil öffnet und sich damit der Druck  $p$  plötzlich auf Außendruck im Punkt 1 erniedrigt.

### 10.3.14.6 Dampfmaschine

In einer Dampfmaschine verläuft der Kreisprozess (*Clausius-Rankine-Prozess*) über zwei isentropische und zwei isobare Teilprozesse ab (Abb. 10.64d). Vom Ausgangspunkt 1 wird der Wasserdruck durch eine Pumpe isentropisch von  $p_1$  auf  $p_2$  erhöht. Durch Wärmezufuhr bei konstantem Druck wird das Wasser verdampft, sodass das Volumen bis zum Punkte 3 expandiert. Der heiße Dampf treibt einen Kolben bzw. eine Turbine an. Er entspannt sich isentrop und erreicht den Punkt 4, wo durch Kühlung (Wärmeabfuhr) der Dampf kondensiert und der Ausgangszustand erreicht wird. Die rote Kurve in Abb. 10.64d gibt einen Teil der van-der-Waals-Kurve  $p(V)$  für Wasserdampf an. Innerhalb dieser Kurve können Wasserdampf und flüssiges Wasser gleichzeitig existieren (siehe Abschn. 10.4). Links von der Kurve gibt es nur die flüssige Phase, rechts davon nur die Gasphase.

### 10.3.14.7 Wärme-Kraftwerke

In Wärme-Kraftwerken wird Wärme erzeugt durch Verbrennen von Öl, Kohle oder Gas (fossile Brennstoffe) oder durch Kernspaltung. Die Wärmeenergie stammt bei den fossilen Brennstoffen aus der bei der Oxidation freiwerdenden Reaktionswärme, die im Wesentlichen potentielle Energie der Molekülbindungen ist, weil die Oxyde chemisch stärker gebunden sind als die Ausgangsstoffe. Den wesentlichen Anteil liefert dabei die Umwandlung von Kohlenstoff C in CO<sub>2</sub>. Bei der Kernspaltung ist die Bindungsenergie der entstehenden Kernbruchstücke wesentlich größer als die der Ausgangskerne (siehe Bd. 4) und die pro Kernspaltung freiwerdende Wärmeenergie ist etwa Millionen Mal größer als bei der chemischen Bindung.

Die Wärmeenergie wird im Kraftwerk zur Erzeugung von heißem Wasserdampf bei hohem Druck verwendet, der dann durch Turbinen strömt und dort in mechanische Energie umgewandelt wird. Ein Generator, der mit der Turbine gekoppelt ist, wandelt dann diese mechanische in elektrische Energie um. Der maximale Wirkungsgrad hängt nach dem 2. Hauptsatz von Anfangstemperatur  $T_1$  und Endtemperatur  $T_2$  ab.

Die Anfangstemperatur ist durch technische Begrenzungen gegeben (Wärme- und Druckfestigkeit der Dampfdruckbehälter). Sie liegt typischerweise bei  $T_1 = 600\text{--}650^\circ\text{C}$ . Nur bei den Hochtemperatur-Reaktoren wurde  $T_1 = 800\text{--}850^\circ\text{C}$  erreicht. Für die Wahl der Endtemperatur hat man 2 Möglichkeiten:

1. Man wählt  $T_2 = 100^\circ\text{C}$  und gibt die verbleibende Restwärme als Fernwärme ab zur Raumheizung und Warmwasser Nutzung in Städten in der Nachbarschaft des Kraftwerkes (Kraft-Wärme-Kopplung). Der Wirkungsgrad bei der Umsetzung in mechanische Energie ist dann bei  $T_1 = 600^\circ\text{C} =$

873 K:  $\eta = 500/873 = 0,57$ . Dafür hat man die Wärmemenge  $\Delta Q$  ins Fernwärmennetz abgegeben.

- Man kühlt auf  $T_2 = 30^\circ\text{C}$  ab. Dies kann man ohne Kondensation des Wasserdampfes erreichen, wenn man durch Pumpen den Druck unter den Atmosphärendruck erniedrigt. Der Wasserdampf von  $100^\circ\text{C}$  strömt dann durch Niederdruck-Turbinen und erzeugt dadurch zusätzlich zum Fall 1) mechanische Energie. Die Arbeit, die man zur Erzeugung des Unterdruckes benötigt, ist klein gegen die zusätzlich gewonnene mechanische Energie. Der Wirkungsgrad eines solchen Kraftwerkes ist dann  $\eta = 570/873 = 0,65$ .

Man spart daher bei der Kraft-Wärmekopplung nicht die gesamte Wärmemenge  $\Delta Q$ , weil man im Fall 2) die zusätzliche elektrische Energie  $(\eta - \varepsilon)\Delta Q$  gewinnt, die man dann z. B. wieder zur Raumheizung verwenden könnte. Dabei ist  $\eta = (100 - 30)/873 = 0,08$  und der Anteil  $\varepsilon\Delta Q$  berücksichtigt die zur Erzeugung des Unterdruckes aufzuwendende Energie.

## 10.4 Thermodynamik realer Gase und Flüssigkeiten

Bisher haben wir die Thermodynamik idealer Gase behandelt, wo die Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen und das endliche Volumen der Moleküle vernachlässigt wurden.

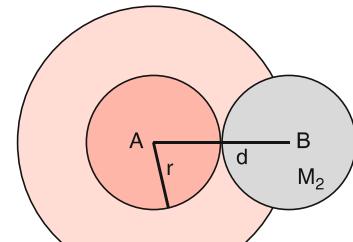
Wir wollen nun sehen, welche Gesetze erweitert werden müssen und welche immer noch gültig bleiben, wenn wir reale Gase betrachten, bei denen sowohl das Molekülvolumen als auch die Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte zwischen den Gasmolekülen berücksichtigt werden.

Während ein ideales Gas bei jeder Temperatur gasförmig bleibt, können reale Gase, je nach Temperatur und äußerem Druck, in den verschiedenen Phasen gasförmig, flüssig oder fest vorkommen. Wir wollen in diesem Abschnitt untersuchen, unter welchen Bedingungen Übergänge zwischen den verschiedenen Phasen auftreten und wie Gleichgewichtszustände der einzelnen Phasen aussehen.

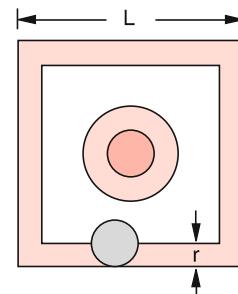
### 10.4.1 Van-der-Waalssche Zustandsgleichung

Bei sehr hohen Drücken werden die Gasdichten so groß, dass das Eigenvolumen der Gasmoleküle nicht mehr vernachlässigbar ist gegenüber dem Volumen  $V$ , das dem Gas zur Verfügung steht.

Wenn wir die Gasatome durch starre Kugeln mit dem Radius  $r$  beschreiben, so können sich zwei Atome nie näher kommen als der Mindestabstand  $d = 2r$  ihrer Mittelpunkte. Wenn sich ein Atom im Volumen  $V$  befindet, so können die anderen Atome nicht in das Volumen  $V_{\text{verboten}} = \frac{4}{3}\pi d^3 = 8V_a$  eindringen, wobei  $V_a$  das Volumen eines Atoms im Modell der starren Kugel ist



a)



b)

**Abbildung 10.66** Illustration des Kovolumens. **a** In das um das Atom A hellrot gezeichnete Volumen kann der Mittelpunkt von B nicht eindringen; **b** Verbotenes Volumen für Atom B (hellrot) im Volumen  $L^3$ , in dem bereits ein anderes Atom anwesend ist

(Abb. 10.66a). Außerdem müssen die Mittelpunkte aller Kugeln den Mindestabstand  $r$  von der Wand haben. Wenn wir also nur zwei Atome im Volumen hätten, so stünde dem zweiten Atom in einem Kasten mit Volumen  $V = L^3$  nur ein freies Volumen

$$V_2 = (L - 2r)^3 - 8V_a$$

zur Verfügung (Abb. 10.66b), einem dritten Atom

$$V_3 = (L - 2r)^3 - 2 \cdot 8V_a$$

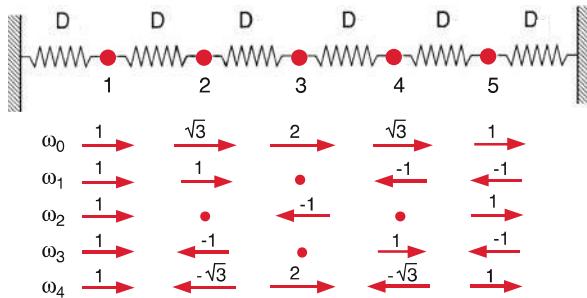
und dem  $n$ -ten Atom

$$V_n = (L - 2r)^3 - (n - 1)8V_a .$$

Allerdings sieht man, dass z. B. für  $1 \text{ dm}^3$ -Volumen ( $L = 0,1 \text{ m}$ ,  $r \approx 10^{-10} \text{ m}$ ) „das verbotene“ Randvolumen völlig vernachlässigbar ist gegenüber  $N \cdot V_a$ . Die Mittelung über alle  $N$  Atome im Volumen  $V = L^3$  gibt damit wegen  $r \ll L$  für das mittlere freie Volumen pro Atom

$$V_N = \sum_{n=1}^N V_n = (L - 2r)^3 - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (n - 1) \cdot 8V_a \\ \approx L^3 - 4NV_a \quad \text{für } N \gg 1 . \quad (10.124)$$

Wir müssen also in der allgemeinen Gasgleichung (10.22) von Volumen  $V = L^3$ , das einem idealen Gas (punktförmige Gas-Teilchen) zur Verfügung stünde, das vierfache Eigenvolumen  $b = 4NV_a$  der Atome abziehen.



**Abbildung 11.32** Longitudinale Schwingungen einer linearen Kette aus fünf gleichen Massen

gleichen Massen  $m_i$

$$m \cdot \begin{pmatrix} \ddot{x}_1 \\ \ddot{x}_2 \\ \ddot{x}_3 \\ \ddot{x}_4 \\ \ddot{x}_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2D & D & 0 & 0 & 0 \\ D & -2D & D & 0 & 0 \\ 0 & D & -2D & D & 0 \\ 0 & 0 & D & -2D & D \\ 0 & 0 & 0 & D & -2D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{pmatrix} \quad (11.53a)$$

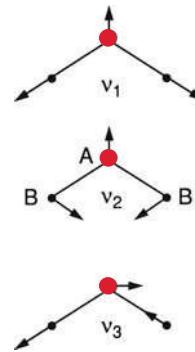
deren Lösungen die Frequenzen  $\omega_\kappa (\kappa = 0 \dots 4)$  der Normalschwingungen ergeben:

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \sqrt{(2 - \sqrt{3})D/m}; & \omega_1 &= \sqrt{D/m} \\ \omega_2 &= \sqrt{2D/m}; & \omega_3 &= \sqrt{3D/m} \\ \omega_4 &= \sqrt{(2 + \sqrt{3})D/m} \end{aligned} \quad (11.53b)$$

Bei diesen Normalschwingungen führen alle Massen harmonische Schwingungen mit derselben Frequenz  $\omega$  aus. Jede mögliche Schwingung aller Massen kann immer als Linearkombination dieser Normalschwingungen beschrieben werden.

Ein einfaches Beispiel für gekoppelte Schwingungen eines Systems, bei dem die Massen nicht nur entlang einer Geraden schwingen, bieten die Schwingungen mehratomiger Moleküle (Bd. 3), die ebenfalls als Linearkombination weniger Normalschwingungen des Kerngerüsts dargestellt werden können. Diese Normalschwingungen kann man durch folgende Überlegungen erhalten:

Jedes der  $N$  Atome eines Moleküls hat drei Freiheitsgrade der Bewegung. Das  $N$ -atomige Molekül hat daher insgesamt  $3N$  Freiheitsgrade für alle möglichen Bewegungen. Würde das Molekül ein starrer Körper sein (d. h. *nicht* schwingen), so könnte seine Bewegung dargestellt werden (siehe Abschn. 5.1) als Translation seines Schwerpunktes (3 Freiheitsgrade) und als Rotation um den Schwerpunkt (3 Freiheitsgrade), sodass für nichtlineare Moleküle  $3N - 6$  Freiheitsgrade für alle möglichen Schwingungen übrig bleiben. Jedem dieser Schwingungs-Freiheitsgrade entspricht eine Normalschwingung, sodass ein nichtlineares Molekül  $3N - 6$  Normalschwingungen hat. Dies sind alle Bewegungen des Kerngerüsts, bei dem sich der



**Abbildung 11.33** Die drei Normalschwingungen eines nichtlinearen dreiatomigen Moleküls  $AB_2$ , bei dem der Schwerpunkt in Ruhe bleibt

Gesamtmoment und der Gesamtdrehimpuls des Moleküls nicht ändern und der Schwerpunkt in Ruhe bleibt.

In Abb. 11.33 sind die drei Normalschwingungen eines dreiatomigen nichtlinearen Moleküls gezeigt. Bei linearen Molekülen gibt es nur zwei Freiheitsgrade der Rotation, weil die Rotationsenergie  $E_{\text{rot}}$  bei vorgegebenem Drehimpuls  $L = I \cdot \omega$  durch

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} \quad (11.54)$$

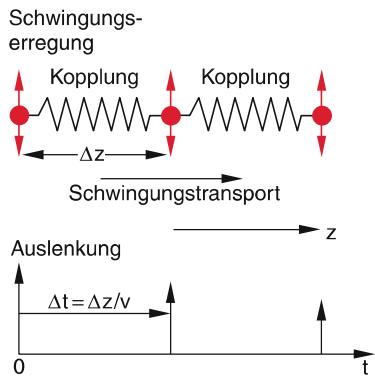
gegeben ist. Die Rotation um die Molekülachse kann wegen des extrem kleinen Trägheitsmomentes  $I$  bei vorgegebenem Rotationsdrehimpulses  $L$  nicht angeregt werden. Deshalb haben lineare Moleküle  $3N - 5$  Normalschwingungen.

## 11.9 Mechanische Wellen

Wenn ein schwingender Massenpunkt  $m_1$  mit anderen, räumlich benachbarten Massenpunkten  $m_k$  gekoppelt ist, kann sich die Schwingung infolge dieser Kopplung im Raum ausbreiten, soweit es angekoppelte Massenpunkte gibt (Abb. 11.34). Dabei wird die Schwingungsenergie räumlich transportiert. Ist die Transportgeschwindigkeit  $v$  und der Abstand zwischen benachbarten Schwingern  $\Delta z$  so braucht der Energietransport die Zeit  $\Delta t = \Delta z/v$ .

Eine solche räumliche Ausbreitung von Schwingungen nennen wir eine **Welle**. Beispiele für mechanische Wellen sind Wasserwellen, Schallwellen oder beliebige Druckwellen in festen, flüssigen oder gasförmigen Medien.

Eine Welle ist ein Vorgang, bei dem sich eine Schwingung vom Ort ihrer Erregung infolge von Kopplungen an benachbarte, schwingungsfähige Systeme im Raum ausbreitet. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit hängt ab von der Stärke der Kopplung und von der Masse der schwingenden Systeme.



**Abbildung 11.34** Ausbreitung einer mechanischen Welle mit der Geschwindigkeit  $v$  als räumlicher Transport von Schwingungsenergie infolge der Kopplung zwischen benachbarten Schwingern mit Abstand  $\Delta z$

Wir wollen uns in diesem Abschnitt zuerst mit Wellen befassen, die sich nur in einer Richtung ausbreiten, bevor wir zum allgemeineren Fall beliebiger räumlicher Wellen übergehen.

**Anmerkung.** Wir wollen die Auslenkung aus der Ruhelage mit dem Buchstaben  $\xi$  bezeichnen. Im allgemeinen Fall beschreibt die Größe  $\xi$  nicht notwendig eine räumliche Auslenkung, sondern kann auch z. B. bei Druckwellen eine Druckänderung oder bei elektromagnetischen Wellen eine Änderung der elektrischen Feldstärke bedeuten. Alle diese Wellen können aber mathematisch durch die folgenden Gleichungen (11.55) bis (11.59) beschrieben werden.

### 11.9.1 Verschiedene Darstellungen harmonischer ebener Wellen

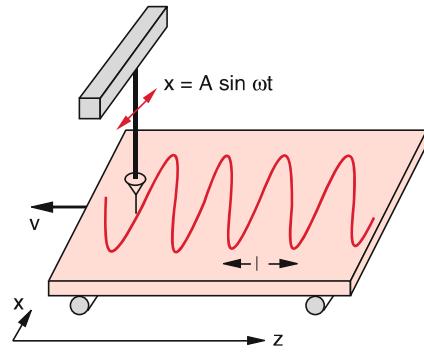
Zieht man unter einem in  $x$ -Richtung schwingenden Sandpendel mit der Geschwindigkeit  $-v$  in  $z$ -Richtung eine mit schwarzem Samt bedeckte Platte hinweg, so „schreibt“ das Sandpendel eine „Sinuswelle“ auf die Platte (Abb. 11.35). Die lineare Schwingung  $\xi = A \cdot \sin \omega t$  hat sich für einen mit der Platte bewegten Beobachter auf der Platte mit der Geschwindigkeit  $+v$  in die  $+z$ -Richtung ausgebreitet. Für ihn wird die Auslenkung  $\xi(t, z)$  eine Funktion von  $t$  und  $z$ :

$$\xi(z, t) = A \cdot \sin [\omega(t - z/v)] . \quad (11.55a)$$

Wir nennen alle Wellen, welche die Ausbreitung harmonischer Schwingungen im Raum beschreiben, *harmonische Wellen*.

Mit Hilfe der **Wellenzahl**  $k = 2\pi/\lambda$  lässt sich (11.55a) in der einfacheren Form

$$\xi(z, t) = A \cdot \sin(\omega t - kz) \quad (11.55b)$$



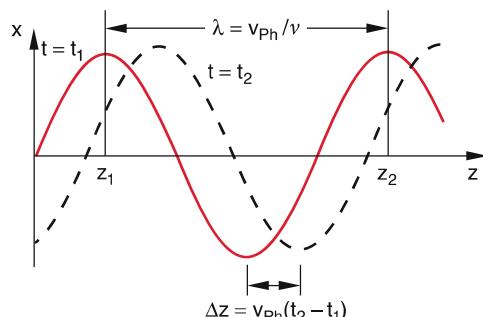
**Abbildung 11.35** Demonstration des Zusammenhangs zwischen Schwingung und Welle mit Hilfe eines Sandpendels

schreiben. Zum gleichen Zeitpunkt  $t = t_0$  ist die Phase  $\omega t_0 - kz$  für alle Punkte der Ebene  $z = \text{const}$  gleich. Die Ebenen  $z = \text{const}$  heißen **Phasenflächen** und die Welle (11.55b) heißt **ebene Welle**. Bei einer ebenen Welle in  $z$ -Richtung hängt die Auslenkung  $\xi$  nicht von  $x$  oder  $y$  ab, sondern nur von  $z$  und  $t$ .

Als **Wellenlänge**  $\lambda$  bezeichnen wir den Abstand  $\Delta z$  zwischen zwei äquivalenten Punkten  $z_1$  und  $z_2$ , für die sich das Argument der Sinusfunktion um  $2\pi$  unterscheidet, für die die Auslenkungen  $\xi(z_1, t) = \xi(z_2, t)$  zur gleichen Zeit also gleich sind (Abb. 11.36). Dann sind auch die Phasen der Schwingungen gleich. Wir nennen die Geschwindigkeit, mit der sich eine definierte Phase der Schwingung ausbreitet, deshalb auch Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}}$ . Es gilt daher:

$$\frac{\omega z_1}{v_{\text{ph}}} + 2\pi = \frac{\omega z_2}{v_{\text{ph}}} \Rightarrow \\ \lambda = z_2 - z_1 = 2\pi \cdot v_{\text{ph}}/\omega = v_{\text{ph}}/v . \quad (11.56a)$$

Die Wellenlänge  $\lambda = v_{\text{ph}}/v = v_{\text{ph}} \cdot T$  ist die Strecke, welche die Welle während einer Schwingungsperiode  $T$  durchläuft.



**Abbildung 11.36** Zusammenhang zwischen Schwingungsperiode  $T = 1/v$ , Wellenlänge  $\lambda$  und Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}}$

Für einen Beobachter, der sich mit der Welle so bewegt, dass er z. B. immer auf einem Wellenmaximum sitzt, muss die Phase  $(\omega t - kz)$  konstant sein.

Für ihn muss daher gelten:

$$\frac{d}{dt} [\omega t - kz] = 0 \Rightarrow \omega - k \cdot \frac{dz}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{dz}{dt} = \frac{\omega}{k} .$$

Die Geschwindigkeit  $v_{\text{Ph}}$  in (11.56a)

$$v_{\text{Ph}} = \frac{\omega}{k} = v \cdot \lambda \quad (11.56b)$$

heißt **Phasengeschwindigkeit** der Welle. Sie ist gleich dem Verhältnis  $\omega/k$  von Kreisfrequenz  $\omega$  und Wellenzahl  $k$  der Welle und hängt ab von der Stärke der Kopplung und von Masse und Dichte der gekoppelten Teilchen des Mediums, in dem sich die Welle ausbreitet.

Wir haben also die äquivalenten Darstellungen für ebene Wellen, die sich in die  $+z$ -Richtung ausbreiten:

$$\begin{aligned} \xi(z, t) &= A \cdot \sin(\omega t - kz) \\ &= A \cdot \sin\left[\frac{2\pi}{\lambda}(v_{\text{Ph}}t - z)\right] \\ &= A \cdot \sin[2\pi(vt - z/\lambda)] . \end{aligned} \quad (11.57)$$

Im Abschn. 11.1 hatten wir gesehen, dass Schwingungen auch durch komplexe Funktionen beschrieben werden können. Dies bedeutet, dass sowohl Realteil als auch Imaginärteil der komplexen Funktion

$$e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t$$

Lösungen der Schwingungsgleichung sind.

Genauso lassen sich harmonische Wellen in komplexer Form als

$$\xi(z, t) = C \cdot e^{i(\omega t - kz)} + C^* \cdot e^{-i(\omega t - kz)} \quad (11.58a)$$

darstellen, was äquivalent ist zu

$$\begin{aligned} \xi(z, t) &= A \cdot \cos(\omega t - kz) + B \cdot \sin(\omega t - kz) \\ \text{mit } A &= C + C^* \quad \text{und} \quad B = i(C - C^*) . \end{aligned} \quad (11.58b)$$

Häufig schreibt man verkürzt einfach die komplexe Amplitude

$$\xi(z, t) = C \cdot e^{i(\omega t - kz)}, \quad (11.58c)$$

deren Real- und Imaginärteil dann Darstellungen der reellen Welle sind.

## 11.9.2 Zusammenfassung

Jede der Darstellungen (11.57, 58) einer harmonischen Welle beschreibt

- am festen Ort  $z = z_0$  eine zeitlich periodische harmonische Schwingung

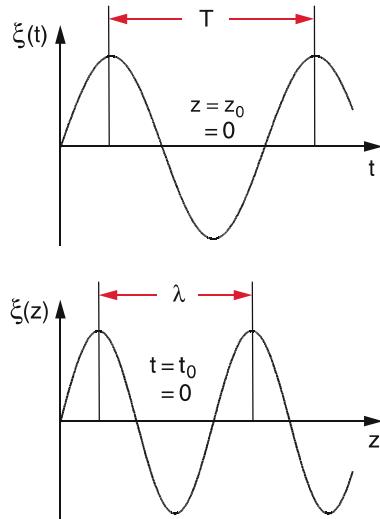
$$\xi = A \cdot \sin(\omega t - kz_0) = A \cdot \sin(\omega t - \varphi) \quad (11.59a)$$

mit der Periode  $T = 2\pi/\omega$  und der Phase  $\varphi = kz_0$  (Abb. 11.37a).

- zum festen Zeitpunkt  $t = t_0$  eine räumlich periodische Funktion

$$\xi = A \cdot \cos(\omega t_0 - kz) \quad (11.59b)$$

mit der Wellenlänge  $\lambda = 2\pi/k$  und der Anfangsphase  $\varphi = \omega \cdot t_0$  für  $z = 0$  (Abb. 11.37b).

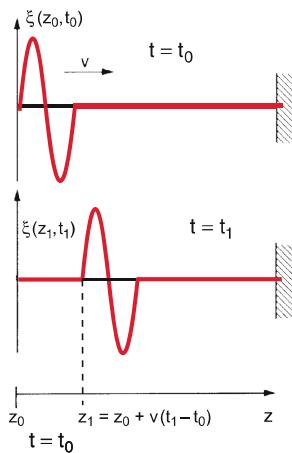


**Abbildung 11.37** Darstellung einer harmonischen Welle. **a** als ortsfeste Schwingung  $\xi(z_0, t)$  für  $z_0 = 0$ . **b** als räumliche periodische Funktion  $\xi(z, t_0)$  zum festen Zeitpunkt  $t_0 = 0$

## 11.9.3 Allgemeine Darstellung beliebiger Wellen. Wellengleichung

Das hier beschriebene Beispiel einer Sinuswelle ist nur ein Spezialfall einer großen Zahl verschiedener Wellentypen. Wir wollen deshalb zu einer allgemeineren Darstellung beliebiger sich in  $z$ -Richtung ausbreitender Wellen kommen. Dazu machen wir die folgende Überlegung:

Eine physikalische Größe (z. B. Druck, Temperatur, mechanische Auslenkung, elektrische Feldstärke etc.) möge am Ort  $z$  zur Zeit  $t$  eine Störung  $\xi$  (= Abweichung vom Gleichgewichtszustand) erleiden. Infolge der Kopplung mit den Nachbargebieten



**Abbildung 11.38** Ausbreitung einer Seilwelle

wird sich diese Störung im Laufe der Zeit im Raum ausbreiten. Wir nennen diesen Ausbreitungsvorgang eine Welle und wollen ihn am Beispiel der eindimensionalen Ausbreitung in  $z$ -Richtung näher studieren. Ein einfaches Beispiel wäre die  $x$ -Auslenkung eines in  $z$ -Richtung gespannten Seiles zur Zeit  $t = 0$ , die sich dann für  $t > 0$  in  $z$ -Richtung ausbreitet (Abb. 11.38).

Wenn die Störung  $\xi$  zur Zeit  $t = 0$  an der Stelle  $z = z_0$  auftritt, wird sie bei einer Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v$  zu einem späteren Zeitpunkt  $t_1$  an der Stelle  $z_1 = z_0 + v \cdot t_1$  sein. Wenn wir annehmen, dass sich die Form der Auslenkung  $\xi(z)$  bei der Ausbreitung in  $z$ -Richtung nicht ändert, erhalten wir die Gleichung

$$\xi(z_1, t_1) = \xi(z_1 - vt_1, 0) = \xi(z_0, 0). \quad (11.60)$$

Man sieht daraus, dass die Funktion  $\xi(z, t)$ , für einen konstanten Wert  $z - vt = z_0$ , d. h. für alle Werte  $z = v \cdot t + z_0$  konstant bleibt. Wir können die Wellenfunktionen  $\xi(z, t)$  daher als Funktion des Argumentes  $z - vt$  ansehen und sie in allgemeiner Form schreiben als:

$$\xi(z, t) = f(z - vt). \quad (11.61)$$

Hängt  $f(z - vt)$  nicht von  $x$  oder  $y$  ab, so ist die Größe  $\xi$  für alle Punkte einer Ebene  $z = \text{const}$  zu einem gegebenen Zeitpunkt  $t = t_0$  gleich groß. Man nennt eine solche Welle eine **ebene Welle**, die sich in  $+z$ -Richtung mit der Phasengeschwindigkeit  $v = v_{\text{ph}}$  ausbreitet. Die Ebenen  $z = \text{const}$ , auf denen das Argument  $(z - vt)$  der Wellenfunktion für alle Punkte der Ebene gleich ist, heißen die **Phasenflächen** der ebenen Welle.

Eine ebene Welle, die sich in die  $-z$ -Richtung ausbreitet, wird demnach ganz allgemein durch eine Funktion  $f(z + vt)$  beschrieben, die von den beiden Variablen  $z$  und  $t$  abhängt.

Differenziert man (11.61) zweimal partiell nach  $t$  bzw. nach  $z$ , so ergibt sich mit der Abkürzung  $u = z - vt$  und  $\xi(z, t) = f(u)$ :

$$f'(u) = df / du:$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial z} = \frac{df}{du} \cdot \frac{du}{dz} = f'(u) \cdot 1$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} = \frac{d^2 f}{du^2} = f''(u) \quad (11.62a)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{df}{du} \cdot \frac{\partial u}{\partial t} = -v \cdot f'(u)$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{d^2 f}{du^2} \cdot v^2 = f''(u) \cdot v^2. \quad (11.62b)$$

Der Vergleich von (11.62a,b) ergibt die Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \quad (11.63)$$

einer sich in  $z$ -Richtung mit der Phasengeschwindigkeit  $v$  ausbreitenden Welle  $\xi(z, t)$ . Alle Lösungen dieser Gleichung ergeben mögliche Wellen. Durch spezielle Randbedingungen werden aus den unendlich vielen Lösungen spezielle Wellen selektiert.

Die Lösungen von (11.63) brauchen nicht unbedingt harmonische Wellen zu sein oder überhaupt periodische Wellen. Auch einmalige Störungen  $\xi(z, t)$  können sich als kurze Pulse, wie in Abb. 11.38 dargestellt, ausbreiten. Sie sind ebenfalls Lösungen der Wellengleichung und werden deshalb auch als Wellen bezeichnet.

Die Größe  $\xi$  kann auch eine elektrische oder magnetische Feldstärke sein, sodass (11.63) nicht nur mechanische Wellen, sondern auch elektromagnetische Wellen beschreibt. Die Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}}$  ist dann gleich der Lichtgeschwindigkeit  $c$  (siehe Bd. 2).

## 11.9.4 Verschiedene Wellentypen

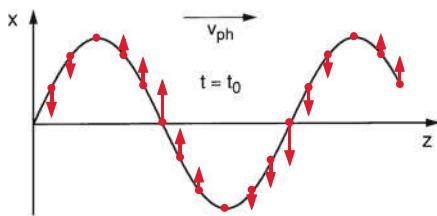
Die verschiedenen Wellentypen hängen davon ab, welche physikalische Größe durch das Symbol  $\xi$  in der Wellengleichung (11.63) beschrieben wird und welchen zeitlichen Verlauf die Erregerschwingung  $\xi(t, z_0)$  am Erzeugungsort  $z_0$  der Welle hat.

### 11.9.4.1 Ebene Wellen in $z$ -Richtung

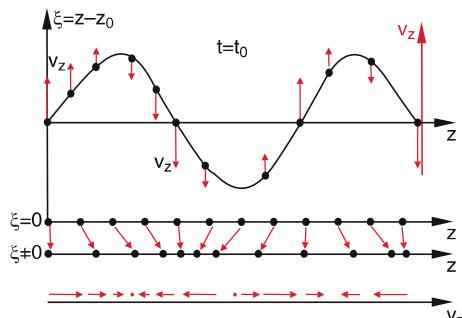
Ist  $\xi = A \cdot \cos(\omega t - kz)$  eine harmonische Welle, so folgt wegen

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} = -k^2 \xi \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\omega^2 \cdot \xi \quad (11.64)$$

für die Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}} = \omega/k = v \cdot \lambda$  die bereits bekannte Relation (11.56b).



**Abbildung 11.39** Momentanbild einer transversalen Welle zur Zeit  $t = t_0$ ; die Pfeile geben die Geschwindigkeit  $\dot{x}(t_0)$  der Auslenkung  $x(t)$  an



**Abbildung 11.40** Longitudinale Welle mit Auslenkungen  $\xi$  der Teilchen und Geschwindigkeiten  $v_z$  parallel zur Ausbreitungsrichtung  $z$ . Der untere Teil gibt schematisch die Verschiebungen der schwingenden Teilchen zum Zeitpunkt  $t = t_0$  an

Bedeutet die Größe  $\xi$  eine mechanische Auslenkung von Teilchen eines Mediums aus ihrer Gleichgewichtslage, so kann diese Auslenkung entweder *senkrecht* zur Ausbreitungsrichtung der Welle ( $= z$ -Richtung) erfolgen, d. h. in  $x$ - oder  $y$ -Richtung, oder *in* Ausbreitungsrichtung. Im ersten Fall heißt die Welle **transversal**, im zweiten Fall **longitudinal**.

Die Abbildungen 11.39 und 11.40 geben Beispiele für eine transversale ebene Welle in  $z$ -Richtung

$$\Delta x(z, t) = A \hat{x} \sin(kz - \omega t), \quad (11.65a)$$

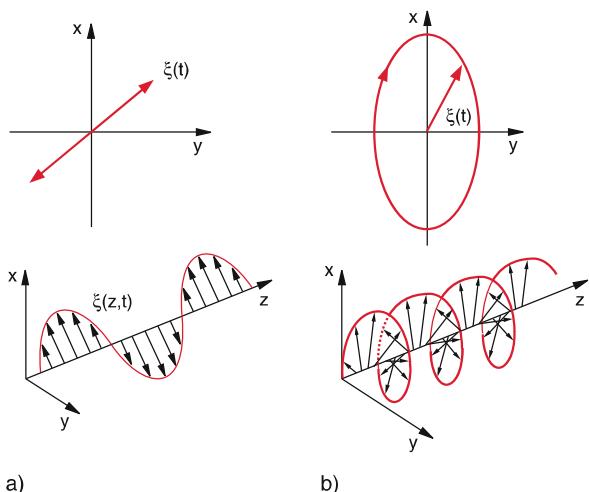
deren Auslenkung  $\Delta x = x - x_0$  in  $x$ -Richtung geschieht ( $\hat{x}$  = Einheitsvektor in  $x$ -Richtung) und für eine longitudinale Welle

$$\Delta z(z, t) = B \hat{z} \sin(kz - \omega t), \quad (11.65b)$$

bei der die Auslenkung der schwingenden Teilchen in Ausbreitungsrichtung erfolgt.

Wir werden weiter unten sehen, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit der verschiedenen Wellentypen im Allgemeinen unterschiedlich ist, weil das Verhältnis  $\omega/k$  von Art und Form der Welle abhängt und natürlich auch vom Medium (das die Kopplung bewirkt), in dem die Welle sich ausbreitet.

Erfolgt die Auslenkung  $\Delta x$  einer transversalen Welle in einer festen Ebene, so heißt die Welle linear polarisiert (Abb. 11.41a). Die Welle (11.65a) ist z. B. für  $A = \text{const}$  eine in  $x$ -Richtung linear polarisierte Welle, die sich in  $z$ -Richtung ausbreitet.



**Abbildung 11.41** a) Linear polarisierte Welle, b) elliptisch polarisierte Welle

Wie im Abschn. 11.3 gezeigt wurde, lassen sich zwei Schwingungen

$$x = A \sin(\omega t + \varphi_1)$$

$$y = B \sin(\omega t + \varphi_2)$$

in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung überlagern, sodass eine elliptische Schwingung in der  $x$ - $y$ -Ebene entsteht. Wenn sich eine solche Schwingung in  $z$ -Richtung ausbreitet, erhalten wir eine elliptisch polarisierte Welle (Abb. 11.41b), die für  $A = B$  und  $\varphi_2 = \varphi_1 \pm \pi/2$  in den Grenzfall einer zirkular polarisierten Welle übergeht. Eine elliptisch polarisierte Welle lässt sich also immer darstellen als Überlagerung zweier linear polarisierter Wellen. Die komplexe Darstellung einer elliptisch polarisierten Welle ergibt bei gleicher Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v$  für die beiden linear polarisierten Wellen den Ausdruck

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 = (A \hat{x} + B \hat{y} e^{i\Delta\varphi}) e^{i(\omega t - kz)}, \quad (11.66)$$

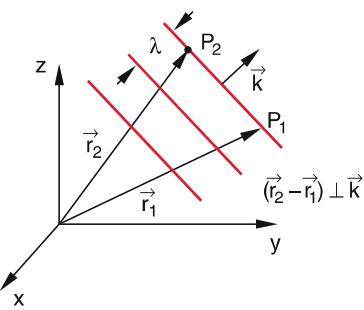
dessen Realteil die Auslenkung  $\xi$  der Welle angibt. Die Spitze des Amplitudenvektors  $\xi$  beschreibt eine elliptische Schraubenlinie um die  $z$ -Achse (Abb. 11.41b).

### 11.9.4.2 Ebene Wellen mit beliebiger Ausbreitungsrichtung

Breitet sich eine ebene Welle in beliebiger Richtung aus, so beschreiben wir diese Ausbreitungsrichtung durch den Wellenvektor

$$\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z\}, \quad (11.67)$$

dessen Betrag die bereits oben eingeführte Wellenzahl  $k = 2\pi/\lambda$  ist (Abb. 11.42). Da die Phasenflächen einer ebenen Welle Ebenen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung sind, muss für den Ortsvektor  $\mathbf{r}$  eines Punktes in einer solchen Ebene immer gelten:  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \text{const}$ , weil für zwei beliebige Punkte in der Ebene



**Abbildung 11.42** Ebene Welle mit beliebiger Ausbreitungsrichtung  $k$

mit den Ortsvektoren  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  der Vektor  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  in der Ebene liegt und deshalb  $\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = 0$  gelten muss.

Die Darstellung unserer ebenen harmonischen Welle ist dann:

$$\xi = A \sin(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (11.68a)$$

weil dann zu einem festen Zeitpunkt  $t_0$  die Phase der Welle für alle Punkte auf der Phasenfläche  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \text{const}$  denselben Wert hat. Die abgekürzte komplexe Schreibweise der ebenen Welle ist:

$$\xi = A e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad \text{mit} \quad A = a + i b, \quad (11.68b)$$

wobei die Amplitude der Welle durch  $|A|$  gegeben ist.

Die allgemeine Darstellung einer beliebigen Welle, die sich in beliebiger Richtung ausbreitet, wird durch die Funktion

$$\xi = A f(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

gegeben. Bildet man wieder die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = A k_x^2 \frac{d^2 f}{du^2}, \quad \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} = A k_y^2 \frac{d^2 f}{du^2},$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} = A k_z^2 \frac{d^2 f}{du^2}, \quad \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = A \omega^2 \frac{d^2 f}{du^2},$$

mit  $u = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t$ , so erhält man durch Addition der drei Ableitungen nach den Ortskoordinaten wegen  $v = \omega/k$  und  $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$  die allgemeine Wellengleichung

$$\Delta \xi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \quad (11.69)$$

mit dem Laplace-Operator  $\Delta = \partial^2 / (\partial x^2) + \partial^2 / (\partial y^2) + \partial^2 / (\partial z^2)$ . Man beachte, dass  $v$  die Phasengeschwindigkeit (11.56b) darstellt.

Man prüft leicht nach, dass die speziellen Wellen (11.68a,b) der Wellengleichung (11.69) genügen.

### 11.9.4.3 Kugelwellen

Breite sich eine Störung von einem punktförmigen Erregerzentrum gleichmäßig in alle Richtungen aus, so müssen die Phasenflächen der entstehenden Welle Kugelflächen sein, die senkrecht auf den radialen Ausbreitungsrichtungen stehen (Abb. 11.43). Die Darstellung einer solchen **Kugelwelle** ist daher:

$$\xi(r, t) = f(r) \sin(\omega t - kr), \quad (11.70)$$

wobei  $f(r)$  eine kugelsymmetrische Funktion ist. Wir hatten in (11.29) gesehen, dass die Energie von Schwingungen proportional zum Quadrat der Schwingungsamplitude ist. Da sich die im Erregerzentrum erzeugte Energie gleichmäßig mit der Geschwindigkeit  $v$  radial in alle Richtungen ausbreitet, muss durch jede Kugelfläche  $4\pi r^2$  unabhängig von  $r$  die gleiche Leistung transportiert werden.

Im Abschn. 11.9.6 wird gezeigt, dass das Produkt  $v\xi^2$  aus Phasengeschwindigkeit  $v$  und dem Quadrat der Wellenamplitude proportional zur Energieflossdichte der Welle (Energie, die pro Sekunde durch  $1 \text{ m}^2$  Fläche transportiert wird) ist. Deshalb muss für die Amplitude der Kugelwelle (11.70) gelten:

$$vf(r)^2 4\pi r^2 = \text{const}$$

$$\Rightarrow f(r) = \frac{A}{r}.$$

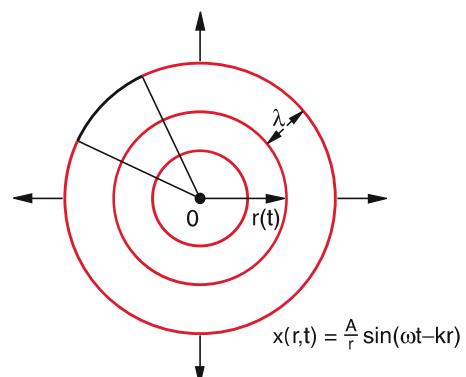
Die Darstellung einer harmonischen Kugelwelle, die im Zentrum bei  $r = 0$  erregt wird, ist daher für  $r > 0$ :

$$\xi(r, t) = \frac{A}{r} \sin(\omega t - kr) \quad (11.71a)$$

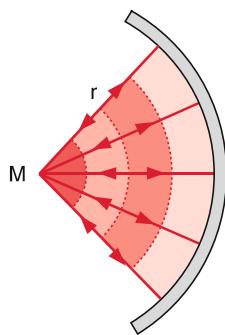
bzw. in komplexer Schreibweise:

$$\xi(r, t) = \frac{A}{r} e^{i(\omega t - kr)}. \quad (11.71b)$$

Sie unterscheidet sich außer in der mit  $1/r$  abfallenden Amplitude auch in der Phase, da hier  $kr$  anstelle des Skalarproduktes



**Abbildung 11.43** Kugelwelle



**Abbildung 11.44** Reflexion einer Kugelwelle in sich selbst durch einen Hohlspiegel ( $M$ : Mittelpunkt,  $r$ : Radius)

$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = kr \cos \vartheta$  tritt. Die Phase einer Kugelwelle hängt daher nicht von der Richtung ab. Man kann eine durch die Quelle  $Q$  erzeugte auslaufende Kugelwelle durch Reflexionen an einem sphärischen Hohlspiegel wieder in den Ursprungsort  $Q$  zurücklaufen lassen (Abb. 11.44). Die reflektierte Welle entspricht dann einer einlaufenden Kugelwelle

$$\xi(r, t) = \frac{A}{r} e^{i(\omega t + kr)}, \quad (11.71c)$$

die sich in umgekehrter Richtung wie die auslaufende Kugelwelle ausbreitet.

### 11.9.5 Ausbreitung von Wellen in verschiedenen Medien

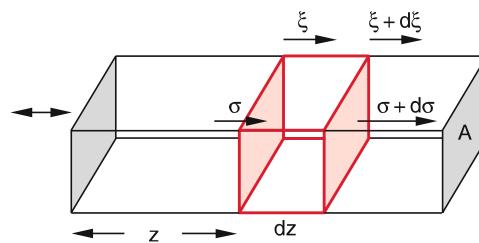
Die mathematische Darstellung von Wellen in den vorigen Abschnitten gilt ganz allgemein für Wellen aller Art, also auch für elektromagnetische Wellen wie z. B. Lichtwellen, deren Phasengeschwindigkeit  $v_{ph} = c$  um etwa 5–6 Größenordnungen höher ist als die mechanischen Wellen.

In diesem Abschnitt wollen wir zeigen, wie die Phasengeschwindigkeit  $v_{ph}$  mechanischer Wellen von den Eigenschaften des Mediums abhängt. Dazu soll die Ausbreitung von Wellen in festen, gasförmigen und flüssigen Körpern diskutiert werden.

#### 11.9.5.1 Elastische Longitudinalwellen in festen Körpern

Als Beispiel für eine Longitudinalwelle betrachten wir in Abb. 11.45 eine Verdichtungswelle, die durch einen langen Stab mit Querschnitt  $A$  läuft, wenn an einem Ende periodische Druckwellen (z. B. durch einen Lautsprecher) erzeugt werden. Das Stabmaterial habe die Dichte  $\varrho$  und den Elastizitätsmodul  $E$ .

Die Teilchen in einer Fläche  $z = \text{const}$  mögen die Schwingungsamplitude  $\xi$  haben. Teilchen einer um  $dz$  entfernten Fläche



**Abbildung 11.45** Zur Herleitung der Wellengleichung (11.74)

che  $z + dz = \text{const}$  haben dann die Schwingungsamplitude:

$$\xi + d\xi = \xi + \frac{\partial \xi}{\partial z} dz.$$

Durch die Schwingung ändert sich die Dicke  $dz$  eines Volumenelementes  $dV = A \cdot dz$  daher um  $(\partial \xi / \partial z) dz$ . Infolge der dabei nach dem Hookeschen Gesetz auftretenden elastischen Spannungen treten rücktreibende Kräfte  $F = \sigma \cdot A$  auf.

Die mechanische Spannung  $\sigma = F/A$ , die bei der Längenänderung  $(\partial \xi / \partial z) dz$  einer Länge  $dz$  erzeugt wird, ist nach dem Hookeschen Gesetz (Abschn. 6.2.1):

$$\sigma = E \cdot \frac{\partial \xi}{\partial z}. \quad (11.72)$$

Am rechten Ende des Volumenelementes bei  $z + dz$  tritt die mechanische Spannung

$$\sigma + d\sigma = \sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial z} dz = \sigma + E \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} dz$$

auf, sodass auf unser Volumenelement die Nettokraft

$$\begin{aligned} dF &= A \cdot (\sigma + d\sigma - \sigma) = A \cdot d\sigma \\ &= A \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial z} dz = A \cdot E \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} dz \end{aligned} \quad (11.73a)$$

wirkt. Diese führt zu einer Beschleunigung  $\partial^2 \xi / \partial t^2$  des Massenelementes  $dm$ , welche sich aus der Newtonschen Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} dF &= dm \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \varrho \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} dV \\ &= \varrho \cdot A dz \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \end{aligned} \quad (11.73b)$$

ergibt. Einsetzen von (11.73a) liefert die Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{E}{\varrho} \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \quad (11.74)$$

und durch Vergleich mit (11.63) die Geschwindigkeit der longitudinalen Schallwelle in einem festen isotropen Medium mit Elastizitätsmodul  $E$  und Dichte  $\varrho$

$$v_{\text{Ph}} = \sqrt{E/\varrho} \quad (11.75a)$$

Aus der Messung der Schallgeschwindigkeit lässt sich daher der Elastizitätsmodul  $E$  bestimmen. Wird auch die bei longitudinalen Verzerrungen auftretende Querkontraktion berücksichtigt (Abschn. 6.2.2), so ergibt sich statt (11.75a) (siehe [11.22]):

$$v_{\text{Ph}} = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\varrho(1+\mu)(1-2\mu)}}. \quad (11.75b)$$

### 11.9.5.2 Transversale Wellen in festen Körpern

Bei einer Transversalwelle werden benachbarte Schichten des Mediums gegeneinander senkrecht zur Ausbreitungsrichtung verschoben. Die Kopplung benachbarter schwingender Schichten erfolgt daher durch die Scherkraft. Die Wellengeschwindigkeit muss deshalb vom Schermodul  $G$  (Torsionsmodul) abhängen (Abschn. 6.2.3).

Die Herleitung der Wellengleichung ist völlig analog zu der für Longitudinalwellen. Statt der Verschiebung  $d\xi$  in Wellausbreitung  $\mathbf{k}$  eines zu  $\mathbf{k}$  senkrechten Flächenelementes in Abb. 11.45 betrachten wir jetzt eine durch die Scherspannung  $\tau = G \cdot \alpha$  bewirkte Verschiebung  $\partial\xi$  senkrecht zu  $\mathbf{k}$ , wobei  $G$  der Schermodul ist und  $(\partial\xi/\partial z) = \tan \alpha \approx \alpha$  (Abb. 6.11). Wir erhalten dann für die Phasengeschwindigkeit einer Transversalwelle in einem isotropen Medium für kleine Auslenkungen

$$v_{\text{Ph}} = \sqrt{G/\varrho} \quad (11.76)$$

In Tab. 11.1 sind für einige isotrope Festkörper die Phasengeschwindigkeiten für Longitudinal- und Transversalwellen angegeben.

**Tabelle 11.1** Schallgeschwindigkeiten von Longitudinal- und Transversalwellen in einigen isotropen unendlich ausgedehnten festen Körpern bei 20 °C

Material	$v_{\text{long}}/\text{m s}^{-1}$	$v_{\text{trans}}/\text{m s}^{-1}$
Aluminium	6420	3040
Titan	6070	3125
Eisen	5950	3240
Blei	1960	690
Pyrexglas	5640	3280
Flintglas	3980	2380
Nylon	2620	1070

### 11.9.5.3 Schallwellen in anisotropen Festkörpern

Wenn der Festkörper nicht isotrop ist (z. B. ein Einkristall), so hängen die Rückstellkräfte von der Richtung ab (der Elastizitätsmodul  $E$  wird ein Tensor). Dann hängt  $v_{\text{Ph}}$  von der Ausbreitungsrichtung der Welle ab und ist nicht nur verschieden für Transversal- und Longitudinalwellen, sondern auch für die verschiedenen Auslenkrichtungen bei einer Transversalwelle.

Die Messung der Schallgeschwindigkeit in anisotropen Kristallen erlaubt die Bestimmung der richtungsabhängigen Rückstellkräfte, d. h. der Komponenten  $E_{ik}$  des Elastizitätstensors  $\mathbf{E}$  [11.8, 11.9].

Bezeichnen wir mit  $F_{xy}$  die Kraftkomponente in  $x$ -Richtung, die auf eine Fläche mit der Flächennormale in  $y$ -Richtung wirkt (Scherkraft), so lässt sich ein verallgemeinertes Hookesches Gesetz (6.2) für den Zusammenhang zwischen den Zugkräften ( $F_{xx}, F_{yy}, F_{zz}$ ) bzw. den Scherkräften ( $F_{xy}, F_{xz}, F_{yz}, \dots$ ) und den Verformungen eines anisotropen elastischen Körpers formulieren. Die Verzerrungen werden dabei wie folgt definiert: Hat man im Punkte  $P$  ein Kartesisches Dreibein mit den Einheitsvektoren  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$  festgelegt, so gehen diese Einheitsvektoren durch die Verformung über in neue Vektoren

$$\begin{aligned} \mathbf{x}' &= (1 + e_{xx})\hat{x} + e_{xy}\hat{y} + e_{xz}\hat{z} \\ \mathbf{y}' &= e_{yx}\hat{x} + (1 + e_{yy})\hat{y} + e_{yz}\hat{z} \\ \mathbf{z}' &= e_{zx}\hat{x} + e_{zy}\hat{y} + (1 + e_{zz})\hat{z}, \end{aligned}$$

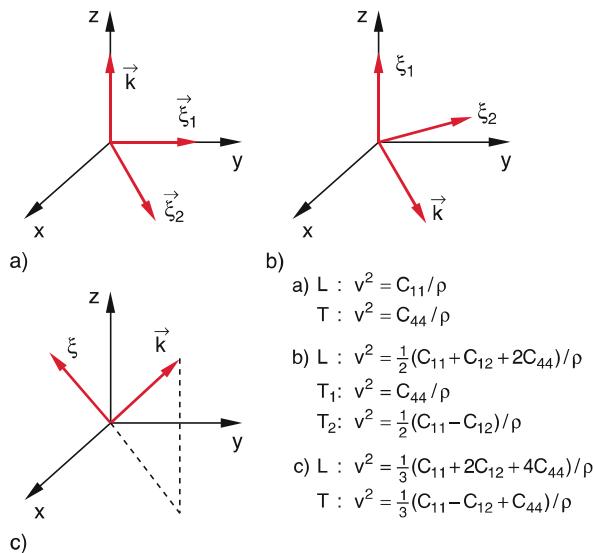
die sich als Linearkombinationen der alten Vektoren schreiben lassen. Die Größen  $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}$  geben dabei die relativen Dehnungen an, die Nichtdiagonalglieder  $e_{xy}, e_{xz}, \dots$  die Scherungen.

Mit den Abkürzungen  $1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = zx, 6 = xy$  für die Doppelindizes kann dann der Zusammenhang zwischen den Komponenten der Zug- und Scherkräfte  $F_K$  und den Verformungen  $e_i$  geschrieben werden als

$$F_K = \sum_{i=1}^6 C_{Ki} \cdot e_i \quad (K = 1, 2, \dots, 6).$$

Die  $C_{Ki}$  bilden die Komponenten des so reduzierten Elastizitätstensors  $\tilde{\mathbf{E}}$ . Sie können bestimmt werden durch Messung der Schallgeschwindigkeiten von Longitudinalwellen und von Transversalwellen mit geeignet gewählten Richtungen der Auslenkungen  $\xi$  und des Wellenvektors  $\mathbf{k}$ .

In Abb. 11.46 sind für drei Ausbreitungsrichtungen in einem kubischen Kristall die Longitudinal- und Transversalwellen mit ihren Phasengeschwindigkeiten dargestellt. In Abb. 11.46a liegt  $v_{\text{Ph}}$  parallel zu einer Würfelkante. Hier ergeben die beiden Polarisationsrichtungen der Transversalwellen  $T_1$  und  $T_2$  dieselbe Phasengeschwindigkeit, die aber unterschiedlich ist von der der Longitudinalwelle. In Abb. 11.46b liegt  $v_{\text{Ph}}$  in Richtung der Flächendiagonale. Hier haben  $T_1$  und  $T_2$  unterschiedliche Werte von  $v_{\text{Ph}}$ . In Abb. 11.46c zeigt  $v_{\text{Ph}}$  in Richtung der Raumdiagonale.



**Abbildung 11.46** Mögliche verschiedene Transversalwellen in einem kubischen anisotropen Kristall, mit Ausbreitungsgeschwindigkeiten in Richtung **a** der Würfelkante, **b** der Flächendiagonale und **c** der Raumdiagonalen

**Tabelle 11.2** Elastische Konstanten  $C_{Ki}$  in der Einheit  $10^{10} \text{ N/m}^2$  für einige kubische Einkristalle

Material	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
Aluminium	10,82	6,1	2,8
Eisen	23,7	14,1	11,6
NaCl	4,9	1,24	1,26

Tabelle 11.2 gibt einige Zahlenwerte für die Komponenten  $C_{Ki}$  des Elastizitätstensors.

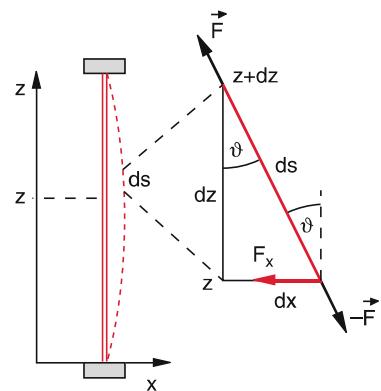
#### 11.9.5.4 Transversale Wellen entlang einer gespannten Saite

Wird eine in  $z$ -Richtung gespannte Saite in  $x$ -Richtung aus ihrer Ruhelage ausgelenkt, so wirkt auf ein infinitesimal kleines Längenelement  $ds$  die rücktreibende Kraft in  $x$ -Richtung (Abb. 11.47)

$$\begin{aligned} dF_x &= (F \cdot \sin \vartheta)_{z+dz} - (F \cdot \sin \vartheta)_z \\ &= (F \cdot \sin \vartheta)_z + \frac{\partial}{\partial z} (F \cdot \sin \vartheta) dz - (F \cdot \sin \vartheta)_z \\ &= \frac{\partial}{\partial z} (F \cdot \sin \vartheta) dz. \end{aligned}$$

Für kleine Auslenkungen  $dx$  ist  $\vartheta \ll 1$  und  $\sin \vartheta \approx \tan \vartheta = \partial x / \partial z$ , sodass die rücktreibende Kraft auf  $ds$

$$dF_x = F \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} dz$$



**Abbildung 11.47** Zur Berechnung der Ausbreitung einer Transversalwelle entlang einer gespannten Saite

wird. Ist  $\mu$  die Masse der Saite pro Längeneinheit, so erhalten wir für  $ds \approx dz$  die Newtonsche Gleichung

$$\mu \cdot dz \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = F \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} dz \quad (11.77)$$

als Wellengleichung: Daraus ergibt sich die Geschwindigkeit der transversalen Welle entlang der Saite:

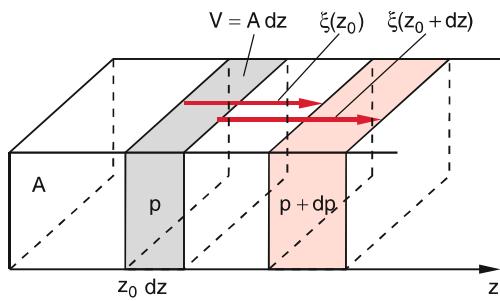
$$v_{ph} = \sqrt{F/\mu} \quad (11.78)$$

Die Geschwindigkeit der Transversalwelle hängt also ab von der Kraft  $F$ , mit der die Saite gespannt ist und von deren linearer Massendichte  $\mu$  (= Masse pro Längeneinheit), aber nicht vom Elastizitätsmodul  $E$ , wie bei der Longitudinalwelle, oder vom Torsionsmodul  $G$ , wie bei einer Transversalwelle in ausgedehnten Körpern.

#### 11.9.5.5 Schallwellen in Gasen

Während in festen Körpern sowohl longitudinale Wellen (wo der Elastizitätsmodul die Stärke der Kopplung beschreibt) als auch transversale Wellen (wo der Schermodul die Kopplung zwischen benachbarten transversal ausgelenkten Schichten angibt) möglich sind, gibt es in Gasen nur longitudinale mechanische Wellen, weil in Gasen der Schermodul Null ist. Gase haben zwar eine Viskosität (siehe Abschn. 8.5), welche eine Kopplung zwischen benachbarten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegten Schichten bewirkt. Diese Kopplung hat jedoch nur dämpfenden Charakter, sie führt nicht zu einer rücktreibenden Kraft (da sie bei einer Geschwindigkeit  $u$  der ausgelenkten Gasmoleküle proportional zu  $\nabla u$  ist (siehe Abschn. 8.5.1) und nicht zu  $du/dt$ ).

Bei Longitudinalwellen wirkt die lokale Kompression bzw. Druckerniedrigung in den Druckmaxima bzw. -minima als



**Abbildung 11.48** Zur Ausbreitung einer ebenen Schallwelle in Gasen

Kopplungsmechanismus. Wir betrachten (analog zu Abschn. 11.9.5.1) in Abb. 11.48 ein Volumen  $V = A \cdot dz$ , durch das eine ebene Longitudinalwelle in  $z$ -Richtung läuft. Die Schwingungsamplitude der Teilchen in der Schicht  $z = z_0$  sei  $\xi$ , die der Schicht  $z = z_0 + dz$  ist dann

$$\xi(z_0 + dz) = \xi(z_0) + \frac{\partial \xi}{\partial z} dz . \quad (11.79a)$$

Unser Volumen  $V$  ändert sich dadurch um

$$dV = A \cdot \frac{\partial \xi}{\partial z} dz . \quad (11.79b)$$

Dadurch wird in einem isothermen Gas gemäß (7.1) eine Druckänderung

$$dp = -p \frac{dV}{V} = -p \frac{\partial \xi}{\partial z} \quad (11.80a)$$

erzeugt, die wegen  $\mathbf{F} = \mathbf{grad} p dV$  zu einer Nettokraft (Kraft in Richtung des Druckgefälles) mit der  $z$ -Komponente

$$dF_z = -A \cdot dz \cdot \frac{\partial}{\partial z} (dp) = pA \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} dz \quad (11.80b)$$

auf die Masse  $dm = \varrho \cdot dV = \varrho \cdot A \cdot dz$  führt. Die Newtonsche Bewegungsgleichung heißt dann:

$$\begin{aligned} pA \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} &= \varrho \cdot A \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} &= \frac{p}{\varrho} \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} . \end{aligned} \quad (11.81)$$

Dies ist die Wellengleichung für die Auslenkungen  $\xi$  der Gas schichten in einem Gas der Dichte  $\varrho$  und dem Druck  $p$ . Durch

Vergleich mit (11.63) ergibt sich die Wellengeschwindigkeit

$$v_{ph} = \sqrt{\frac{p}{\varrho}} . \quad (11.82a)$$

Führt man den Kompressionsmodul  $K$  ein, so sieht man aus dem Vergleich von (6.9) und (11.80a), dass man in (11.80a) und damit auch in (11.82a) den Druck  $p$  durch den Kompressions modul ersetzen kann, sodass die Schallgeschwindigkeit als

$$v_{ph} = \sqrt{K/\varrho} \quad (11.82b)$$

geschrieben werden kann.

Aus der Gasgleichung (7.14) folgt:

$$\frac{p}{\varrho} = \frac{p \cdot V}{n \cdot m} = \frac{nkT}{n \cdot m} = \frac{kT}{m}$$

wobei  $n$  die Zahl der Moleküle (Masse  $m$ ) im Volumen  $V$  ist. Nach (7.29) ist die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat der Moleküle

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{3p/\varrho} = v_{ph} \cdot \sqrt{3} \quad (11.82c)$$

um den Faktor  $\sqrt{3}$  größer als die Schallgeschwindigkeit.

**Anmerkung.** Bei der Herleitung wurde angenommen, daß die Temperatur des Gases konstant bleibt. Dies ist aber bereits bei Schallfrequenzen oberhalb von 1 kHz nicht mehr der Fall. Durch die periodische Kompression und Expansion des Gases wird die Temperatur an den Orten hohen Drucks größer als an denen tiefen Drucks. Wenn der Temperaturausgleich langsamer ist als die Schwingungsperiode  $T$  der Welle, kann der Wärme austausch zwischen Wellenmaxima und -minima vernachlässigt werden (adiabatische Näherung, siehe Abschn. 10.3). Mit  $pV^\kappa = \text{const}$  (10.84c) erhält man statt (11.82a) die Schall geschwindigkeit

$$v_{ph} = \sqrt{\frac{p}{\varrho} \cdot \kappa} , \quad (11.82d)$$

wobei der „Adiabatenindex“  $\kappa = C_p/C_V$  das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen angibt, das für Luft etwa  $\kappa \approx 1,4$  ist (siehe Abschn. 10.1).

Die Schallgeschwindigkeit hängt von der Temperatur des Gases ab (Tab. 11.3). Bei konstantem Druck  $p$  ergibt sich wegen  $\varrho = \text{const}/T$ :

$$v_{ph}(T) = v_{ph}(T_0) \sqrt{\frac{T}{T_0}} . \quad (11.82e)$$

## 11 Mechanische Schwingungen und Wellen

**Tabelle 11.3** Schallgeschwindigkeiten in Gasen und Flüssigkeiten ( $p = 1 \text{ bar}$ ,  $T_c = 0^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$ )

Medium	$v_{ph}/\text{m s}^{-1}$ bei $0^\circ\text{C}$	$v_{ph}/\text{m s}^{-1}$ bei $100^\circ\text{C}$
Luft	331,5	387,5
Wasserstoff	1284	1500
Sauerstoff	316	369
Helium	965	1127,1
Argon	319	372,6
CO <sub>2</sub> -Gas	259	313
Wasser	1402	1543
Methanol	1189	
Pentan	951	
Quecksilber	1450	

Der Adiabatenindex (10.30c)  $\kappa = (f + 2)/f$  hängt ab von der Zahl  $f$  der Freiheitsgrade. Bei Molekülen können Schwingungen mit höherer Frequenz erst bei höherer Energie angeregt werden. Da die Energiedichte einer Schallwelle proportional zum Quadrat der Schallfrequenz  $\omega$  ist (siehe Abschn. 11.9.6) hängt  $\kappa$  von  $\omega$  ab. Damit wird auch die Schallgeschwindigkeit (11.82b) frequenzabhängig, d. h. Schallwellen in molekularen Gasen zeigen Dispersion.

### 11.9.5.6 Wellen in Flüssigkeiten

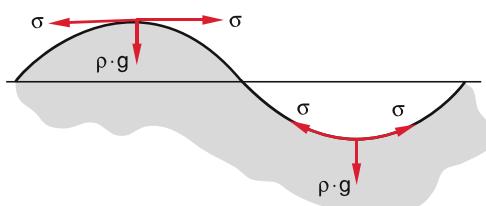
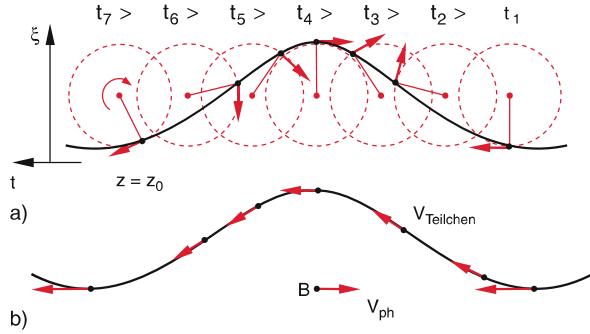
Im Inneren von Flüssigkeiten können sich wie in Gasen nur Longitudinalwellen ausbreiten, weil der Schermodul von Flüssigkeiten (in der die Teilchen frei verschiebbar sind) Null ist (siehe Abschn. 6.3.1).

Für die Wellengleichung erhält man ein völlig analoges Ergebnis wie bei Gasen. Wegen des wesentlich größeren Kompressionsmoduls  $K$  ist die Schallgeschwindigkeit

$$v_{ph} = \sqrt{\frac{K}{\varrho}} \quad (11.82f)$$

trotz der größeren Dichte  $\varrho$  größer als in Gasen (siehe Tab. 11.3).

An der Oberfläche von Flüssigkeiten können Oberflächenspannung und Schwerkraft als rücktreibende Querkräfte wirken, welche die Rolle des Schubmoduls übernehmen. Deshalb gibt es transversale Oberflächenwellen (Abb. 11.49).

**Abbildung 11.49** Oberflächenwellen in Flüssigkeiten**Abbildung 11.50** Momentaufnahme der Bewegung der Flüssigkeitsteilchen während einer Schwingungsperiode der Welle **a** zu verschiedenen Zeiten  $t$  am festen Ort  $z_0$ . **b** Geschwindigkeit der Flüssigkeitsteilchen, beobachtet von einem Beobachter  $B$ , der sich mit der Phasengeschwindigkeit der Welle bewegt, also immer auf einem Wellenberg sitzt

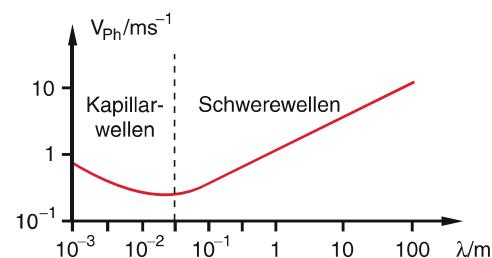
Die genaue Beschreibung der Ausbreitung von Oberflächenwellen in Flüssigkeiten ist ziemlich kompliziert. Es zeigt sich, dass jedes Volumenelement  $dV$  an der Wasseroberfläche eine Kurve durchläuft, die durch einen Kreis um ein feststehendes Zentrum auf der Mittelebene angenähert werden kann (Abb. 11.50). Die Flüssigkeitsteilchen selbst werden also nicht mit der Welle transportiert, sondern bleiben im Wesentlichen ortsfest außer ihrer Bewegung (auf diesem Kreis mit einem Radius, der etwa der halben Wellenlänge entspricht).

Die Wellengeschwindigkeit hängt von der Oberflächenspannung  $\sigma$ , von der Dichte  $\varrho$  und vom Verhältnis  $h/\lambda$  von Flüssigkeitshöhe  $h$  zu Wellenlänge  $\lambda$  ab. Eine genauere Berechnung ergibt [11.12]:

$$v_{ph} = \sqrt{\left(\frac{g \cdot \lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\varrho \cdot \lambda}\right) \cdot \tanh\left(\frac{2\pi h}{\lambda}\right)} \quad (11.83)$$

Wasserwellen zeigen also eine **Dispersion**, d. h. ihre Geschwindigkeit hängt von der Wellenlänge  $\lambda$  ab (Abb. 11.51).

Für **Schwerewellen** ( $\lambda \gg 2\pi\sqrt{\sigma/(\varrho g)}$ ) ist der erste Term in (11.83) dominant und  $dv_{ph}/d\lambda > 0$ , während für **Kapillarwellen** (Kräuselwellen) ( $\lambda < 2\pi\sqrt{\sigma/(\varrho g)} \approx 5 \text{ cm}$ ) der zweite

**Abbildung 11.51** Dispersion von Wasserwellen

Term den größten Beitrag liefert und deshalb  $d\nu_{\text{ph}}/d\lambda < 0$  wird. Setzt man die Werte für  $\sigma = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$  und  $\varrho = 10^3 \text{ kg/m}^3$  so erhält man das Minimum in Abb. 11.51 bei  $\lambda_m = 2\pi\sqrt{\sigma/(\varrho \cdot g)} = 1,5 \text{ cm}$ . Kapillarwellen auf Wasseroberflächen haben also Wellenlängen  $\lambda < 1 \text{ cm}$ , Schwerewellen  $\lambda > 10 \text{ cm}$ . Dazwischen liegt ein Übergangsgebiet.

### 11.9.6 Energiedichte und Energietransport in einer Welle

Da bei einer mechanischen Welle Massenelemente  $\Delta m = \varrho \Delta V$  Schwingungen ausführen, welche sich durch die Kopplung zwischen benachbarten Elementen im Raum ausbreiten, müssen kinetische und potentielle Energie der Schwingung mit der Wellengeschwindigkeit transportiert werden, obwohl keine Masse transportiert wird!

Die kinetische Energie, die ein Massenelement  $\Delta m$  in der ebenen Welle

$$\xi = A \cdot \cos(\omega t - kz)$$

hat, ist

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \Delta m \cdot \dot{\xi}^2 = \frac{1}{2} \varrho \cdot \Delta V \cdot A^2 \omega^2 \sin^2(\omega t - kz),$$

sodass die über eine Schwingungsperiode gemittelte kinetische Energiedichte

$$\overline{(E_{\text{kin}}/\Delta V)} = \frac{1}{4} \varrho A^2 \omega^2 \quad (11.84)$$

wird.

Für die potentielle Energie eines Massenelementes  $\delta m$ , das in der Welle mit der Amplitude  $\xi$  gegen die Rückstellkraft  $F = -D \cdot \xi$  schwingt, ergibt sich:

$$\begin{aligned} E_p &= - \int_0^\xi F(x) dx = \frac{1}{2} D \xi^2 \\ &= \frac{1}{2} D A^2 \cos^2(\omega t - kz). \end{aligned} \quad (11.85)$$

Im zeitlichen Mittel ergibt sich daher wegen  $D = \omega^2 \cdot \Delta m$  die mittlere potentielle Energie pro Volumeneinheit

$$\overline{E_p/\Delta V} = \frac{1}{4} \varrho A^2 \omega^2 = \overline{E_{\text{kin}}/\Delta V}, \quad (11.86)$$

sodass die Gesamtenergiedichte der Welle mit  $W = E_p + E_{\text{kin}}$

$$\varrho_e = \frac{W}{\Delta V} = \frac{1}{2} \varrho A^2 \omega^2 \quad (11.87)$$

wird.

Als **Intensität** oder **Energieflussdichte** einer Welle bezeichnet man die Energie, die pro Zeiteinheit durch eine zur Ausbreitungsrichtung der Welle senkrechte Flächeneinheit transportiert wird.

Da der Energietransport mit der Wellengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}}$  erfolgt, gilt:

$$I = v_{\text{ph}} \cdot \varrho_e = \frac{1}{2} v_{\text{ph}} \cdot \varrho A^2 \omega^2. \quad (11.88)$$

Die Intensität  $I$  einer Welle ist also proportional zum Quadrat von Amplitude  $A$  und Frequenz  $\omega$  der Welle.

### 11.9.7 Dispersion, Phasen- und Gruppengeschwindigkeit

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass bei manchen Wellentypen die Phasengeschwindigkeit der Welle von der Wellenlänge  $\lambda$  abhängt (z. B. (11.83)). Dieses Phänomen heißt **Dispersion** und der Zusammenhang zwischen  $v_{\text{ph}}$  und  $\lambda$  bzw.  $v_{\text{ph}}$  und  $\omega$

$$v_{\text{ph}} = \frac{\omega}{k} \quad (11.89a)$$

heißt *Dispersionsrelation*.

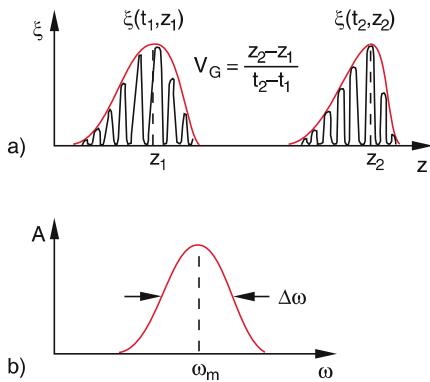
Das bekannteste Beispiel für Dispersion bieten Lichtwellen in Glas, wo die Dispersionsrelation

$$v_{\text{ph}} = c = \frac{\omega}{k} = \frac{\omega}{k_0 n(\omega)} \quad (11.89b)$$

durch den Brechungsindex beschrieben wird, während  $c_0 = \omega/k_0$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum angibt (siehe Bd.2). Durchläuft ein paralleles *weißes* Lichtbündel ein Glasprisma, so wird es durch verschiedene Brechung der verschiedenen in ihm enthaltenen Wellenlängen in seine Spektralfarbe zerlegt, die räumlich voneinander getrennt (dispergiert) werden.

Bei *monochromatischen* harmonischen Wellen beeinflusst die Dispersion lediglich die Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}} = \omega/k$ .

Anders sieht es aus, wenn die Welle mehrere Frequenzanteile  $\omega_i$  enthält oder sogar ein endliches Frequenzintervall  $\Delta\omega$  mit unendlich vielen Frequenzanteilen  $\omega = \omega_m \pm \Delta\omega/2$  enthält, wie dies z. B. bei Pulsen auftritt, die sich im Raum ausbreiten. Beim Auftreten von Dispersion (d. h.  $v_{\text{ph}} = v_{\text{ph}}(\omega)$ ) breiten sich dann die verschiedenen Frequenzanteile mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten aus, und die Form des Pulses kann sich im Laufe der Ausbreitung ändern, weil sich die relativen Phasen der den Puls bildenden Teilwellen ändern.



**Abbildung 11.52** Phasen- und Gruppengeschwindigkeit. **a** Ausbreitung einer Störung  $\xi(t)$  in  $z$ -Richtung; **b** Fourier-Darstellung der Amplituden  $A(\omega)$

Wir betrachten in Abb. 11.52a eine beliebige Störung  $\xi(t)$ , die sich in  $z$ -Richtung ausbreiten möge. Nach dem Fourier-Theorem (siehe Abschn. 11.3.1) lässt sich die Funktion  $\xi$  darstellen als Superposition von unendlich vielen harmonischen Wellen

$$\xi(t, z) = \int_0^{\infty} A(\omega) \cdot e^{i(\omega t - kz)} d\omega \quad (11.90a)$$

mit Amplituden  $A(\omega)$ , welche der in Abb. 11.52b gezeigten Verteilung folgen, die durch die inverse Fourier-Transformation

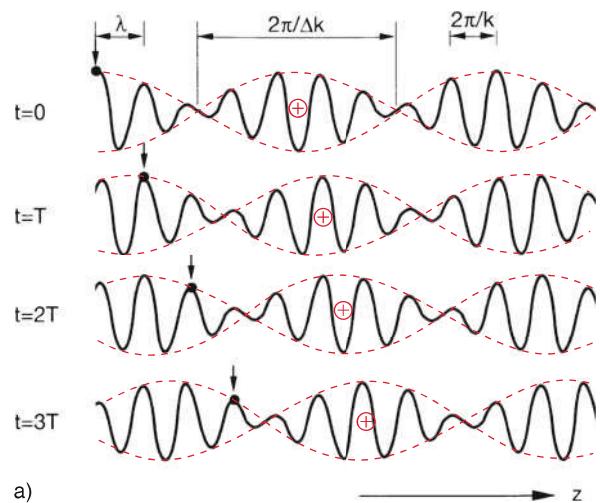
$$A(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi(t, z) e^{i(\omega t - kz)} dt \quad (11.90b)$$

bestimmt wird. Diese Überlagerung führt nur in einem Intervall  $\Delta z \propto 1/\Delta\omega$  zu einer merklichen Gesamtamplitude  $\xi(t, z \pm \delta z)$ . An allen anderen Raumpunkten mitteln sich die Teilmittel amplituden durch destruktive Interferenz praktisch zu Null aus (Abb. 11.52a).

Man nennt eine solche Superposition unendlich vieler harmonischer Wellen mit Frequenzen  $\omega$  im Intervall  $\omega_m \pm \Delta\omega/2$  eine **Wellengruppe** oder auch ein **Wellenpaket**. Die Wellengruppe wird charakterisiert durch ihre Amplitudeverteilung  $A(\omega)$ , insbesondere durch ihre Mittelfrequenz  $\omega_m$  und ihre Frequenzbreite  $\Delta\omega$ , durch die auch die räumliche Ausdehnung  $\Delta z \propto 1/\Delta\omega$  festgelegt ist.

Während die Phasengeschwindigkeiten  $v_{ph} = \omega/k$  der einzelnen Frequenzkomponenten verschieden sein können, ist die **Gruppengeschwindigkeit**  $v_G$  der Wellengruppe, welche die Geschwindigkeit angibt, mit der sich das Maximum der Wellengruppe in  $z$ -Richtung bewegt, und welche durch

$$v_G = \frac{d\omega}{dk}$$



**Abbildung 11.53** **a** Schwebungswelle bei der Überlagerung zweier monochromatischer Wellen. Der schwarze Punkt mit dem schwarzen Pfeil gibt den Ort gleicher Phase beim Fortschreiten der Welle an, das Zeichen  $\oplus$  das Maximum der Einfüllkurve. **b** Bewegung des Maximums der Einfüllkurve eines Wellenpakets mit der Gruppengeschwindigkeit  $v_G$  im Vergleich zur Phasengeschwindigkeit  $v_{ph}$

definiert wird, eindeutig festgelegt. Wir wollen dies an einem einfachen Beispiel illustrieren:

Greifen wir aus der Wellengruppe zwei Wellen mit Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  und gleichen Amplituden  $A_1 = A_2 = A$  heraus:

$$\xi_1 = A \cdot \cos(\omega_1 t - k_1 z),$$

$$\xi_2 = A \cdot \cos(\omega_2 t - k_2 z).$$

Ihre Überlagerung

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 = 2A \cdot \cos\left(\frac{\Delta\omega}{2}t - \frac{\Delta k}{2}z\right) \cdot \cos(\omega_m t - k_m z) \quad (11.91)$$

ergibt eine **Schwebungswelle** (Abb. 11.53a), die eine Welle mit der Mittenfrequenz  $\omega_m = (\omega_1 + \omega_2)/2$  und der Wellenzahl  $k_m = (k_1 + k_2)/2$  darstellt, und deren Einhüllende sich wie eine Welle mit der Frequenz  $\Delta\omega/2 = (\omega_1 - \omega_2)/2$  und der Wellenzahl  $\Delta k/2 = (k_1 - k_2)/2$  verhält. Während sich ein herausgegriffenes Maximum der Welle  $\cos(\omega_m t - k_m z)$  (in Abb. 11.53 durch einen schwarzen Punkt gekennzeichnet) mit der Phasengeschwindigkeit

$$v_{ph} = \frac{\omega_m}{k_m}$$

ausbreitet, bewegt sich das Maximum der Einhüllenden (in (Abb. 11.53) durch das Zeichen  $\oplus$  gekennzeichnet) mit der Gruppengeschwindigkeit

$$v_G = \frac{d\omega}{dk}. \quad (11.92)$$

Der Zusammenhang zwischen Phasen- und Gruppengeschwindigkeit lässt sich folgendermaßen herleiten:

$$\begin{aligned} v_G &= \frac{d\omega}{dk} = \frac{d}{dk}(v_{ph} \cdot k) \\ &= v_{ph} \cdot \frac{dk}{dk} + k \cdot \frac{dv_{ph}}{dk} \\ &= v_{ph} + k \cdot \frac{dv_{ph}}{dk}. \end{aligned} \quad (11.93a)$$

Wegen  $k = 2\pi/\lambda$  lässt sich dies auch schreiben als:

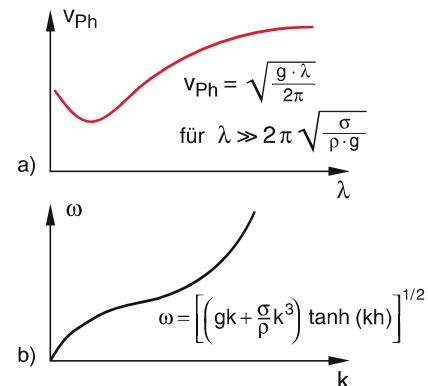
$$v_G = v_{ph} - \lambda \cdot \frac{dv_{ph}}{d\lambda}. \quad (11.93b)$$

Liegt keine Dispersion vor ( $dv_{ph}/d\lambda = 0$ ), so sind Phasen- und Gruppengeschwindigkeit gleich! Das Wellenpaket behält dann seine Form während der Ausbreitung bei. Graphisch lässt sich der Zusammenhang von  $v_G$  und  $v_{ph}$  anhand der Dispersionskurve  $\omega(k)$  bzw.  $v_{ph}(\lambda)$  klar machen. Dies ist in (Abb. 11.54) am Beispiel von Wasserwellen verdeutlicht. Für kleine Wellenlängen ( $\lambda \ll 2\pi\sqrt{\sigma/(g \cdot \rho)}$ ) ist nach (11.83)

$$\frac{dv_{ph}}{d\lambda} = -\frac{\pi\sigma}{\rho \cdot \lambda^2 v_{ph}} \left( \tanh x + \frac{2\pi h}{\lambda \tanh x} \right) \leq 0.$$

Für Schwerewellen ( $\lambda \gg 2\pi\sqrt{\sigma/\rho g}$ ;  $x < 1$ ) gilt:

$$\begin{aligned} \frac{dv_{ph}}{d\lambda} &= \frac{g}{2v_{ph}} \left( \frac{1}{2\pi} \tanh x - \frac{2\pi h}{\lambda \tanh x} \right) \\ &> 0 \quad \text{für } \lambda > h \quad \text{und } x < 1. \end{aligned}$$



**Abbildung 11.54** Dispersionskurven  $\omega(k)$  und  $v_{ph}(\lambda)$  für Wasserwellen bei großen Wellenlängen

Für die Abhängigkeit  $\omega(k)$  mit  $k = 2\pi/\lambda$  erhalten wir aus (11.83) wegen  $v_{ph} = \omega/k$ :

$$\omega = \sqrt{(g \cdot k + (\sigma/\rho)k^3) \tanh(h \cdot k)} \quad (11.93c)$$

was sich für Schwerewellen vereinfacht zu

$$\omega^2 \approx g \cdot k = g \cdot 2\pi/\lambda. \quad (11.93d)$$

Die Gruppengeschwindigkeit ist:

$$v_G = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{2}g/\sqrt{gk} = \frac{1}{2}g/\sqrt{\frac{1}{2}g\sqrt{g} \cdot 2\pi/\lambda} = \frac{1}{2}v_{ph}. \quad (11.93e)$$

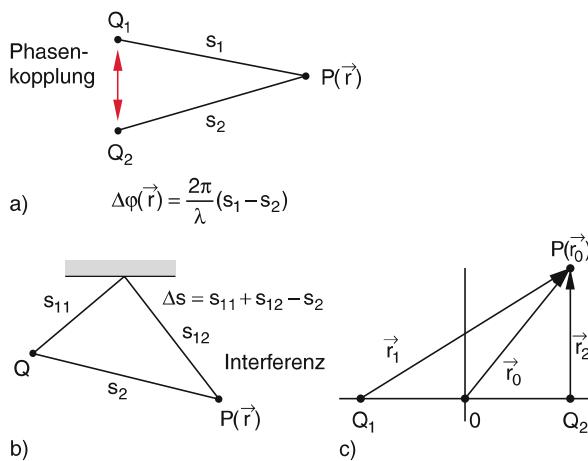
Die Gruppengeschwindigkeit von Wasserwellen mit genügend großem  $\lambda$  ist also gleich der halben Phasengeschwindigkeit.

## 11.10 Überlagerung von Wellen

Aus der Linearität der Wellengleichung (11.69) folgt: Sind  $\xi_1(\mathbf{r}, t)$  und  $\xi_2(\mathbf{r}, t)$  Lösungen von (11.69), so muss auch jede Linearkombination von  $\xi_1$  und  $\xi_2$ , also insbesondere die Summe  $\xi_1 + \xi_2$ , eine Lösung sein. Dies bedeutet: Verschiedene Wellen überlagern sich, indem sich am gleichen Ort und zur gleichen Zeit die Amplituden der Einzelwellen addieren. Eine solche Überlagerung heißt **Interferenz**.

### 11.10.1 Kohärenz und Interferenz

Eine Überlagerung verschiedener Wellen führt jedoch nur dann wieder zu einem stationären Wellenfeld im Überlagerungsgebiet und damit zu sichtbaren Interferenzerscheinungen, wenn einige wichtige Bedingungen erfüllt sind. Zuerst einmal müs-



**Abbildung 11.55** Zwei Möglichkeiten zur Erzeugung und Überlagerung kohärenter Wellen: **a** phasenstarre Kopplung zweier Quellen; **b** Aufspaltung der Welle einer Quelle in zwei Teilbündel mit einstellbarer Wegdifferenz  $\Delta s$ ; **c** allgemeiner Fall

sen alle Teilwellen gleiche Frequenz  $\omega$  haben, weil sich sonst Schwebungen ergeben würden, die zu einer zeitlich variablen Gesamtamplitude führen und damit zu einem „Auswaschen“ der Interferenzstruktur bei einer zeitlichen Mittelung.

Außerdem muss an jedem Ort  $\vec{r}$  des Überlagerungsgebietes die Phasendifferenz  $\Delta\varphi(\vec{r})$  zwischen den Teilwellen *zeitlich konstant* sein. Sie kann natürlich für verschiedene Orte verschieden groß sein. Man nennt solche Wellen *räumlich kohärent*. Die Überlagerung kohärenter stationärer Teilwellen erzeugt ein im Allgemeinen vom Ort abhängiges stationäres Wellenfeld. Stationäre Interferenzstrukturen können nur bei der Überlagerung *kohärenter* Wellen beobachtet werden.

Es gibt zwei Möglichkeiten, kohärente Teilwellen zu erzeugen, welche durch Überlagerung eine stationäre Gesamtwellen erzeugen:

- Man koppelt zwei Schwingungserreger gleicher Frequenz  $\omega$  phasenstarr miteinander, sodass zwischen den Wellen, die von  $Q_1$  und  $Q_2$  ausgehen, immer eine zeitliche konstante Phasendifferenz besteht (Abb. 11.55a).
- Man erzeugt durch Reflexion oder Brechung einer von nur einer Quelle ausgehenden Welle kohärente Teilwellen (Abb. 11.55b), die sich dann nach Durchlaufen verschieden langer Wege wieder überlagern. Sie haben deshalb natürlich an jedem Ort  $\vec{r}$  eine zeitlich konstante Phasendifferenz  $\Delta\varphi = (2\pi/\lambda)\delta s$ , die durch ihren vom Ort  $\vec{r}$  abhängigen Wegunterschied  $\delta s(\vec{r})$  bestimmt ist.

Fall a) kann für akustische Wellen realisiert werden durch phasenstarre Kopplung der Lautsprecher. Für optische Wellen gelingt dies nur mit Hilfe von Lasern, die man genügend gut phasenstarr koppeln kann (siehe Bd. 3). In klassischen Lichtquellen (wie z. B. Glühlampen oder Gasentladungslampen) sind die Lichtquellen angeregte Atome, die Lichtwellen aussenden,

deren Phasen statistisch schwanken. Solche Lichtquellen sind daher inkohärent, und man kann Interferenzerscheinungen nur mit Hilfe der Methode b) beobachten.

## 11.10.2 Überlagerung zweier harmonischer Wellen

Bei der Überlagerung zweier harmonischer ebener Wellen von zwei phasenstarr gekoppelten Quellen  $Q_1$  und  $Q_2$  erhält man für die Gesamtamplitude an einem festen Ort  $P(\vec{r}_0)$  (Abb. 11.55c) eine Schwingungsamplitude

$$\begin{aligned}\xi &= \xi_1 + \xi_2 \\ &= A_1 \cos(\omega t - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_0 + \varphi_{01}) \\ &\quad + A_2 \cos(\omega t - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_0 + \varphi_{02})\end{aligned}\quad (11.94a)$$

wobei  $\varphi_{01}, \varphi_{02}$  die Phasen der Wellen am Ort der Quellen zur Zeit  $t = t_0$  sind.

Mit  $\varphi_i = \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_0 - \varphi_{0i}$  und  $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$  ergibt dies:

$$\begin{aligned}\xi &= A_1 \cos(\omega t - \varphi_1) + A_2 \cos(\omega t - \varphi_2) \\ &= C \cos(\omega t - \varphi) = C(\cos \omega t \cos \varphi + \sin \omega t \sin \varphi),\end{aligned}\quad (11.94b)$$

Koeffizientenvergleich von a) und b) liefert

$$\begin{aligned}C \cdot \cos \varphi &= A_1 \cos \varphi_1 + A_2 \cos \varphi_2 \\ C \cdot \sin \varphi &= A_1 \sin \varphi_1 + A_2 \sin \varphi_2.\end{aligned}$$

Quadrieren und Addieren ergibt dann

$$C = \left[ A_1^2 + A_2^2 + 2A_1 A_2 \cos \Delta\varphi \right]^{1/2}$$

und

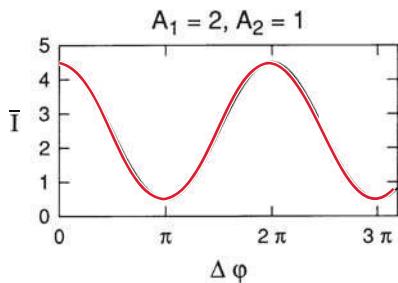
$$\tan \varphi = \frac{A_1 \sin \varphi_1 + A_2 \sin \varphi_2}{A_1 \cos \varphi_1 + A_2 \cos \varphi_2}.$$

Die Gesamtwellen ist also wieder eine harmonische Welle, deren Amplitude  $C$  von der Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  abhängt. Die Gesamtamplitude wird  $A_1 + A_2$  für eine Phasendifferenz  $\Delta\varphi = 2m \cdot \pi$  (konstruktive Interferenz), sie wird  $A_1 - A_2$  für  $\Delta\varphi = (2m+1) \cdot \pi$  ( $m = 0, 1, 2, \dots$ ) (destruktive Interferenz).

Da die Intensität  $I$  der Welle proportional zum Quadrat der Amplitude ist, gilt:

$$\begin{aligned}I &\propto (\xi_1 + \xi_2)^2 = \xi_1^2 + \xi_2^2 + 2\xi_1 \xi_2 \\ &= A_1^2 \cos^2(\omega t + \varphi_1) + A_2^2 \cos^2(\omega t + \varphi_2) \\ &\quad + 2A_1 A_2 \cos(\omega t + \varphi_1) \cdot \cos(\omega t + \varphi_2).\end{aligned}\quad (11.95)$$

Ist die Periodendauer  $T = 2\pi/\omega$  der Welle kurz gegen die Messzeit, so misst das Messgerät den zeitlichen Mittelwert. Wegen  $\cos^2 x = 1/2$  und  $\cos x \cdot \cos y = [\cos(x+y) + \cos(x-y)]/2$  gilt



**Abbildung 11.56** Mittlere Intensität  $\bar{I}$  bei der Überlagerung kohärenter Wellen. Zur Illustration von (11.96) für  $A_1 = 2, A_2 = 1$

$y)]/2 \Rightarrow \cos(\omega t + \varphi_1) \cdot \cos(\omega t + \varphi_2) = \cos(2\omega t + \varphi_1 + \varphi_2) + \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$ . Weil  $\cos(2\omega t + \varphi_1 + \varphi_2) = 0$ , bleibt als mittlere Intensität

$$\bar{I} = \frac{1}{2} (A_1^2 + A_2^2) + A_1 A_2 \cos \Delta\varphi. \quad (11.96)$$

Bei kohärenten Wellen hat  $\Delta\varphi = (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}_0$  für jeden Raumpunkt  $\mathbf{r}_0$  einen zeitlich konstanten Wert. Die Intensität variiert dann bei räumlich variablem  $\delta\varphi(\mathbf{r})$  von  $\bar{I} = (A_1 - A_2)^2/2$  für  $\Delta\varphi = (2m+1)\pi$  (Interferenzminima) bis  $\bar{I} = (A_1 + A_2)^2/2$  für  $\Delta\varphi = 2m\pi$  (Interferenzmaxima) (Abb. 11.56).

Für inkohärente Wellen ist  $\Delta\varphi(t)$  eine zeitlich sich regellos ändernde Funktion. Für den zeitlichen Mittelwert gilt für alle Orte  $\mathbf{r} \cos \Delta\varphi = 0$ , sodass keine stationären Interferenzmuster auftreten und die mittlere Intensität  $\bar{I} = (A_1^2 + A_2^2)/2$  der Überlagerungswelle gleich der Summe der mittleren Intensitäten der Teilwellen ist.

Die mittlere Gesamtenergie des Wellenfeldes  $\xi(\mathbf{r}, t)$  muss natürlich in beiden Fällen gleich sein. Im Fall der Interferenz kohärenter Wellen wird die Energie nur räumlich umverteilt. In den Interferenzmaxima erhält man eine größere Energiedichte als im inkohärenten Fall. Dafür wird sie in den Minima kleiner.

### Beispiele

#### 1. Überlagerung ebener Wellen gleicher Richtung.

Wir betrachten als Beispiel die Überlagerung zweier ebener Wellen

$$\begin{aligned}\xi_1 &= A \cdot \cos(\omega t - kz); \\ \xi_2 &= A \cdot \cos(\omega t - kz + \varphi),\end{aligned}$$

die sich beide in  $z$ -Richtung ausbreiten, beide gleiche Frequenz und gleiche Amplitude, aber unterschiedliche Phasen haben. Ihre Summe ergibt:

$$\begin{aligned}\xi &= \xi_1 + \xi_2 = 2A \cdot \cos(\varphi/2) \cdot \cos(\omega t - kz + \varphi/2) \\ &= B(\varphi) \cdot \cos(\omega t - kz + \varphi/2).\end{aligned} \quad (11.97)$$

Die Überlagerung ergibt also wieder eine ebene Welle in  $z$ -Richtung mit einer Phase, die gleich dem Mittelwert der Phasen der beiden Teilwellen ist. Der wichtigste Punkt ist, dass die Amplitude  $B(\varphi) = 2A \cos(\varphi/2)$  der Summenwelle ganz wesentlich von der Phasenverschiebung zwischen den Teilwellen abhängt.

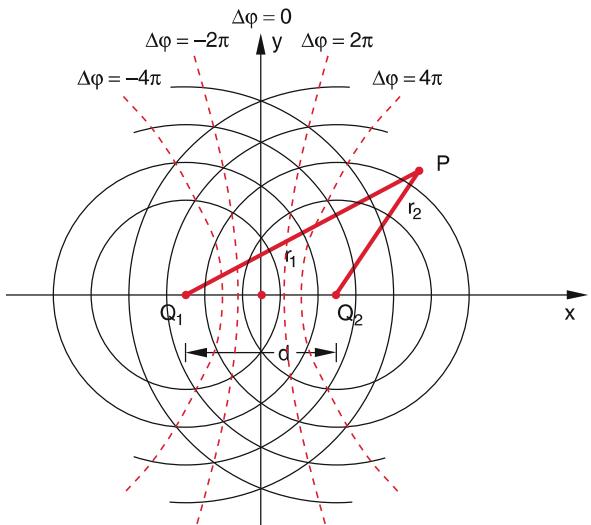
Für  $\varphi = (2m+1)\pi$  wird  $\xi$  überall im Überlagerungsgebiet Null. Man mache sich klar, dass in diesem Fall die Quelle keine Energie abgeben kann.

2. Überlagerung zweier Kugelwellen, die von den Quellen  $Q_1(\mathbf{r}_1)$  und  $Q_2(\mathbf{r}_2)$  ausgehen (Abb. 11.57). Im Punkte  $P$  ist die Phasendifferenz

$$\Delta\varphi = k(r_1 - r_2).$$

Die Interferenzmaxima liegen auf den Kurven  $y(x)$ , für die  $k(r_1 - r_2) = 2m\pi$  gilt. Dies sind Hyperbeln (in Abb. 11.57 gestrichelt) mit den Quellen  $Q_1$  und  $Q_2$  als Brennpunkten. ■

Bei der Überlagerung zweier Kugelwellen gleicher Frequenz, die von zwei phasenstarr gekoppelten Quellen  $Q_1, Q_2$  ausgehen, sieht man Interferenzhyperbeln. Die Form der Hyperbeln hängt vom Abstand  $d$  der Quellen ab.



**Abbildung 11.57** Überlagerung zweier von phasenstarr gekoppelten Quellen  $Q_1$  und  $Q_2$  ausgehender Kugelwellen