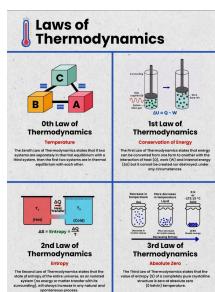


3 Hauptsätze der Wärmelehre

Lernziele

- Sie kennen und verstehen die Bedeutung der vier Hauptsätze und können sie in eigenen Worten wiedergeben.
- Sie verstehen den 1. HS sowohl in Worte als auch formal.
- Sie verstehen die Definition der spezifischen und der molaren Wärmekapazität und kennen den Unterschied der beiden.
- Sie können für verschiedene Flüssigkeiten die Wärmemenge berechnen.
- Sie verstehen, weshalb bei einem Phasenübergang Wärme zugeführt werden muss, ohne dass sich die Temperatur ändert.
- Sie können die latente Wärme für Flüssigkeiten berechnen.
- Sie sind in der Lage Probleme mit Schmelzen und Verdampfen zu lösen und können Endtemperaturen bestimmen.
- Sie kennen den 1. HS für ein ideales Gas und können die Volumenarbeit richtig einsetzen.
- Sie kennen die unterschiedlichen Prozesse und können diese auf den 1. HS anwenden.
- Sie verstehen, weshalb die Wärmekapazität bei konstantem Volumen kleiner ist, als die Wärmekapazität bei konstantem Druck.
- Sie können den isothermen und adiabatischen Prozess nachvollziehen.
- Sie verstehen den 2. HS sowohl in Worte als auch formal.
- Sie verstehen ansatzweise die statistische Deutung der Entropie.
- Sie kennen und verstehen den didaktischen Kreisprozess und können gewisse Größen daraus bestimmen.
- Sie verstehen das Phasendiagramm von Kreisprozessen und können diese selber zeichnen.
- Sie können den Carnot-Kreisprozess nachvollziehen und verstehen, weshalb er derjenige ist mit dem grössten Wirkungsgrad.
- Sie können die Funktionsweise der Dampfmaschine an einem Modell erklären.
- Sie können die Funktionsweise des Stirlingmotors an einem Modell erklären.

Die Hauptsätze der Wärmelehre können als ein axiomatisches Gerüst der Thermodynamik betrachtet werden. Leider kann in der Mittelschule nur der *1. Hauptsatz* ausführlich behandelt und der *2. Hauptsatz* kurz erwähnt werden. Ein rigoroser Aufbau der Wärmelehre aus diesen Hauptsätzen erfordert weitere Schritte. Hier werden sie lediglich der Vollständigkeit halber angegeben:



0. Hauptsatz:

Sind zwei Systeme mit einem dritten im Gleichgewicht, so sind sie auch untereinander im Gleichgewicht.

1. Hauptsatz:

Die Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant.

2. Hauptsatz:

Thermische Energie ist nicht in beliebigem Masse in andere Energiearten umwandelbar.

3. Hauptsatz:

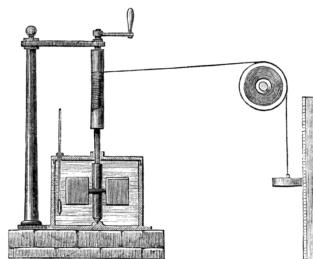
Der absolute Nullpunkt der Temperatur ist unerreichbar.

Dieses Kapitel zu den Hauptsätzen beginnt zwar mit der Formulierung des ersten Hauptsatzes, jedoch nur, um den grösseren Zusammenhang der Thermodynamik zu verdeutlichen. Das Kapitel ist in fünf Abschnitte unterteilt. Zuerst werden die *Wärmekapazität und Phasenübergänge* untersucht. Dann werden zuerst der *1. Hauptsatz* und anschliessend der *2. Hauptsatz* ausführlicher besprochen. Bevor wir uns den zahlreichen *Anwendungen* widmen, müssen die *Kreisprozesse* eingeführt und verstanden werden. Doch bevor wir damit beginnen, werfen wir einen kurzen Blick auf den 1. Hauptsatz.

Im letzten Abschnitt haben Sie die innere Energie U kennengelernt. Da es sich dabei nur um die innere Energie eines Gases handelte, war sie durch die mittlere kinetische Energie der Teilchen gegeben. Für Festkörper und Flüssigkeiten hat die innere Energie noch einen weiteren Term, nämlich die *potentielle Energie der Teilchen, auch Bindungsenergie genannt*. Der erste Hauptsatz macht eine Aussage darüber, wie die innere Energie geändert werden kann.¹

Exp. 1: Joules Wärmeäquivalent

Vor James Prescott Joule versuchten Mediziner und Physiker in einer Reihe von verschiedenen Experimenten bereits das Wärmeäquivalent zu messen. Jedoch gelang es keinem von ihnen aus heutiger Sicht wirklich erfolgreich. Entweder waren die Messungen zu ungenau für eine aussagekräftige Bewertung, oder sie hatten die Tragweite und Zusammenhänge noch nicht vollständig erkannt. Erst Joule stellte um 1842 ähnliche thermodynamische Versuche an und bestimmte daraus das mechanische und elektrische Wärmeäquivalent. Er war der Erste, der den Begriff "Wärmeäquivalent" verwendete, und veröffentlichte seine Ergebnisse im Jahr 1850 in den Annalen der Physik und Chemie. Für sein Experiment nutzte er folgenden Versuchsaufbau (Bild aus [41]):



Unser Aufbau weist eine gewisse Ähnlichkeit auf, weicht jedoch an bestimmten Stellen stark davon ab. Wir haben beispielsweise kein Schaufelrad, das die potentielle Energie der Masse in eine Drehbewegung umwandelt. In unserem Fall wird die Arbeit durch Reibung an der Gefäßwand erzeugt. Die Spannung und damit die Kraft werden ebenfalls durch eine hängende Masse $m = 5 \text{ kg}$ erzeugt (vgl. Abbildung).



Im Inneren des Kupferbehälters (Wärmekapazität c_{Cu} , Masse m_{Cu} und Durchmesser d) befindet sich Wasser (Wärmekapazität c_w und Masse m_w). Durch die Reibung wird der Mantel des Behälters erwärmt, und dadurch auch das Wasser. Damit ändert sich die innere Energie des Wassers und des Behälters rein durch Zufuhr von Arbeit. Damit gilt für die Arbeit:

$$W = F \cdot s = mg \cdot nd\pi,$$

hierbei sind $F = mg$ und $s = nd\pi$ die Anzahl der Umdrehungen n multipliziert mit dem Umfang des Behälters. Dies sollte nach dem 1. Hauptsatz der Änderung der inneren Energie entsprechen. Es gilt:

$$\Delta U = (c_{\text{Cu}} m_{\text{Cu}} + c_w m_w) \Delta T.$$

Damit müssen wir einige Größen messen:

¹Der experimentelle Nachweis des 1. Hauptsatzes kommt im Abschnitt zum 1. Hauptsatz.

| m [kg] | d [m] | n | c_{Cu} [J/(kg K)] | c_{W} [J/(kg K)] | m_{Cu} [kg] | m_{W} [kg] | ϑ_{vor} [°C] | ϑ_{nach} [°C] |
|----------------------------------|------------|-----|-------------------------------|---|-------------------------|------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 5 | 0.047 | 50 | 383 | 4182 | 0.67 | 0.005 | 21.0 | 22.4 |
| Arbeit $W \approx 360 \text{ J}$ | | | | Innere Energie $\Delta U \approx 390 \text{ J}$ | | | | |

Wie zu erwarten ist, erhalten wir einen grösseren Wert für die Arbeit. Im gesamten Prozess geht immer Wärme verloren. Diese ist nicht sehr einfach abzuschätzen. Mit einem Fehler von weniger als 10% können wir zufrieden sein.

Das Gesetz, lautet damit:

Ges. 1: (1. HS) Die innere Energie U eines Körpers kann durch Wärme Q und/oder Arbeit W geändert werden, d. h.

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

Damit ist der erste Hauptsatz ein *Energieerhaltungssatz*. Er besagt, dass die verrichtete Arbeit W und die zugeführte Wärme Q in innere Energie umgewandelt werden.

Es ist wichtig, zwischen Ursache und Wirkung zu unterscheiden. Die rechte Seite der Gleichung entspricht der Ursache, und die linke Seite entspricht der Wirkung. Sofern die Wirkung ungleich null ist, haben wir immer eine Änderung der inneren Energie. Diese kann sich zum Beispiel durch eine Erhöhung der Temperatur manifestieren oder auch durch eine Phasenänderung, die mit der Änderung der Bindungsenergien zusammenhängt.

Betrachten wir dazu ein Beispiel:

Bsp. i.

Ein Körper gleite eine Ebene hinunter, welche einen grossen Reibungskoeffizienten hat. Wohin geht die Reibungsarbeit? Lsg: –

Lsg: —

Lösung:

Das ist genau die Frage, die im nächsten Abschnitt beantwortet wird. Wie stark ändert sich die Temperatur eines Körpers, wenn eine bestimmte Energiemenge zur Verfügung steht? Dieses Verhältnis aus Wärme und Temperaturänderung nennt man Wärmekapazität und soll nun definiert werden.

3.1 Wärmekapazität und Phasenübergänge

In diesem Abschnitt zur Wärmekapazität und Phasenübergänge betrachten wir einen Spezialfall des 1. Hauptsatzes, nämlich den Fall, dass die Arbeit $W = 0$ ist. Das bedeutet, die innere Energie U wird nur durch Wärmezufuhr verändert, oder die zugeführte Wärme wird nicht dazu verwendet, Arbeit zu leisten. Es gilt also:

$$\Delta U = Q.$$

Die gesamte Wärmezufuhr führt zu einer Änderung der Temperatur, ohne das Volumen zu verändern. Denn mit $W = 0$ ist auch das Produkt aus Kraft und Weg null, und damit legt das Gas keine Strecke zurück. Das ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass das Volumen sich nicht verändert.

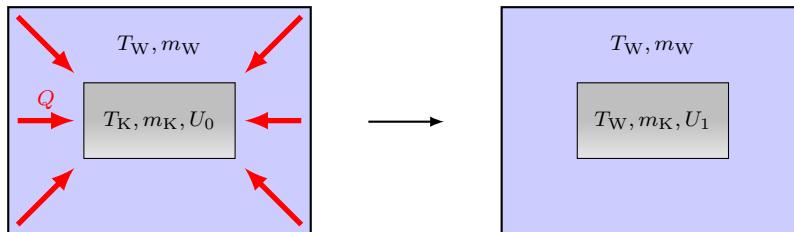


Zeigen Sie, dass die Arbeit eines Gases die Form $W = -p\Delta V$ hat, wobei p den Druck und ΔV die Volumenänderung repräsentieren. Daraus folgt unmittelbar, dass bei $W = 0$ entweder $p = 0$ oder $\Delta V = 0$ ist, und somit keine Volumenveränderung vorliegt.

Betrachten wir nun solche Erwärmungen oder Abkühlungen eines Körpers in allen Aggregatzuständen bei konstantem Volumen etwas genauer.

3.1.1 Wärmekapazität

Betrachten wir eine Erwärmung eines Körpers K mit der Masse m_K und der Temperatur T_K durch eine externe Wärmequelle², auch Wärmereservoir genannt. Damit die Erwärmung gleichmäßig abläuft, wird die Wärmequelle als sehr gross angenommen ($m_W \gg m_K$) und natürlich wärmer ($T_W > T_K$). Vom Wärmereservoir fliesst die Wärme Q zum Körper K , bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Diese Situation könnte wie folgt dargestellt werden:



Sobald sich das Gleichgewicht eingestellt hat, fliesst keine Wärme mehr von der Quelle zum Körper. Beachten Sie ebenfalls, dass die Wärme nur in eine Richtung fliessen kann: immer von einem Körper mit höherer Temperatur zu einem Körper mit niedrigerer Temperatur, niemals umgekehrt³. In diesem Fall gilt, da die Energie erhalten ist, dass:

$$U_1 = U_0 + Q \quad \Rightarrow \quad U_1 - U_0 = \Delta U = Q.$$

Da $U_0 \sim T_K$ und $U_1 \sim T_W$ ist der Wärmefluss Q natürlich abhängig von $T_W - T_K = \Delta T$. Weiterhin hängt er auch von der Masse ab. Wenn der Körper eine grössere Masse hat, wird auch mehr Wärme benötigt. Schliesslich ist er auch vom Material abhängig, da nicht jedes Material die Wärme gleich gut aufnimmt. Diese Materialabhängigkeit nennt man Wärmekapazität und ist definiert als:

Def. 1: (Wärmekapazität) Die molare C resp. spezifische c Wärmekapazität sind die Änderungen der innere Energie U eins Körpers pro Mol resp. pro Kilogramm und Kelvin, d. h.

$$C = \frac{1}{n} \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \text{und} \quad c = \frac{1}{m} \frac{\Delta U}{\Delta T},$$

mit n der Stoffmenge des Gases und m der Masse des Körpers sind.

Die Einheit von $[C] = \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$ und $[c] = \frac{\text{J}}{\text{K kg}}$.

Damit gilt unmittelbar: $C = Mc$, wobei M die molare Masse ist. Anbei einige interessante Werte für die Wärmekapazität von Festkörpern und Flüssigkeiten:

| Wärmekapazität von | | | |
|--------------------|----------------|---------------|----------------|
| Festkörpern | | Flüssigkeiten | |
| Material | c [J/(K kg)] | Material | c [J/(K kg)] |
| Aluminium | 896 | Ethanol | 2430 |
| Eisen | 450 | Quecksilber | 139 |
| Kupfer | 383 | Benzol | 1725 |
| Blei | 129 | Aceton | 2160 |
| Eis (0°C) | 2100 | Wasser | 4182 |

Beachten Sie, dass ein grosser Wert bedeutet, dass viel Wärme fliessen muss, um eine bestimmte Temperaturänderung zu erreichen. Zum Beispiel benötigen Sie fast siebenmal so viel Wärme, um Aluminium um ein Grad zu erwärmen, wie Sie für Blei benötigen. Hierzu ein Experiment:

Exp. 2: Wärmekapazitäten

Vier Körper gleicher Masse (von rechts nach links: Aluminium, Eisen, Kupfer und Blei) werden in einem Wasserbad auf etwa 100 °C erhitzt, bis alle die gleiche Temperatur haben (vgl. Abbildung).

Anschliessend werden sie herausgenommen und auf Paraffin gelegt, woraufhin man abwartet. Was wird wohl passieren? Hierzu eine Clicker-Frage: [Clicker zur Wärmekapazität](#).

²In solchen Fällen spricht man von einem unendlich grossen Wärmereservoir.

³Diese einseitige Richtung hat ihren Ursprung im 2. Hauptsatz, wie wir später sehen werden.



Nach einer bestimmten Zeit stellen wir fest, dass Aluminium am stärksten und absteigend Blei am schwächsten ins Paraffin eingedrungen ist. Die Eindringtiefe ist natürlich davon abhängig, wie viel Paraffin die Körper schmelzen können. Dies wiederum hängt davon ab, wie gross die innere Energie bei einer bestimmten Temperatur ist. Da für alle die Temperatur gleich ist, hängt die innere Energie nur von der Wärmekapazität ab, und damit stimmt die Eindringtiefe mit den Werten aus der Tabelle überein.

In diesem Experiment ist eine bestimmte Wärmemenge vom Wasser zu den Körpern geflossen. Diese Wärmemenge lässt sich wie folgt bestimmen:

Ges. 2: (Wärmemenge) Die Wärmemenge Q , welche von einem Körper mit der molaren Wärmekapazität C resp. spezifischen Wärmekapazität c und der Stoffmenge n resp. der Masse m aufgenommen oder abgegeben werden muss, um seine Temperatur um ΔT zu ändern (ohne Arbeit zu verrichten), ist

$$Q = Cn\Delta T \quad \text{und} \quad Q = cm\Delta T.$$

Es ist wichtig, bereits an dieser Stelle zwischen der Änderung der inneren Energie ΔU und der Wärmemenge Q zu unterscheiden. Die innere Energie U ist eine Zustandsgrösse des betrachteten Systems und ändert sich durch die Zu- oder Abfuhr von Wärme. Sofern der Körper keine Arbeit verrichtet, entspricht die Änderung der inneren Energie dem Wärmefluss, und es gilt:

$$\Delta U = Q = cm\Delta T.$$

Die Wärmemenge oder der Wärmefluss Q ist die Ursache und die Änderung der inneren Energie ΔU ist die Wirkung.

Betrachten wir ein historisch wichtiges Beispiel. Lange Zeit war nicht klar, dass Wärme und Energie verwandte Größen sind. Daher war es wichtig, einen Umrechnungsfaktor zwischen Wärme und Energie zu haben. Dieser Umrechnungsfaktor wurde gemäss dem folgenden Beispiel berechnet.

Bsp. ii.

Bestimmen Sie a) die Wärmemenge Q , die es braucht, um 1 g Wasser von 14.5°C auf 15.5°C bei gleichbleibendem Druck zu erwärmen und b) die Änderung der inneren Energie, welche durch diese Erwärmung bewirkt wird.

Lsg: a) $Q \approx 4.182 \text{ J}$, b) $\Delta U \approx 4.182 \text{ J}$

Lösung:

Bevor wir uns den Phasenübergängen widmen, schauen wir uns ein Lernbeispiel zur Mischung von Flüssigkeiten ohne Phasenübergang an. Auch wenn wir den Phasenübergang an dieser Stelle noch ausser Acht lassen, ändert sich das Vorgehen mit der Betrachtung von Phasenübergängen nicht wesentlich.

Bsp. iii.

Lernbeispiel

Nach diesem Lernbeispiel sind Sie in der Lage, Mischprobleme zu lösen. In der Regel geht es darum, eine warme Flüssigkeit mit einer kalten Flüssigkeit zu mischen und zu berechnen, welche Mischtemperatur das Gemisch nach einer ausreichenden Zeit hat. Folgen Sie den Anweisungen Schritt für Schritt:

1. Schreiben Sie den 1. Hauptsatz für solche Mischprobleme auf, denken Sie daran, dass keine Arbeit geleistet wird.
 2. Betrachten wir nun zwei Flüssigkeiten. Die Flüssigkeit w (für warm) gibt Wärme $Q_w^<$ ab und die Flüssigkeit k (für kalt) nimmt Wärme $Q_k^>$ auf. Man beachte die Pfeilrichtung für Aufnahme und Abgabe! Wenn die Summe der Wärmemengen gleich der Gesamtwärmemenge ist, wie lautet dann der 1. Hauptsatz? Notieren Sie ihn wieder!
 3. Wir gehen bei solchen Mischproblemen immer davon aus, dass die Gesamtenergie des Systems erhalten bleibt. Berücksichtigen Sie dies in Ihrer Gleichung.
 4. Zuletzt werden die Formeln für $Q_w^<$ und $Q_k^>$ eingesetzt, wobei der Index m für die Mischgrösse steht. Nun kann nach jeder gesuchten Grösse aufgelöst werden. Der Term sollte nun wie folgt aussehen:

$$0 = Q_w^{\rightarrow} + Q_k^{\leftarrow} = c_w m_w (T_m - T_w) + c_k m_k (T_m - T_k)$$

oder

$$Q_k^{\leftarrow} = c_k m_k (T_m - T_k) = -c_w m_w (T_m - T_w) = -Q_w^{\rightarrow},$$

wobei c_k : Wärmekapazität kalte Flüssigkeit, c_w : Wärmekapazität warme Flüssigkeit, usw. Beide Gleichungen sind natürlich äquivalent.

Lsg: —

Damit können wir nun eine Vielzahl von Problemen lösen, die sich mit dem Mischen von Stoffen in verschiedenen Aggregatzuständen auseinandersetzen. Beginnen wir mit einem einfachen Beispiel, in dem wir gleiche Flüssigkeiten miteinander mischen.

Bsp. iv.

Nehmen wir an, Sie möchten sich 2 dl Tee kochen und die Temperatur des Wassers ist 95°C . Der Grünteebeutel sollte jedoch bei einer Temperatur von 80°C ins Wasser eingetaucht werden. Aus dem Wasserhahn fliest das kalte Wasser etwa mit einer Temperatur von 10°C . Wieviel von diesem kalten Wasser müssen Sie hinzugeben, damit die gewünschte GrünteeTemperatur erreicht wird?

Lösung:

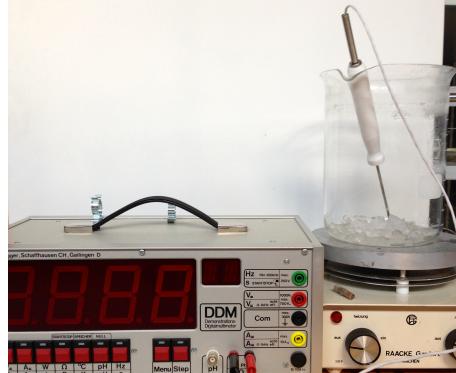
Nun sind wir in der Lage, beliebige Festkörper und Flüssigkeiten zu erwärmen und zu mischen, sofern sie ihren Aggregatzustand nicht ändern. Solche Zustandsänderungen nennt man in der Physik *Phasenübergang*. Dies soll nun zumindest für Wasser etwas genauer betrachtet werden.

3.1.2 Phasenübergänge

Dieses Thema eignet sich sehr gut, um die Theorie und die wesentlichen Formeln allein aus dem Experiment abzuleiten. Wir werden exemplarisch Wasser betrachten, welches vom festen in den flüssigen und dann in den gasförmigen Zustand übergeht. Hier ist das entsprechende Experiment:

Exp. 3: Von Eis zu Dampf

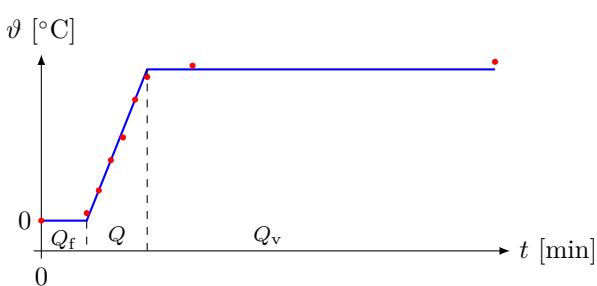
Durch gleichmässige Hitze wird in einem Glasbehälter Eis in die Gasphase überführt (siehe Abbildung). Dabei wird die Temperatur in regelmässigen Zeitabständen gemessen und in einer Tabelle festgehalten, um sie anschliessend grafisch auszuwerten.



Im Kern geht es darum, die benötigte Wärmemenge zu minimieren, um die innere Energie des Eises so zu erhöhen, dass Wasserdampf entsteht. Da die Wärmequelle als konstante Energiequelle betrachtet werden kann, ist die Wärmemenge proportional zur benötigten Erwärmungszeit.

| | | | | | | | | |
|-----------------------------|---|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Zeit t [min] | 0 | 3.0* | 3.8 | 4.6 | 5.4 | 6.2 | 7.0 | 10** |
| Temperatur ϑ [°C] | 0 | 2 | 20 | 40 | 58 | 80 | 98 | 102 |

*: Zeitpunkt des kontinuierlichen Anstiegs und **: Zeitpunkt nachdem etwa 1/10 verdampft ist.
Trägt man diese Werte graphisch dar erhält man folgende Funktion:



Bei Phasenübergängen findet kein Temperaturanstieg statt, da die gesamte Wärmeenergie dazu verwendet wird, den Aggregatzustand zu ändern. Es ist erkennbar, dass die benötigte Wärmemenge, um Eis zu schmelzen und Wasser um 100°C zu erwärmen, vergleichbar ist. Allerdings ist für das Verdampfen von Wasser eine erheblich grössere Wärmemenge erforderlich.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Gesetz zur Berechnung der Wärmemenge bei Temperaturänderungen nicht für Phasenübergänge anwendbar ist. Für diese Fälle spricht man von der sogenannten *latenten Wärme*, die sich in Schmelzwärme, Erstarrungswärme sowie Verdampfungswärme und Kondensationswärme unterteilen lässt. Für diese Fälle spricht man von der sogenannten *latenten Wärme*, die sich in Schmelzwärme, Erstarrungswärme sowie Verdampfungswärme und Kondensationswärme unterteilen lässt. Für diese spezifischen Formen gelten jeweils eigene Regeln.

Ges. 3: (Latente Wärme) Die latente Wärme $Q_{f,v}$ ist die Wärmemenge, die gebraucht wird, um die innere Energie eines Körpers der Masse m so zu ändern, dass der seine Phase ändert. Es gilt:

$$Q_f = \pm L_f m \quad und \quad Q_v = \pm L_v m,$$

wobei L_f die spezifische Schmelz- bzw. Erstarrungswärme und L_v die spezifische Verdampfungs- bzw. Kondensationswärme sind (aus dem Englischen: (f) to fuse und (v) to vaporate). +: Aufnahme und -: Abgabe.

In diesem Fall bleibt die Temperatur unverändert und somit auch die kinetische Energie der Teilchen, lediglich die Bindungsenergie und damit auch die innere Energie ändert sich.

Für Wasser sind die spezifischen latenten Wärmemengen wie folgt angegeben:

$$L_f \approx 3.3 \cdot 10^5 \text{ J/kg} \quad \text{und} \quad L_v \approx 2.3 \cdot 10^6 \text{ J/kg}.$$

Betrachten wir dazu ein erstes einfaches Beispiel dazu:

Bsp. v.

Bestimmen Sie die Wärmemenge die verwendet werden muss, um 1 kg Eis bei 0°C vollständig zu verdampfen, ohne den Dampf weiter zu erwärmen.

$$\text{Lsg: } Q_{\text{ges}} \approx 3.05 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Bevor wir uns einem weiteren Beispiel zuwenden, können Sie sich noch mit dieser Einsteinfrage beschäftigen.



Zeigen Sie, dass die Formel für die Mischtemperatur auch gültig ist, wenn die Temperaturen ϑ in °C anstelle der absoluten Temperaturen T in K verwendet werden.

Überprüfen wir die spezifische Schmelzwärme mithilfe eines einfachen Experiments.

Exp. 4: Spezifische Schmelzwärme

Für die Bestimmung der spezifischen Schmelzwärme benötigt man eine Thermoskanne mit Wasser bei Raumtemperatur (das Wasser sollte zuvor eingefüllt werden), eine bestimmte Menge an Eis, Taschentücher und eine Waage (siehe Abbildung). Es ist zu beachten, dass das Eis auf einem Taschentuch gewogen und vor dem Hinzufügen abgetrocknet werden muss, um den bereits geschmolzenen Anteil zu berücksichtigen.



Betrachten wir zuerst die Theorie: Die dem Wasser entzogene Wärme Q' entspricht der dem Eis zugeführten Wärme Q' . Dabei wird die Wärme für das Schmelzen und das anschliessende Erwärmen genutzt. Daher gilt:

$$Q^{\leftarrow} = -Q^{\rightarrow}$$

Damit erhalten wir:

$$L_f m_E + m_E c_W (\vartheta_m - \vartheta_E) = -m_W c_W (\vartheta_m - \vartheta_W).$$

Aufgelöst nach der spezifischen Schmelzwärme, erhalten wir:

$$L_f = \frac{m_W c_W (\vartheta_m - \vartheta_W) + m_E c_W (\vartheta_m - \vartheta_E)}{-m_E}.$$

Damit müssen wir die folgende Größen messen:

| Masse | | Temperatur | |
|--------------|------------|----------------------|----------------------|
| Wasser m_W | Eis m_W | Wasser ϑ_W | Misch- ϑ_m |
| 270 g | 27 g – 2 g | 24.6 °C | 16.4 °C |

Eingesetzt in die oben genannte Formel ergibt sich der Wert für die spezifische Schmelzwärme.

$$L_f \approx 3.0 \cdot 10^5 \text{ J/kg}.$$

Wir haben den Wert auf etwa 10% Genauigkeit bestimmt, aber woher kommt dieser Fehler? Da die Messgenauigkeit etwa 2 – 5% beträgt, muss der Fehler irgendwo anders liegen. Die sensibelste Grösse für das Ergebnis ist die Eismasse. Wenn anstelle von 25 g nur 23.5 g gemessen wurden, wären wir bereits um weniger als 2% daneben. Daher liegt der Fehler mit hoher Wahrscheinlichkeit bei der Messung der Eismasse.

Ein anderes, komplexeres Beispiel ist das Mischen von Eis mit Flüssigkeiten, bei dem der Phasenübergang berücksichtigt werden muss.

Bsp. vi.

Ein abgelenkter Vater bereitet Milch für sein Kleinkind vor und vergisst dabei die Milch auf dem Herd. Erst, als die Milch (c_w von Wasser) kocht, nimmt er sie vom Herd. Da das Kind in der Regel vor Hunger schreit, möchte er die Temperatur so rasch als möglich senken. Also wirft er einen Eiszwürfel von 25 g bei 0°C hinein. Bestimmen Sie die Mischtemperatur, welche sich im thermischen Gleichgewicht einstellt, falls der Vater 1.5 dl Milch gekocht hat.

$$\text{Lsg: } \vartheta_m = 74^\circ\text{C}$$

Lösung:

Wie bereits in der Sekundarstufe I gezeigt wurde, kann Wasser nicht nur durch Wärmezufuhr zum Kochen gebracht werden. Auch durch die Verringerung des Drucks ist es möglich, wie das folgende Experiment verdeutlicht. Dabei sollte jedoch beachtet werden, dass eine Abnahme des Drucks zu einer Absenkung des Siedepunktes führt.

Exp. 5: Kaltes kochendes Wasser

Ein Becherglas, gefüllt mit Wasser, wird unter eine Vakuumglocke platziert (siehe Abbildung). Anschliessend wird der Druck auf einige wenige Millibar reduziert.

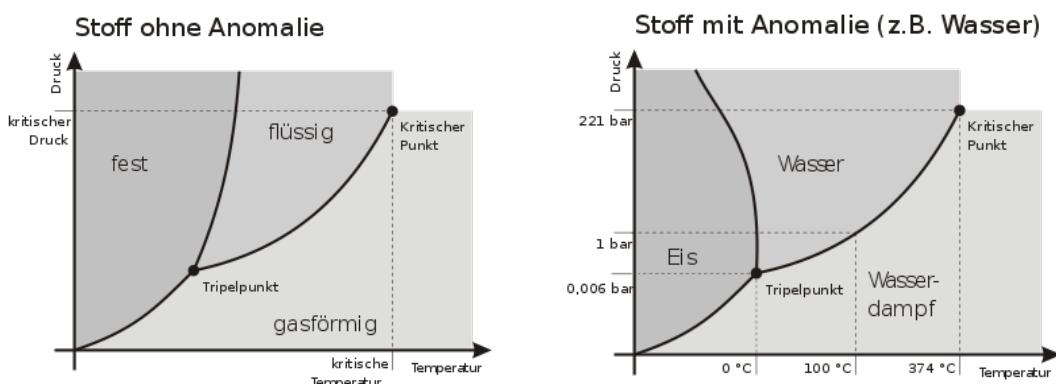


Das Wasser beginnt schnell zu kochen und es bildet sich innerhalb der Glocke Dampf, der als kalt empfunden wird.

Durch die Reduktion des Drucks kann ein flüssiger Stoff vom flüssigen in den gasförmigen Zustand übergehen. Ebenfalls kann dieser Übergang auch vom flüssigen in den festen Zustand erfolgen. Misst man diese Übergänge bei verschiedenen Temperaturen und Druck, erhält man ein *Phasendiagramm*. Anhand dieses Phasendiagramms können wir Zustandsänderungen bestimmen.

Def. 2: (*Phasendiagramm*) Das Phasendiagramm stellt Zustände und deren zugehörigen Phasen in Abhängigkeit von Zustandsgrössen (z. B. Druck und Temperatur) dar.

Jeder Stoff verfügt über ein individuelles Phasendiagramm, welches in zwei Arten unterteilt werden kann - mit oder ohne Anomalie (vgl. Abbildung).



Wir sehen anhand der Grafik, dass die Anomalie dazu führt, dass Wasser bei niedriger Temperatur und hohem Druck nicht gefriert, sondern flüssig bleibt. Im Teilchenmodell wäre jedoch zu erwarten, dass sich die Wassermoleküle annähern und ein Gitter bilden. Einige Erscheinungen des Wassers sind immer noch nicht vollständig verstanden und Gegenstand der Forschung.

Das Phasendiagramm mit und ohne Anomalie besteht aus drei Kurven,

- Schmelzkurve, zwischen fest und flüssig,
- Dampfdruckkurve, zwischen flüssig und gasförmig und
- Sublimationskurve, zwischen fest und gasförmig.

Diese drei Kurven schneiden sich immer im Tripelpunkt. Im Tripelpunkt sind alle drei Phasen nebeneinander vorhanden, wie der Name schon sagt und die Graphik zeigt. Das bedeutet für Wasser, dass bei 0.01°C und einem Druck von 6 mbar gleichzeitig Eis, Wasser und Dampf vorliegen. Das mag im traditionellen Bild von Dampf und Eis erstaunlich sein, doch wenn man an das soeben gezeigte Experiment denkt, ist es völlig plausibel. Zum Tripel Punkt schauen wir uns noch folgendes Video an: [Tripel Punkt](#).

Ein weiterer wichtiger Punkt im Phasendiagramm ist der kritische Punkt bei der kritischen Temperatur T_k und dem kritischen Druck p_k . Dieser Punkt markiert immer das Ende der Dampfdruckkurve. Oberhalb der kritischen Temperatur kann keine stationäre flüssige Phase existieren. Das bedeutet, dass die Senkrechte $T = T_k$ im Phasendiagramm die Grenze des flüssigen Bereichs zeigt. Wenn das kritische Volumen V_k erreicht ist, haben Gasphase und Flüssigkeitsphase dieselbe Temperatur T_k und denselben Druck p_k , wodurch sie nicht mehr unterschieden werden können. Es entsteht ein Fluidum, das weder flüssig noch gasförmig ist. Das folgende Experiment soll dies veranschaulichen.

Exp. 6: Kritische Punkt

In diesem Experiment wird Chlorpentafluorethan (C_2ClF_5) in einem Behälter (vgl. Abb.) auf die kritische Temperatur von $T_k = 80^\circ\text{C}$, den kritischen Druck $p_k = 31.24 \text{ bar}$ und auf die kritische Dichte $\varrho_k = 0.613 \text{ g/cm}^3$ durch Wasserdampfzirkulation erwärmt.



Zu Beginn sind die beiden Phasen klar voneinander getrennt. Sobald jedoch die kritische Temperatur erreicht wird, ändern sich die Phasen und es entsteht ein undurchsichtiges Fluidum, das weder eine Flüssigkeit noch ein Gas ist; der kritische Punkt ist damit erreicht. Da das System in der Regel weiter erwärmt wird, geht das Fluidum in eine Gasphase über und wird wieder durchsichtig. Beim Abkühlen wird das Fluidum wieder sichtbar.

Für diejenigen, welche es im Experiment nicht so gut gesehen haben, hier noch ein Video dazu: [Kritischer Punkt](#).

Mit diesem Spezialfall eines Phasenüberganges beenden wir diesen Abschnitt. Um den kritischen Punkt besser zu verstehen, muss man die Theorie der realen Gase betrachten, welche für mathematisch-naturwissenschaftlichen Klassen im Kapitel F.4 besprochen wird. Für alle anderen muss dies genügen. Nun wenden wir uns nochmals dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik zu und betrachten ihn gezielt für Gase.

3.2 Erster Hauptsatz

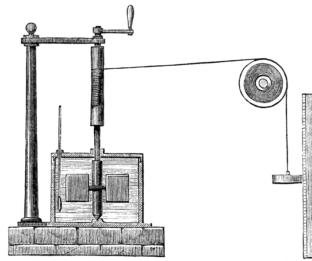
Bevor wir uns den idealen Gasen zuwenden, betrachten wir zunächst zwei Experimente, die zeigen sollen, dass das im ersten Abschnitt eingeführte Gesetz tatsächlich experimentell überprüft werden kann. Mit anderen Worten, es soll gezeigt werden, dass die innere Energie eines Gases nicht nur durch Wärmezufuhr, sondern auch durch Arbeit erhöht werden kann. Zur Erinnerung hier noch einmal das Gesetz:

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

wobei U die innere Energie, Q der Wärmefluss und W die Arbeit darstellt.

Exp. 7: Joules Wärmeäquivalent

Verschiedenen Mediziner und Physiker versuchten bereits vor Joule das Wärmeäquivalent zu messen. Allerdings gelangen ihnen aus heutiger Sicht keine aussagekräftigen Ergebnisse. Entweder waren die Messungen zu ungenau oder sie hatten die Tragweite und Zusammenhänge nicht erkannt. Erst James Prescott Joule führte 1842 ähnliche thermodynamische Versuche durch und bestimmte daraus das mechanische und elektrische Wärmeäquivalent. Er prägte als Erster den Begriff Wärmeäquivalent und veröffentlichte 1850 seine Ergebnisse in den Annalen der Physik und Chemie. Für sein Experiment nutzte er den folgenden Versuchsaufbau: (Bild aus [41])



Unser Aufbau weist gewisse Ähnlichkeiten auf, weicht aber an einigen Stellen deutlich davon ab. Zum Beispiel haben wir kein Schaufelrad, das die potentielle Energie der Masse in eine Drehbewegung umwandelt. Bei uns wird die Arbeit durch Reibung an der Gefäßwand erzeugt. Die Spannung und somit die Kraft werden ebenfalls durch eine hängende Masse von $m = 5 \text{ kg}$ erzeugt (siehe Abbildung).



Im Inneren des Kupferbehälters, der eine Wärmekapazität von c_{Cu} , eine Masse von m_{Cu} und einen Durchmesser von d hat, befindet sich Wasser, das eine Wärmekapazität von c_w und eine Masse von m_w besitzt. Durch Reibung erwärmt sich der Mantel des Behälters und somit auch das Wasser. Dadurch ändert sich die innere Energie des Wassers und des Behälters allein durch Zufuhr von Arbeit. Folglich gilt für die Arbeit:

$$W = F \cdot s = mg \cdot nd\pi,$$

wobei $F = mg$ und $s = nd\pi$ die Anzahl Umdrehungen n multipliziert mit dem Umfang des Behälters. Dies sollte nach dem 1. HS der Änderung der inneren Energie entsprechen. Es gilt:

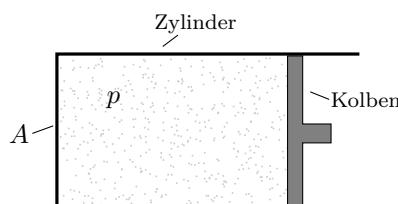
$$\Delta U = (c_{\text{Cu}}m_{\text{Cu}} + c_w m_w)\Delta T.$$

Damit müssen wir einige Größen messen:

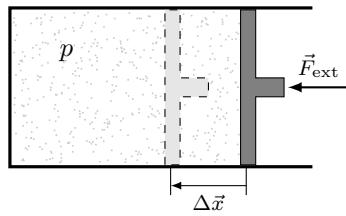
| m | d | n | c_{Cu} | c_w | m_{Cu} | m_w | ϑ_{vor} | ϑ_{nach} |
|----------------------------------|-------|-----|---|------------|-----------------|-------|--------------------------|---------------------------|
| [kg] | [m] | | [J/(kg K)] | [J/(kg K)] | [kg] | [kg] | [°C] | [°C] |
| 5 | 0.047 | 50 | 383 | 4182 | 0.67 | 0.005 | 21.0 | 22.4 |
| Arbeit $W \approx 360 \text{ J}$ | | | Innere Energie $\Delta U \approx 390 \text{ J}$ | | | | | |

Wie zu erwarten ist, erhalten wir einen grösseren Wert für die Arbeit. Beim gesamten Prozess geht immer Wärme verloren. Diese ist nicht sehr einfach abzuschätzen. Mit einem Fehler von weniger als 10% können wir zufrieden sein.

Wir betrachten nun den ersten Hauptsatz für ein ideales Gas. Da sich hieraus häufig die Funktionsweise von Motoren ergibt, wird oft ein Zylinder mit einem Kolben betrachtet. Dieser schliesst den Zylinder luftdicht ab und kann reibungsfrei bewegt werden. Ein solches System wird im Querschnitt wie folgt dargestellt:



Um das Volumen des Gases im Zylinder von V_1 nach V_2 zu verringern, ist eine äussere Kraft \vec{F}_{ext} erforderlich, die den Kolben um die Strecke $\Delta \vec{x}$ verschiebt. Zu berücksichtigen ist dabei, dass die Verschiebung aus der Perspektive des Gasvolumens gemessen wird. Die Kraft muss gross genug sein, damit der Kolben nicht beschleunigt wird. Da wir eine kleine Verschiebung $\Delta \vec{x}$ betrachten, können wir die Änderung des Drucks vernachlässigen.



Dieser Prozess bewirkt eine Zunahme der inneren Energie des Gases, was bedeutet, dass $\Delta U = W$ ist. Die folgende Definition ergibt sich unmittelbar aus dieser simplen Umformung:

$$W_{\text{ext}} = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot \Delta \vec{x} = pA \Delta x = p \Delta V \quad \text{und} \quad W_{\text{ext}} = -W_{\text{gas}},$$

wobei die externe Kraft gleich dem Produkt aus Druck und Fläche ($F_{\text{ext}} = pA$) und das Produkt aus Fläche und Verschiebung gleich der Volumenänderung ($A \Delta x = \Delta V$) sein muss. Daher definieren wir die Volumenarbeit wie folgt:

Def. 3: (Volumenarbeit) Die Volumenarbeit oder genauer Volumenänderungsarbeit W_{12} ist die an einem geschlossenen Gas mit dem Druck p zu leistende Arbeit, um das Volumen V_1 auf das Volumen V_2 zu komprimieren $V_1 > V_2$ oder durch Expansion $V_1 < V_2$ zu vergrössern.

$$W_{12} = -p \Delta V.$$

Damit lautet der erste Hauptsatz für ein ideales Gas:

Ges. 4: (1. HS idealer Gase) Die innere Energie U eines idealen Gases kann durch die von aussen zugeführte Wärme Q und/oder Expansion des Volumens ΔV gegen den Druck p verändert werden, d. h.

$$\Delta U = Q - p \Delta V.$$

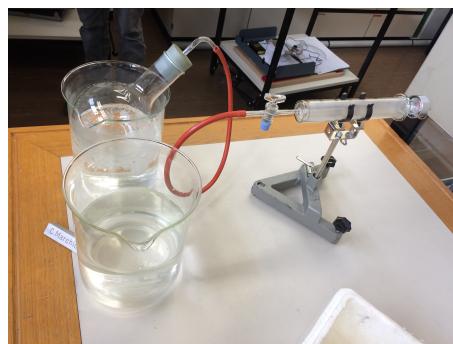
In dieser Form enthält der 1. Hauptsatz vier Variablen, die verändert werden können. Daher unterscheidet wir auch vier Prozesse

- bei konstantem Volumen $V = \text{konst. resp. } \Delta V = 0$; also *isochor*⁴,
- bei konstantem Druck $p = \text{konst.};$ also *isobar*,
- bei konstanter Temperatur $T = \text{konst. resp. } \Delta U = 0$, also *isotherm* und
- ohne Wärmeaustausch $Q = 0$, also *adiabatisch*⁵.

Für dieses Experiment betrachten wir eine Situation, in der drei von vier Prozessen deutlich erkennbar sind.

Exp. 8: Isochor, isotherm und isobar

Zwei Wasserbehälter werden je mit warmen und kalten Wasser gefüllt. Ein Glaskolben wird mit einem Zylinder mit einem beweglichen Kolben luftdicht verbunden (vgl. Bild).



⁴griechisch choros, deutsch Platz

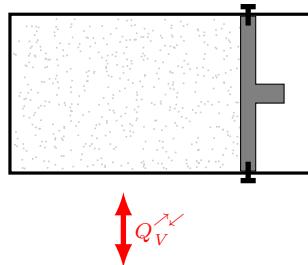
⁵griechisch a, deutsch nicht und diabaínein, deutsch hindurchgehen

Der Glaskolben wird nun abwechselnd in kaltes und warmes Wasser getaucht. Dadurch erwärmt sich das Gas im Inneren und dehnt sich aus oder zieht sich zusammen. Wenn das Ventil dabei geöffnet bleibt, geschieht der Vorgang isobar. Wenn das Ventil geschlossen wird, wird zuerst ein isochorer Prozess und danach ein isothermer Prozess durchlaufen. Auf diese Weise lassen sich alle drei Prozesse zeigen.

Lassen Sie uns also nacheinander auf die verschiedenen Änderungen genauer eingehen.

3.2.1 Isochorer Prozess

Im Rahmen eines isochoren Prozesses wird das Volumen konstant gehalten. Dies bedeutet beispielsweise, dass der Kolben fixiert wird, währenddessen Wärme aufgenommen oder abgegeben wird.



Für die Änderung der inneren Energie gilt mit dem 1. HS:

$$\Delta U = Q_V^{\nearrow} - p\Delta V \Rightarrow \Delta U = Q_V^{\nearrow},$$

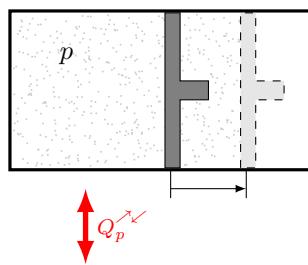
da $\Delta V = 0$ und Q_V sowohl für den Zufluss als auch für den Abfluss von Wärme bei konstantem Volumen steht. Damit gilt mit der molaren Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V und der Temperaturänderung ΔT , dass

$$\Delta U = Q_V = C_V n \Delta T.$$

Da das Volumen konstant gehalten wird, wird die gesamte Wärmemenge für die Änderung der inneren Energie verwendet. Im nächsten Prozess verhält es sich jedoch etwas anders.

3.2.2 Isobarer Prozess

Bei einem isobaren Prozess bleibt der Druck konstant. Dies wird z. B. dadurch erreicht, dass der Kolben nicht mehr fixiert ist. Bei Wärmezufuhr bewegt sich der Kolben nach rechts, bei Wärmeentzug nach links. Wenn wir eine Erhöhung der Wärmezufuhr betrachten, sieht dies folgendermassen aus:



Für die Änderung der inneren Energie gilt hier mit dem 1. HS:

$$\Delta U = Q_p^{\nearrow} - p\Delta V,$$

da $\Delta p = 0$ ist, verschwindet der zweite Term nicht mehr. Q_p steht sowohl für den Zu- als auch für den Abfluss von Wärme bei konstantem Druck. Damit erhalten wir, dass

$$\Delta U + p\Delta V = Q_p^{\nearrow}$$

ist⁶. Auch dieses Ergebnis war zu erwarten. Wenn man einem System, das expandieren kann, Wärme zuführt, kann diese Wärme nicht nur für die Temperaturänderung und damit für die innere Energie verwendet werden, sondern auch für die Volumenarbeit.

⁶Die linke Seite dieses Terms entspricht der Änderung der Enthalpie H bei konstantem Druck, welche Sie vermutlich aus dem Chemieunterricht kennen. Die Enthalpie H ist definiert als: $H = U + pV$.

Mit diesen zwei Ergebnissen können wir den Gleichverteilungssatz über die Wärmekapazitäten ableiten. Zusammen mit dem Ergebnis für ΔU von oben und dem Wärmefluss bei konstantem Druck $Q_p = C_p n \Delta T$ erhalten wir:

$$C_V n \Delta T + p \Delta V = C_p n \Delta T.$$

Da wir uns immer noch auf ein ideales Gas beziehen, gilt für den Ausdruck $p \Delta V$ die Zustandsgleichung des idealen Gases.

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

Eingesetzt ergibt dies:

$$C_V n \Delta T + n R \Delta T = C_p n \Delta T.$$

Dies führt zu einer einfachen und aufschlussreichen Beziehung zwischen der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p und bei konstantem Volumen C_V . Es gilt:

$$C_p = C_V + R.$$

Wir leiten nun einen Zusammenhang zwischen der Wärmekapazität C_V , den Freiheitsgraden f und der Gaskonstante R her. Dies kann mithilfe des Gleichverteilungssatzes aus Kapitel 2.3.3 abgeleitet werden. Für die innere Energie U gilt:

$$U = \left(\frac{3}{2} + \frac{f_r}{2} + \frac{f_v}{2} \right) n R T,$$

wobei f_r die Anzahl Freiheitsgrade der Rotation und f_v der Vibration sind.



Zeigen Sie, dass die Terme für die innere Energie, nämlich $U = f \frac{1}{2} n R T$ und $U = N f \frac{1}{2} k_B T$, die in Abschnitt 2.3.3 behandelt werden, äquivalent sind. Dabei gilt $f = 3 + f_r + 2f_v$. Verwenden Sie eine klare und präzise Sprache und achten Sie auf eine logische Strukturierung sowie grammatischen Korrektheit.

Setzen wir für mehr Klarheit f einfacheitshalber als $3 + f_r + 2f_v$ ein. Mithilfe der Formel für den isochoren Prozess ergibt sich:

$$\Delta U = f \frac{1}{2} n R \Delta T \equiv C_V n \Delta T = Q_V$$

und daraus:

$$C_V = f \frac{1}{2} R$$

Falls Sie bereits in der Lage sind zu differenzieren, dann können Sie auch über die Definition der Wärmekapazität diese Beziehung finden:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}.$$

Mit $U = f \frac{1}{2} n R T$ folgt:

$$\frac{dU}{dT} = f \frac{1}{2} n R$$

und eingesetzt in die Definition erhalten wir:

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

Für $f = 3, 5, 6$ erhalten wir $C_V \approx 12.5, 20.8, 24.9 \text{ J/(mol K)}$. Vergleicht man diese Werte mit denen in der folgenden Tabelle, fällt auf, dass die Werte für Ein- und Zweiatomige gut übereinstimmen. Im Gegensatz dazu weicht der Wert für Mehratomige signifikant ab. Der Grund hierfür ist hauptsächlich, dass die Wahrscheinlichkeit, dass eine Schwingung auftritt, zunimmt, je grösser das Molekül wird. Setzt man für $f = 7$ ein, ergibt sich $C_V \approx 29.1$, was deutlich besser mit dem experimentellen Wert übereinstimmt.

| Molare Wärmekapazität in J/(mol K) | | | |
|------------------------------------|-------|-------|-----------------|
| Gase | C_V | C_p | $(C_p - C_V)/R$ |
| 1-atomig | | | |
| He | 12.52 | 20.8 | 0.99 |
| Ne | 12.68 | 20.9 | 0.98 |
| Ar | 12.45 | 20.9 | 1.00 |
| 2-atomig | | | |
| H ₂ | 20.4 | 28.9 | 1.01 |
| N ₂ | 20.8 | 29.1 | 1.00 |
| O ₂ | 21.0 | 29.3 | 1.01 |
| mehratomig | | | |
| CO ₂ | 28.2 | 36.6 | 1.02 |
| N ₂ O | 28.4 | 36.9 | 1.02 |
| H ₂ O | 27.4 | 36.1 | 1.05 |

Die Werte für die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck lassen sich direkt aus C_V ableiten: $C_p = C_V + R$, was wiederum in der Tabelle zum Ausdruck kommt.

An dieser Stelle kommt oft die Frage auf, warum CO_2 trotz seiner linearen Molekülstruktur als mehratomiges Molekül betrachtet wird. Im Grunde stimmt das nicht. Wenn man es genau nimmt, sind es die Schwingungsfreiheitsgrade die dazu führen, dass die Wärmekapazität diesen Wert annimmt. Im Allgemeinen sind die maximalen Freiheitsgrade eines Moleküls $m \geq 3$ Atome:

$$f = 3m$$

Zieht man nun die Freiheitsgrade der Translation $f_t = 3$ und der Rotation $f_r = 3$ ab, so verbleiben für die Schwingungen noch:

$$f_v = 3m - 6$$

Freiheitsgrade übrig.

Dieser Abschnitt vermittelt uns ein tiefes Verständnis für das Verhalten von Gasen bei Erwärmung und bildet die Grundlage für Wärmekraftmaschinen. Es gibt hier nicht viele Aufgaben oder Beispiele zu besprechen. Dennoch betrachten wir ein Beispiel, um den Unterschied zwischen den beiden Arten der Wärmekapazität zu verdeutlichen.

Bsp. vii.

Ein Mol Sauerstoff bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck wird auf 100°C aufgeheizt. Bestimmen Sie die Wärmemenge, die a) bei konstantem Volumen und b) bei konstantem Druck benötigt wird. c) Welche Arbeit verrichtet das Gas während des isobaren Prozesses und d) wie gross ist die Volumenänderung in diesem Fall?

Lsg: a) $Q_V \approx 1.7 \text{ kJ}$, b) $Q_p \approx 2.3 \text{ kJ}$, c) $W \approx -0.6 \text{ kJ}$, d) $\Delta V \approx 6 \text{ dm}^3$

Nachdem wir nun zwei etwas einfachere Prozesse betrachtet haben, kommen wir nun zu einem etwas schwierigeren Prozess, dem isothermen Prozess.

3.2.3 Isothermer Prozess

Für ein ideales Gas bei dem sich die Temperatur nicht ändert, der Prozess also isotherm abläuft, ändert sich die innere Energie U nicht, d. h.

$$\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_T = p\Delta V.$$

Damit wird die gesamte Wärmemenge, welche ins System gesteckt wird dazu verwendet, um Volumenarbeit zu leisten. Da jedoch der Druck in diesem Fall nicht konstant ist, ist die Berechnung etwas schwieriger. Die Wärmemenge dQ_T für eine sehr kleine (infinitesimale) Volumenänderung dV ist:

$$dQ_T = p \, dV \quad \Rightarrow \quad Q_T = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV.$$

Da der Druck sich ändert, verwenden wir für den Druck die Zustandsgleichung:

$$p = \frac{nRT}{V}$$

und damit haben wir den Druck p soweit ersetzt, dass er entweder durch konstante Größen nRT sowie das Volumen V abhängig ist. Damit erhalten wir:

$$Q_T = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}.$$

Mit dem Integral $\int \frac{dx}{x} = \ln x + c$ erhalten wir schliesslich für die Wärmemenge Q_T :

$$Q_T = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

Betrachten wir dazu noch ein Beispiel:

Bsp. viii.

Ein Mol eines idealen Gases werde die Wärmemenge Q so zugeführt, dass sich die Temperatur von 27°C nicht ändert, jedoch das Volumen verdoppelt. a) Bestimmen Sie diese Wärmemenge. b) Was passiert bei diesem Prozess mit dem Druck? c) Wie gross ist die Volumenarbeit bei diesem Prozess. Lsg: a) $Q_T \approx 1.7 \text{ kJ}$, b) –, c) –

Lsg: a) $Q_T \approx 1.7 \text{ kJ}$, b) —, c) —

Lösung:

Nun betrachten wir den adiabatischen Prozess, welcher für den Carnot-Kreisprozess von grosser Bedeutung ist.

3.2.4 Adiabatischer Prozess

Ein adiabatischer Prozess findet statt, wenn keine Wärme ausgetauscht wird, was bedeutet, dass $Q = 0$ ist. Diese Prozesse treten oft in der Natur auf, wenn Volumen- oder Druckänderungen schnell genug ablaufen, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung während dieser kurzen Zeit vernachlässigen zu können.

Folglich lautet der erste Hauptsatz:

$$\Delta U = -p\Delta V \quad \Rightarrow \quad C_V n dT = -p \, dV,$$

wobei für die innere Energieänderung bei kleinen Volumenänderungen $C_V \Delta n T$ verwendet werden darf. Mit der Zustandsgleichung $pV = nRT$ erhalten wir:

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

Durch Anwendung der Logarithmengesetze und Integration ergibt sich schlussendlich die sogenannten Adiabatengleichungen.

$$pV^\kappa = \text{konst.} \quad \text{und} \quad TV^{\kappa-1} = \text{konst.},$$

wobei $\kappa = C_p/C_V$ definiert ist. Mit den Gesetzmäßigkeiten von oben erhalten wir auch $\kappa = (f+2)/f$. Betrachten wir dazu gleich ein Beispiel:

Bsp. ix.

Beim pneumatischen Feuerzeug wird bei Zimmertemperatur ein Volumen V , das mit einem Luft-Benzindampf-Gemisch gefüllt ist, durch schnelle Kompression auf $0.1V$ verkleinert. Bestimmen Sie daraus die Temperatur danach.

Lsg: $T_2 \approx 736 \text{ K}$

Lösung:

| |
|--|
| |
|--|

Dazu können wir uns auch gleich noch ein Experiment ansehen, das mit dem gleichen Prinzip funktioniert.

Exp. 9: Pneumatisches Feuerzeug

Das pneumatische Feuerzeug verbrennt mittels Muskelkraft Pyrolylschnur durch Erhöhung der Temperatur sehr schnell, was zu einer Explosion führt. Das Feuerzeug ähnelt optisch einer Fahrradpumpe (siehe Abbildung).



Beachten Sie, dass dies kein Kinderspielzeug ist! Es darf nie mehr als 1 cm der Schnur⁷ verwendet werden. Das Experiment muss mit einem Mindestabstand von 2 m durchgeführt werden.

Durch den adiabatischen Prozess kann die Temperatur im Inneren der Schnur stark ansteigen, sodass es zur Verbrennung kommen kann. Dies führt zu einer rapiden Volumenvergrößerung in sehr kurzer Zeit.

Wie bereits erwähnt, gilt bei einer adiabatischen Zustandsänderung, dass keine Wärme in das System ein- oder ausströmt, wodurch die Änderung der inneren Energie des Systems gleich der durchgeführten Arbeit ist. Somit ist die adiabatische Arbeit gegeben als: $\Delta U = W_a$.

$$W_a = \Delta U = C_V n \Delta T.$$

Zum Abschluss dieses Prozesses noch ein etwas schwierigeres Beispiel.

Bsp. x.

Gegeben seien die beiden Adiabatengleichungen:

$$pV^\kappa = \text{konst.} \quad \text{und} \quad TV^{\kappa-1} = \text{konst.}$$

⁷Bei der Schnur handelt es sich um: Pyrolylwatte (Schiessbaumwolle). Die Selbstzündtemperatur ist bei ca. 1850 °C.

Zeigen Sie, dass a) eine dritte Adiabatengleichung: $p^{1-\kappa}T^\kappa = \text{konst.}$ und b) die vereinfachte Zustandsgleichung $\frac{pV}{T} = \text{konst.}$ abgeleitet werden kann. Lsg: -

| | |
|---------|--|
| Lösung: | |
| | |

Damit haben wir die vier wichtigsten Prozesse behandelt und können diesen Abschnitt mit dem Perpetuum Mobile 1. Art abschliessen.

3.2.5 Perpetuum Mobile 1. Art

Bevor wir die Erläuterungen zum ersten Hauptsatz abschliessen, noch die Formulierung des *Perpetuum Mobile 1. Art*. Ein solches Perpetuum Mobile ist eine Maschine, die dem ersten Hauptsatz widerspricht (also 1. Art). Somit kann man die Hauptsätze immer auch durch die Formulierung einer solchen Maschine beschreiben. Es gilt also:

Ges. 5: (*Perpetuum Mobile 1. Art*) Eine Maschine, welche mehr Energie erzeugt, als zu ihrem Betrieb notwendig wäre.

Wir können uns zum Beispiel eine Wasserpumpe vorstellen, die Wasser nach oben pumpt. Ein Teil des Wassers, das wieder nach unten fliesst, treibt die Pumpe an, der Rest treibt eine zweite Maschine an.

Beachte, dass es wichtig ist, dass die Maschine mehr Energie erzeugt, denn nur dann widerspricht diese Maschine dem ersten Hauptsatz. Damit sind wir am Ende des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre angelangt und wenden uns dem zweiten Hauptsatz zu.

3.3 Zweiter Hauptsatz

Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre befasst sich mit einer neuen Grösse, der *Entropie*. Vielleicht haben Sie die Entropie bereits im Chemieunterricht kennen gelernt. Dennoch hoffe ich, dass Sie nach diesem Abschnitt einen zusätzlichen Einblick in den Entropiebegriff aus physikalischer Sicht erhalten werden.

Wir beginnen nun mit der Definition der Entropie. In der Alltagssprache ist die Entropie ein Mass für die Unordnung eines Systems. Bevor wir die klassische Definition der Entropie aufschreiben können, brauchen wir die Definition eines reversiblen Prozesses.

Def. 4: (*Reversibler Prozess*) Ein reversibler Prozess ist eine thermodynamische Zustandsänderung von Körpern, die jederzeit wieder umgekehrt ablaufen könnte, ohne dass die Körper oder deren Umgebung dabei bleibende Veränderungen erfahren.

Beachten Sie, dass in der klassischen Mechanik alle Vorgänge umkehrbar sind. In der Wärmelehre sind Zustandsänderungen irreversibel, wenn sie sich auf einen Gleichgewichtszustand hinbewegen, in dem keine Temperatur- oder Druckunterschiede mehr vorliegen und aus dem sie sich mangels Potentialunterschiede nicht mehr herausbewegen können. Z. B. kann das Mischen von Gasen oder Flüssigkeiten nicht wieder rückgängig gemacht werden oder die Umwandlung von Bewegung in Wärme, also die Reibung ist ein weiteres Beispiel.

Sowie die innere Energie ist man auch bei der Entropie eher an der Änderung interessiert. Es gilt nach Clausius⁸:

Def. 5: (*Entropie*) Die Änderung der Entropie S durch einen reversiblen Wärmefluss Q_{rev} bei einer absoluten Temperatur T ist

$$\mathrm{d}S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}.$$

⁸Rudolf Julius Emanuel Clausius (2. Januar 1822 in Köslin - 24. August 1888 in Bonn) war ein deutscher Physiker. Clausius gilt als Entdecker des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, Schöpfer der Begriffe Entropie und Virial, sowie einer der ersten theoretischen Physiker in der Mitte des 19. Jahrhunderts.

Ein kurzer Erklärungsversuch, warum der Wärmestrom immer noch mit der Temperatur normiert wird. Stellen Sie sich ein aufgeräumtes Kinderzimmer vor und werfen Sie drei Kleidungsstücke hinein. Das wird den Grad der Unordnung mehr erhöhen, als wenn schon viele Kleidungsstücke herumliegen. Die Kleidung spielt in dieser Analogie natürlich die Rolle der Temperatur.

Betrachten wir abschliessend ein einfaches Beispiel, in dem wir die Entropieänderung direkt berechnen.

Bsp. xi.

Berechnen Sie die Entropieänderung, wenn ein 90°C heißer Uranblock (200 g) in ein isoliertes Gefäß mit 200 mL Wasser (20°C) gegeben wird! Berechnen Sie zunächst die Endtemperatur (Wärmekapazität des Gefäßes wird nicht berücksichtigt, $c_U \approx 116 \text{ J/(kg K)}$). Lsg: $\Delta S_U \approx -4.8 \text{ J/K}$, $\Delta S_W \approx 5.7 \text{ J/K}$

Lsg: $\Delta S_U \approx -4.8 \text{ J/K}$, $\Delta S_W \approx 5.7 \text{ J/K}$

Lösung:



3.3.1 Statistische Entropie

Bevor wir den zweiten Hauptsatz der Wärmelehre aufschreiben, leiten wir noch die statistische Beziehung für die Entropie her. Sie steht auf dem Grabstein von Ludwig Boltzmann (s. Abb.).



In dieser Definition wird die Entropie S direkt betrachtet und nicht nur die Änderung. Die Entropie ist, wie bereits erwähnt, ein Mass für die Unordnung. Aber was bedeutet Unordnung bzw. Ordnung? Dazu betrachten wir ein etwas längeres Beispiel, das sinngemäss von [42] übernommen wurde. Betrachten wir wieder ein Kinderzimmer und quantifizieren wir es!

Wir haben n Socken und N Plätze, auf die wir die Socken verteilen können. Makroskopisch sind dies die einzigen beiden Größen, die das Zimmer-Socken-System (ZS-System) charakterisieren. Jedes mögliche Wertepaar von n und N definiert einen anderen makroskopischen Zustand, kurz einen Makrozustand (n, N) des ZS-Systems. Es ist klar, dass zu jedem möglichen Makrozustand viele Mikrozustände oder Realisierungsmöglichkeiten gehören. Welche dies sind, wird durch die Kombinatorik bestimmt. Bevor wir uns jedoch der Kombinatorik zuwenden, müssen wir einige grundlegende Entscheidungen treffen:

- Dürfen mehrere Socken auf einem Platz sein oder jeweils nur einer?
- Können wir die Socken unterscheiden oder betrachten wir sie als als ununterscheidbar?

Analog dazu ergeben sich für das reale System zwei sehr wichtige Fragen, von denen die Lösung jeder Kombinatorikaufgabe entscheidend abhängen wird:

- Sind unsere Teilchen unterscheidbar oder ununterscheidbar?
- Sind unsere Anordnungen unterscheidbar oder ununterscheidbar?

Da wir die Kombinatorik nicht von Grund auf neu erfinden wollen, wollen wir nur eine konkrete Fragestellung näher betrachten. Da wir es ausserhalb des SZ-Systems mit Atomen, Elektronen und anderen Teilchen zu tun haben, die meist prinzipiell ununterscheidbar sind und oft nicht auf demselben Platz sitzen dürfen (Pauli-Prinzip für Fermionen), wählen wir die Alternative: Wir unterscheiden die Socken nicht und lassen nur eine Socke pro Platz zu.

Wir können nun mit Hilfe der Kombinatorik berechnen, wie viele Mikrozustände zu einem der möglichen Makrozustände (n, N) im SZ-System gehören. Und wir machen uns noch einmal klar, dass die Mikrozustände aus makroskopischer Sicht nicht unterscheidbar sind, wir nehmen nur den Makrozustand wahr⁹

Alles, was wir mit Socken und Räumen diskutiert haben, lässt sich auf ein physikalisches System übertragen:

Wenn wir statt Socken Leerstellen und statt eines Zimmers einen Kristall verwenden, dann ist der Makrozustand durch die Anzahl n der Leerstellen und die Anzahl N der verfügbaren Plätze im Kristall gegeben. Betrachten wir nun qualitativ die Möglichkeiten von Makrozuständen:

- *Alle Atome auf ihren Plätzen*; d.h. es gibt keine Leerstellen, oder $(n, N) = (0, N)$ gibt es nur einen Mikrozustand, eben alle Atome auf ihren Plätzen - perfekte Ordnung!
- *Eine Leerstelle irgendwo*; oder $(n, N) = (1, N)$ gibt es genau N Mikrozustände, die Leerstelle kann auf jedem der N Plätze sitzen.
- *Zwei Leerstellen irgendwo*; oder $(n, N) = (2, N)$ gibt es erstmal auf jeden Fall mehr als N Möglichkeiten - wie viel genau werden wir noch ausrechnen. Und so weiter.

Für drei Leerstellen gibt es mehr Mikrozustände als für zwei - die Zahl der Mikrozustände steigt jedenfalls mit n . Gleichzeitig wird der Kristall immer unordentlicher, so wie ein Zimmer mit 30 verstreuten Socken noch unordentlicher ist, als eines mit nur 5. Wir erkennen:

- Die Zahl der möglichen Mikrozustände zu einem Makrozustand ist ein quantitatives Mass für den Grad der Unordnung dieses Zustands.
- Der wahrscheinlichste Makrozustand ist derjenige mit der grösstmöglichen Entropie S , d. h. der grösstmöglichen Unordnung.

Man kann also die Entropie auch als Mass für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Makrozustandes verstehen, wenn nicht sogar definieren! Wir geben nun den möglichen Makrozuständen eine Zahl, einen Index i . Zum Beispiel könnte der Makrozustand $(1, N)$ den Index $i = 1$ erhalten, der Makrozustand $(2, N)$ den Index $i = 2$, usw. Für den Makrozustand i gibt es dann w_i Mikrozustände, die wir im Prinzip berechnen können, wenn die Kombinatorikaufgabe dafür eindeutig definiert ist. Damit können wir nun ein quantitatives Mass für die Unordnung und damit für die Entropie definieren. Es ist die berühmte Boltzmann-Formel:

$$S = k_B \cdot \ln \left(\frac{w_i}{w_0} \right).$$

Neben w_i tritt die Boltzmannkonstante k_B auf, die dafür sorgt, dass diese Definition der Entropie identisch mit der Definition aus der klassischen Thermodynamik ist, und ein Normierungsfaktor w_0 , der die Anzahl der möglichen Mikrozustände w_i zu einem der möglichen Makrozustände i in eine Wahrscheinlichkeit für das Eintreten dieses Makrozustandes umwandelt.

Die Wahrscheinlichkeit W für das Eintreten eines Ereignisses ist definiert als der Quotient aus der Anzahl aller für das Ereignis günstigen Fälle w_i und der Gesamtzahl aller möglichen Fälle $w_0 = \sum_i w_i$. Die Anzahl der möglichen Fälle ist eine Konstante. Dies ist die Kurzform der Boltzmann-Formel. Sie ist auch eine Definition der Entropie:

⁹Das ist eine andere Art von Ununterscheidbarkeit als die oben diskutierte; sie beruht nicht auf fundamentalen Prinzipien, sondern darauf, dass wir nicht so genau hinschauen, d.h. dass wir das System nur durch irgendwie gemittelte Parameter beschreiben.

Def. 6: (Entropie) Die Entropie S ist ein Mass für die Unordnung eines Systems und berechnet sich aus der Wahrscheinlichkeit W für das Auftreten eines Ereignisses normiert durch die Boltzmannkonstante k_B , d. h.

$$S = k_B \cdot \ln W.$$

Der In hat sich als bequemer als der auf dem Grabstein aufgeführte log erwiesen¹⁰. Betrachten wir dazu ein Beispiel:

Bsp. xii.

Betrachten wir zwei Würfel. Im einen Fall sind die Würfel unterscheidbar im anderen nicht, d. h. einmal zwei rote Würfel und einmal einen roten und einen blauen Würfel. Überlegen Sie sich die Makrozustände i , die Anzahl Möglichkeiten w_i und die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Makrozustände. Bestimmen Sie daraus auch die Entropie der Zustände.

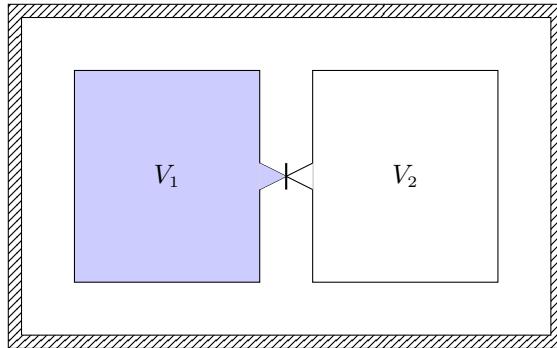
Lsg: $S_{10} \approx -2.9k_B$, $S'_{10} \approx -3.1k_B$

Lösung:

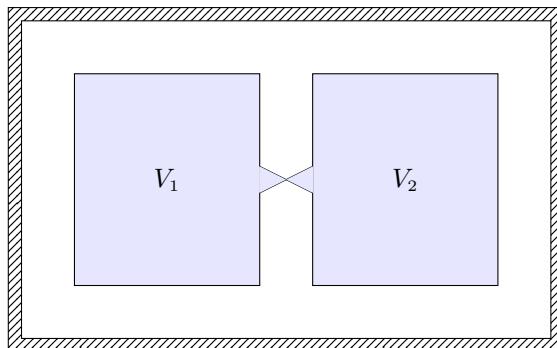
Damit haben wir zwei sehr unterschiedliche Formeln für die Entropie. Das folgende Beispiel soll zeigen, dass diese beiden Formeln ineinander überführt werden können. Dieses Beispiel basiert auf dem Expansionsversuch von Gay-Lussac und wird hier in leicht abgewandelter Form aus [43] wiedergegeben.

Bsp. xiii.

Der Expansionsversuch von Gay-Lussac besteht aus zwei gleich grossen Behälter V_1 und $V_2 = V_1$, wobei zu Beginn das ideale Gas von einem Mol nur im Volumen V_1 eingeschlossen ist und das Volumen V_2 leer ist. Die Volumen sind über ein Ventil verbunden und befinden sich in einem Wärme isolierenden Behälter (vgl. Abb.).



Nun wird das Ventil geöffnet, sodass sich das Gas verteilt. Nach einer bestimmten Zeit hat sich das Gas gleichmäßig verteilt und der Druck, jedoch nicht die Temperatur hat sich verändert (vgl. Abb.).



¹⁰Da sie durch eine Konstante gekoppelt sind $[\ln x = (\log x)/\log e]$ ist es egal was man nimmt.

Das Experiment zeigt, dass beim Überströmen eines idealen Gases in ein grösseres Volumen keine Temperaturänderung stattfindet, d. h. die innere Energie des Gases hat sich nicht verändert ($\Delta U = 0$). Wie gross ist nun die Entropieänderung ΔS in dem beschriebenen Versuch? Lsg: $\Delta S \approx 5.76 \text{ J/K}$

Lsg: $\Delta S \approx 5.76 \text{ J/K}$

Lösung:



Zeige, dass die Entropieänderung $\Delta S = S_2 - S_1$ unabhängig von der Summe aller Mikrozustände w_0 ist und nur vom Quotienten der einzelnen Mikrozustände abhängt, also z. B. nur von w_1 und w_2 .

Nachdem wir nun beide Definitionen der Entropie etwas näher betrachtet haben und auch gezeigt haben, dass beide zum gleichen Ergebnis führen und somit konsistent sind, wollen wir die Entropie in einen grösseren Zusammenhang stellen. Einerseits können wir nun mit gutem Gewissen den zweiten Hauptsatz der Wärmelehre formulieren und andererseits auf die Anwendungen der Entropie eingehen. Dazu müssen zwei weitere Grössen, die bisher nur aus dem Chemieunterricht bekannt sind, kurz wiederholt werden. Es handelt sich zum einen um die Enthalpie H und zum anderen um die Gibbs- oder freie Enthalpie G .¹¹

3.3.2 Zweiter Hauptsatz und Anwendungen

Den zweiten Hauptsatz der Wärmelehre haben wir eigentlich schon implizit durch die Beispiele kennengelernt. Sowohl beim Expansionsexperiment als auch beim Würfelbeispiel haben wir gesehen, dass die Entropie in einem System zunimmt, wenn man es sich selbst überlässt. Wir formulieren das Gesetz also wie folgt

Ges. 6: (2. HS) In einem abgeschlossenen System kann die Entropie nicht abnehmen, d.h. sie strebt einen Maximalwert an.

$$\Delta S > 0.$$

Ein bekanntes und oft zitiertes Beispiel ist die fallende Kaffeetasse.

Bsp. xiv.

Betrachten wir eine Kaffeetasse, welche von einem Tisch hinunterfällt und dabei in viele Einzelteile zerspringt. Begründen Sie mit dem a) 1. HS und b) 2. HS, weshalb wir noch nie die Umkehrung beobachtet haben. Lsg: –

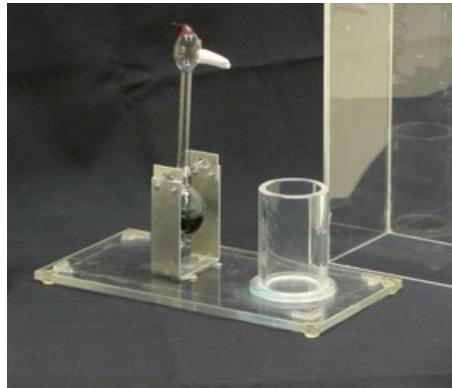
Lösung:

¹¹ Im Chemieunterricht werden diese Größen meist als Reaktionsenthalpie H_R bzw. Reaktionsgibbsenthalpie G_R bezeichnet.

Ein sehr spannendes und zugleich verblüffendes Experiment ist der Trinkvogel. Hier sehen wir zum ersten Mal eine so genannte *Wärmekraftmaschine*. Später werden wir erfahren, warum es sich bereits um eine solche handelt. Gleichzeitig könnte man geneigt sein zu denken, dass es sich hier um ein *Perpetuum Mobile 2. Art* handelt.

Exp. 10: Trinkvogel

Der Trinkvogel ist ein Hohlkörper aus Glas, bestehend aus einem Hals, der oben in einen mit Filz überzogenen Kopf mit Schnabel übergeht und unten in einen Bauch übergeht, der luftleer mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, die einen niedrigen Siedepunkt bei etwa Raumtemperatur hat. Der Vogel liegt auf einem Gestell und kann um eine Drehachse oberhalb des Bauches nach vorn kippen. Kippt er weit genug nach vorne, so taucht sein Schnabel in ein vor ihm stehendes Wasserglas (siehe Abbildung).



Das Wasser auf dem feuchten Schnabel verdunstet in die Außenluft. Die dazu notwendige Wärme wird dem Glaskopf entzogen. Dieser kühlt ab: Verdunstungskühlung. Jeder spürt das, wenn er nass aus dem Schwimmbad steigt. Der Ätherdampf im Kopf kühlt sich ab und kondensiert. Dadurch sinkt dort der Dampfdruck. Der Dampf im Unterkörper kann sich nun ausdehnen und drückt die farbige Flüssigkeit im Glasröhrchen nach oben. Dadurch erhöht sich der Schwerpunkt, der Vogel wird instabil und kippt nach vorne in die Schräglage. Gleichzeitig bewegt sich durch die Schräglage das untere Rohrende aus der Flüssigkeit im Bauch heraus, so dass ein Druckausgleich stattfinden kann. Dadurch fliesst kältere Flüssigkeit in den Bauch zurück und wärmerer Dampf steigt in den Kopf auf, der Vogel kippt zurück in die Ausgangslage. Er pendelt um die Ausgangsposition und der Prozess beginnt von neuem. Stellt man eine automatische Wasserzufluss sicher, kann der Vogel *ewig* nicken. Es handelt sich also um eine Wärmekraftmaschine mit einem Kreisprozess.

Der Trinkvogel ist scheinbar ein *Perpetuum mobile zweiter Art*, da er seine Antriebsenergie aus der Umgebungswärme bezieht und so durch Absenkung der Aussentemperatur Bewegungsenergie erzeugen kann. In Wirklichkeit erfüllt er jedoch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, da er seine Energie aus der Entropiezunahme bezieht, die entsteht, wenn das Wasser aus dem Glas am Schnabel verdunstet und sich mit der Luft vermischt. In einem geschlossenen System erreicht die relative Luftfeuchtigkeit bald 100% und der kühlende Verdunstungsprozess kommt zum Erliegen. Dies lässt sich leicht demonstrieren, indem man eine Glasglocke über den Vogel stülpen lässt: Nach wenigen Minuten kommt die Bewegung zum Stillstand. Nimmt man die Glocke ab, setzt die Bewegung des Vogels wieder ein.

Wir untersuchen nun den Zusammenhang zwischen der Entropie und der Enthalpie und der Gibbs-Enthalpie:

Def. 7: (Enthalpie) Die Enthalpie H ist definiert aus der inneren Energie U und dem Produkt aus Volumen V und Druck p , d. h.

$$H = U + pV.$$

Damit ist die Gibbs-Enthalpie, auch freie Enthalpie genannt, definierbar:

Def. 8: (Gibbs-Enthalpie) Die Gibbs-Enthalpie G ist definiert aus der Enthalpie H und dem Produkt aus Temperatur T und Entropie S , d. h.

$$G = H - TS.$$

Interessant sind jedoch auch hier nicht die absoluten Werte der Enthalpien, sondern deren Änderung. Es gilt, dass die Änderung der Enthalpie ΔH

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

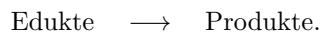
und die Änderung der Gibbs-Enthalpie ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

ist. In vielen Anwendungen, z. B. Mischen von unterschiedlichen Flüssigkeiten (Kaffee und Milch), ändert sich sowohl die Temperatur, der Druck sowie das Volumen nicht und damit können wir diese Gleichungen weiter vereinfachen und erhalten

$$\Delta H = \Delta U \quad \text{und} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Betrachten wir eine allgemeine Reaktion, dann haben wir irgendwelche *Edukte* die nach gewissen Bedingungen miteinander reagieren und dadurch ein neues *Produkt* bilden, d. h.



Aus dem Chemieunterricht wissen Sie vermutlich, dass man hauptsächlich zwei Situationen unterscheidet:

- $\Delta G < 0$, d. h. die Gibbs-Enthalpie ist negativ, dann läuft die Reaktion in Richtung der Produkte oder exergon. Es gilt dann: $\Delta H < T\Delta S$ oder
- $\Delta G > 0$, d. h. die Gibbs-Enthalpie ist positiv, dann läuft die Reaktion in Richtung der Edukte oder endergon. Es gilt dann: $\Delta H > T\Delta S$

Man sieht also sehr schön, dass eine endergonische Reaktion durch Temperaturerhöhung exergonisch werden kann. Anders kann man auch erklären, warum sich z.B. manche Flüssigkeiten mischen und andere nicht. Eine Flüssigkeit mischt sich, wenn die Änderung der Enthalpie, die in vielen Fällen mit der Änderung der inneren Energie gleichzusetzen ist, kleiner ist als das Produkt aus Entropieänderung und Temperatur, d.h. das System möchte von sich aus eine höhere Unordnung einnehmen, kann es aber nicht, weil z. B. die Bindungsenergien zu hoch sind. Sobald aber die Temperatur erhöht wird, genügt es, die Bindungen zu lösen.

3.3.3 Perpetuum Mobile 2. Art

Bevor die Ausführungen zum zweiten Hauptsatz abgeschlossen werden, soll noch auf die Formulierung des *Perpetuum Mobile 2. Art* eingegangen werden. Ein solches Perpetuum Mobile ist eine Maschine, die dem zweiten Hauptsatz widerspricht. Er gilt also:

Ges. 7: (*Perpetuum Mobile 2. Art*) Eine Maschine, welche spontan Wärme in mechanische Arbeit umwandelt.

Wir können uns zum Beispiel eine Tasse Tee vorstellen, bei der die Abkühlung des Tees den Löffel in Rotation versetzt. Man beachte, dass dies nur dem zweiten Hauptsatz widerspricht, nicht aber dem ersten. So wie das Perpetuum Mobile 1. Art nur dem ersten Hauptsatz widerspricht, nicht aber dem zweiten.



Der Maxwellsche Dämon ist ein von dem schottischen Physiker James Clerk Maxwell 1871 veröffentlichtes Gedankenexperiment, ähnlich dem Laplaceschen Dämon, mit dem er den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in Frage stellte. Lesen Sie das Gedankenexperiment und machen Sie sich Ihre eigenen Gedanken dazu.

Nachdem wir nun die grundlegenden Begriffe der Wärmelehre eingeführt haben, betrachten wir die unterschiedlichen Kreisprozesse.

3.4 Kreisprozess

Kreisprozesse sind thermodynamische Prozesse, die sehr wichtig und heute nicht mehr wegzudenken sind. Was wäre ein Haushalt ohne Kühlschrank? Was würde die Industrie ohne Motoren machen? Wie würden wir uns ohne die verschiedenen Motoren fortbewegen? All diese Anwendungen funktionieren dank des Verständnisses von Kreisprozessen. Auch wenn die meisten keinen perfekten Kreisprozess darstellen. Zur Einführung betrachten wir zunächst einen didaktischen Kreisprozess, der die Eigenschaften eines Kreisprozesses am einfachsten veranschaulicht. Anschliessend betrachten wir den theoretischen Carnot Kreisprozess, bevor wir uns einem realen Kreisprozess zuwenden, dem Stirling-Kreisprozess.

Zunächst definieren wir einen Kreisprozess wie folgt:

Def. 9: (*Kreisprozess*) Ein Kreisprozess ist ein System, welches verschiedene Zustände durchläuft, aber dann wieder zu seinem Ausgangszustand zurückgeführt wird.

In einem solchen Kreisprozess sollten alle Zustandsgrößen wieder den gleichen Wert annehmen. Ist dies der Fall, spricht man von einem *reversiblen* Prozess. Da in der Realität jedoch häufig Verluste auftreten, sind reversible Prozesse in der Natur selten anzutreffen. So durchlaufen alle periodisch arbeitenden Motoren einen irreversiblen Kreisprozess. Auch wenn sie nach einer Umdrehung wieder am Ausgangspunkt ankommen, haben sie durch Reibung innere Energie verloren, die von aussen wieder zugeführt werden muss oder - wie bei Verbrennungsmotoren - wo das Gas verbrannt ist.

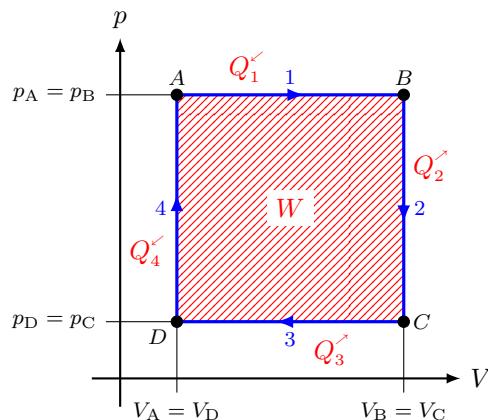
3.4.1 Didaktischer Kreisprozess

Beim didaktischen Kreisprozess geht es nur um die Begriffe und Gesetzmäßigkeiten eines Kreisprozesses. Der Vorteil liegt darin, dass viele Begriffe an einem sehr einfachen Beispiel verdeutlicht werden können.

In diesem Kreisprozess werden die folgenden vier Prozesse nacheinander durchgeführt:

| Prozess | Art | Druck | Volumen | Temperatur |
|------------------------------|---------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1: $(A \xrightarrow{Q_1} B)$ | isobar | $p_A \rightarrow p_B = p_A$ | $V_A \rightarrow V_B > V_A$ | $T_A \rightarrow T_B > T_A$ |
| 2: $(B \xrightarrow{Q_2} C)$ | isochor | $p_B \rightarrow p_C < p_B$ | $V_B \rightarrow V_C = V_B$ | $T_B \rightarrow T_C < T_B$ |
| 3: $(C \xrightarrow{Q_3} D)$ | isobar | $p_C \rightarrow p_D = p_C$ | $V_C \rightarrow V_D < V_C$ | $T_C \rightarrow T_D < T_C$ |
| 4: $(D \xrightarrow{Q_4} A)$ | isochor | $p_D \rightarrow p_A$ | $V_D \rightarrow V_A$ | $T_D \rightarrow T_A$ |

Im p - V -Diagramm sieht dieser Prozess wie folgt aus:



Beachten Sie folgende Regeln:

- Wenn ein Kreisprozess im Uhrzeigersinn durchlaufen wird, verrichtet das Gas Arbeit, d.h. für das System ist $W < 0$ und umgekehrt.
- Die von Aussen nutzbare Arbeit W (○) entspricht der vom Kreisprozess eingeschlossenen Fläche im p - V -Diagramm.
- Die innere Energie U ändert sich durch den idealen Kreisprozess nicht, wenn der gesamte Prozess betrachtet wird.

Die Arbeit W kann direkt aus dem Diagramm abgelesen werden. Für das System gilt

$$\begin{aligned} W_{\text{ges}} &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\ &= W_1 + W_3, \end{aligned}$$

da im Schritt zwei und vier keine Arbeit geleistet wird, also $W_2 = W_4 = 0$ ist. Mit der Volumenarbeit $W = -p\Delta V$ erhalten wir:

$$W_{\text{ges}} = -p_A \Delta V_1 - p_C \Delta V_3 < 0,$$

wobei $\Delta V_1 = V_B - V_A > 0$ sowie $\Delta V_3 = V_D - V_C = -\Delta V_1 < 0$ und $p_A > p_C$ ist. Der gleiche Ausdruck lässt sich auch herleiten, wenn man alle Wärmemengen addiert. Da für den gesamten Kreisprozess keine Temperaturänderung stattfindet, gilt: $\Delta U = 0$ also $W_{\text{ges}} = -Q_{\text{ges}}$. Es gilt:

$$Q_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^4 Q_i.$$

Es gilt mit der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck und Volumen C_p und C_V :

$$\begin{aligned} Q_1' &= C_p n \Delta T_1, \\ Q_2' &= C_V n \Delta T_2, \\ Q_3' &= C_p n \Delta T_3 \text{ und} \\ Q_4' &= C_V n \Delta T_4, \end{aligned}$$

wobei $\Delta T_1 = T_B - T_A > 0$, $\Delta T_2 = T_C - T_B < 0$ usw. Der Wirkungsgrad ist - wir erinnern uns - das Verhältnis der Nutzenergie zur Antriebsenergie. Für eine Wärmekraftmaschine wird der Wirkungsgrad wie folgt definiert

Def. 10: (Wirkungsgrad WKM) Der Wirkungsgrad η einer WKM ist definiert als:

$$\boxed{\eta = \frac{|W|}{Q'}} \quad \boxed{Q'}$$

wobei W der gesamten Arbeit und Q' der gesamten zugeführten Wärmemenge entspricht.



Zeige, dass die Summe der Wärmemengen die gleiche verrichtete Arbeit ergibt wie die Summe der Arbeit.

Damit haben wir die wichtigsten Regeln und Gesetzmäßigkeiten für einen Kreisprozess untersucht und abgeleitet. Bevor wir uns einem realen Kreisprozess zuwenden, betrachten wir noch den *Carnot-Prozess*.

3.4.2 Carnot Kreisprozess

Der Carnot Kreisprozess stellt zwar nur einen idealen reversiblen Kreisprozess dar, ist aber für das Verständnis des realen Kreisprozesses von grosser Bedeutung. Im Jahre 1824 wurde dieser Kreisprozess als Gedankenexperiment von Carnot¹² erdacht.



N. Carnot
(1796-1832)

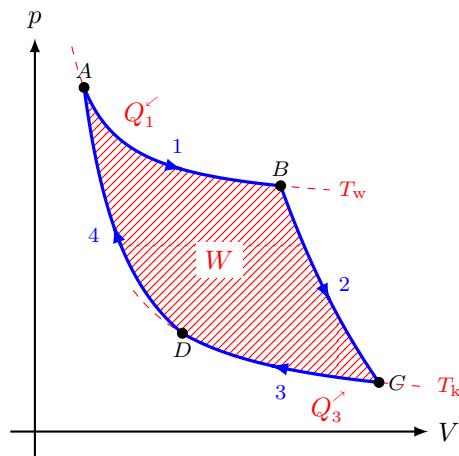
Nicolas Léonard Sadi Carnot war ein französischer Ingenieur und Physiker des 19. Jahrhunderts, der als einer der Begründer der Thermodynamik gilt. Carnot's Arbeit hatte einen tiefgreifenden Einfluss auf die Entwicklung der Wärme- und Energieübertragungstechnik und trug wesentlich zur Entstehung der modernen Thermodynamik bei. Sein Vermächtnis als einer der Pioniere der Thermodynamik wird bis heute anerkannt, und sein Name wird oft in Verbindung mit den grundlegenden Prinzipien der Wärmekraftmaschinen genannt.

Carnot suchte nach dem Prozess mit dem höchstmöglichen Wirkungsgrad. Da ein isothermer Prozess den Wirkungsgrad 1 hat, ist klar, dass dieser Prozess dabei sein muss. Gleichzeitig ist auch klar, dass man nicht nur isotherme Prozesse miteinander kombinieren kann, da sonst keine Arbeit verrichtet wird, weil keine Fläche im Diagramm aufgespannt wird. Der beste Prozess zur Temperaturänderung ist der adiabatische Prozess, da er die Nutzenergie nicht erhöht, weil keine Wärme zugeführt wird. So wird beim Carnot-Prozess ein ideales Gas durch Expansion und anschliessende Kompression wieder in den Ausgangszustand zurückgeführt, wobei, wie bereits erläutert, zwei isotherme und zwei adiabatische Prozesse miteinander kombiniert werden.

| Prozess | Art | Druck | Volumen | Temperatur |
|-------------------------------|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1: $(A \xrightarrow{Q_1'} B)$ | isotherm | $p_A \rightarrow p_B$ | $V_A \rightarrow V_B$ | T_w |
| 2: $(B \rightarrow C)$ | adiabatisch | $p_B \rightarrow p_C$ | $V_B \rightarrow V_C$ | $T_w \rightarrow T_k$ |
| 3: $(C \xrightarrow{Q_3'} D)$ | isotherm | $p_C \rightarrow p_D$ | $V_C \rightarrow V_D$ | T_k |
| 4: $(D \rightarrow A)$ | adiabatisch | $p_D \rightarrow p_A$ | $V_D \rightarrow V_A$ | $T_k \rightarrow T_w$ |

Im p - V -Diagramm sieht dieser Prozess nun natürlich nicht mehr ganz so einfach aus, wie der didaktische. Doch im Grunde gelten immer noch die gleichen Regeln.

¹²Nicolas Léonard Sadi Carnot (1. Juni 1796 in Paris - 24. August 1832 in Paris) war ein französischer Physiker und Ingenieur, der mit seiner theoretischen Betrachtung der Dampfmaschine (Carnot-Prozess) einen neuen Wissenschaftszweig, die Thermodynamik, begründete.



Wie bereits erwähnt, findet beim adiabatischen Prozess kein Wärmeaustausch statt. Man erkennt auch, dass isotherme Prozesse flacher sind als adiabatische, was mit dem Exponenten in der adiabatischen Gleichung zusammenhängt. Nun werden die einzelnen Schritte berechnet.

- 1: Isotherme Expansion von Zustand A zum Zustand B

Da der Prozess isotherm ist, d. h. $T = \text{konst.}$ ist, gilt mit dem ersten Hauptsatz:

$$Q_1^\leftarrow = -W_1,$$

d. h. die Wärmemenge die in das System hineingesteckt wird, wird vollständig zur Verrichtung der Arbeit verwendet (idealer Prozess). Damit erhalten wir:

$$Q_1^\leftarrow = nRT_w \cdot \ln(V_B/V_A) > 0.$$

- 2: Adiabatische Expansion vom Zustand B zum Zustand C

Da der Prozess adiabatisch ist, d. h. $Q = 0$, gilt:

$$\Delta U_2 = W_2,$$

d. h. dass der zweite Teil der Expansion so schnell abläuft, dass keine Wärmeverluste auftreten (idealer Prozess). Damit ist die Arbeit im zweiten Schritt gleich der Abnahme der inneren Energie, d. h.

$$U(T_k) - U(T_w) = W_2 < 0.$$

- 3: Isotherme Kompression vom Zustand C zum Zustand D

Analog zum ersten Schritt erhalten wir hier:

$$Q_3^\leftarrow = -W_3,$$

d. h. die Wärmemenge die vom System abgegeben wird, wird vollständig zur Verrichtung der Arbeit verwendet (idealer Prozess). Damit erhalten wir:

$$Q_3^\leftarrow = nRT_k \cdot \ln(V_D/V_C) < 0.$$

- 4: Adiabatische Kompression vom Zustand D zum Zustand A

Analog zum zweiten Schritt gilt hier:

$$\Delta U_4 = W_4,$$

d. h. dass der zweite Teil der Kompression so schnell abläuft, dass keine Wärmeverluste auftreten (idealer Prozess). Damit ist die Arbeit im zweiten Schritt gleich der Zunahme der inneren Energie, d. h.

$$U(T_w) - U(T_k) = W_4 = -W_2 > 0.$$

Nun betrachten wir noch die Gesamtbilanz. Da die beim 2. Schritt verrichtete Arbeit gleich der hineingesteckten Arbeit im 4. Schritt ist, wird beim Kreisprozess nur durch die isothermen Schritte eine Nettoarbeitsbetrag geleistet. Es gilt:

$$\begin{aligned} W_{\text{ges}} &= W_1 + W_3 \\ &= nRT_w \cdot \ln(V_A/V_B) + nRT_k \cdot \ln(V_C/V_D). \end{aligned}$$

Mit der Adiabatengleichung gilt für die Prozesse 4 und 2:

$$T_w \cdot V_A^{\kappa-1} = T_k \cdot V_D^{\kappa-1} \quad \text{und}$$

folgt durch Division beider Gleichungen:

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C} \quad \Rightarrow \quad \ln(V_A/V_B) = -\ln(V_C/V_D).$$

Damit erhalten wir für die Gesamtarbeit:

$$W_{\text{ges}} = nR(T_k - T_w) \cdot \ln(V_B/V_A).$$

Die ideale Carnot-Maschine hat also die Wärmemenge Q_1 aufgenommen und die Arbeit $W_{\text{ges}} < 0$ nach aussen abgegeben. Eine solche Maschine, die Wärme in mechanische Arbeit umwandelt, heisst *Wärme-Kraft-Maschine* (WKM).

Der Wirkungsgrad dieser Maschine kann ebenfalls direkt berechnet werden. Aus der Definition von oben ergibt sich, dass der Wirkungsgrad einer WKM η dem Betrag¹³ der verrichteten Arbeit $|W_{\text{ges}}|$ dividiert durch die aufgenommene Wärmemenge Q' entspricht:

$$\eta = \frac{|W_{\text{ges}}|}{Q^{\leftarrow}}.$$

Für den Carnot-Wirkungsgrad η_C erhalten wir:

$$\eta_C = \frac{|W_{ges}|}{Q_1^{\leftarrow}} = \frac{nR(T_w - T_k) \cdot \ln(V_B/V_A)}{nRT_w \cdot \ln(V_B/V_A)} = \frac{T_w - T_k}{T_k}.$$

Ohne Beweis formulieren wir folgendes Gesetz:

Ges. 8: (Carnot-Wirkungsgrad) Der Carnot-Wirkungsgrad η_C einer periodisch arbeitenden Wärme-Kraft-Maschine stellt den höchsten Wirkungsgrad einer WKM dar, d. h.

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_k}{T_w} > \eta,$$

wobei $T_w > T_k$ ist.

Für den Wirkungsgrad soll das folgende Beispiel den Zusammenhang mit der Temperatur und die möglichen Werte für η_{\max} verdeutlichen.

Bsp. xv.

Untersuchen wir den Carnot-Wirkungsgrad etwas genauer. a) Wie müssen Sie T_w resp. T_k wählen, damit der Carnot-Wirkungsgrad maximal wird? b) Können diese Werte realisiert werden? Begründen Sie. c) Was schließen Sie daraus für die realen Temperaturen T_w resp. T_k oder äquivalent für die Differenz $T_w - T_k$? d) Stellen Sie den Carnot-Wirkungsgrad als Funktion von T_w und T_k dar, wobei $T_w > T_k$ sein muss.

Lsg: —

Lösung:

Damit haben wir die Grundlagen für Wärmekraftmaschinen gelegt und können uns nun einigen Anwendungen widmen.

¹³Der Betrag der Arbeit muss berücksichtigt werden, da die verrichtete Arbeit für das System negativ ist und der Wirkungsgrad positiv sein soll.

3.5 Anwendungen

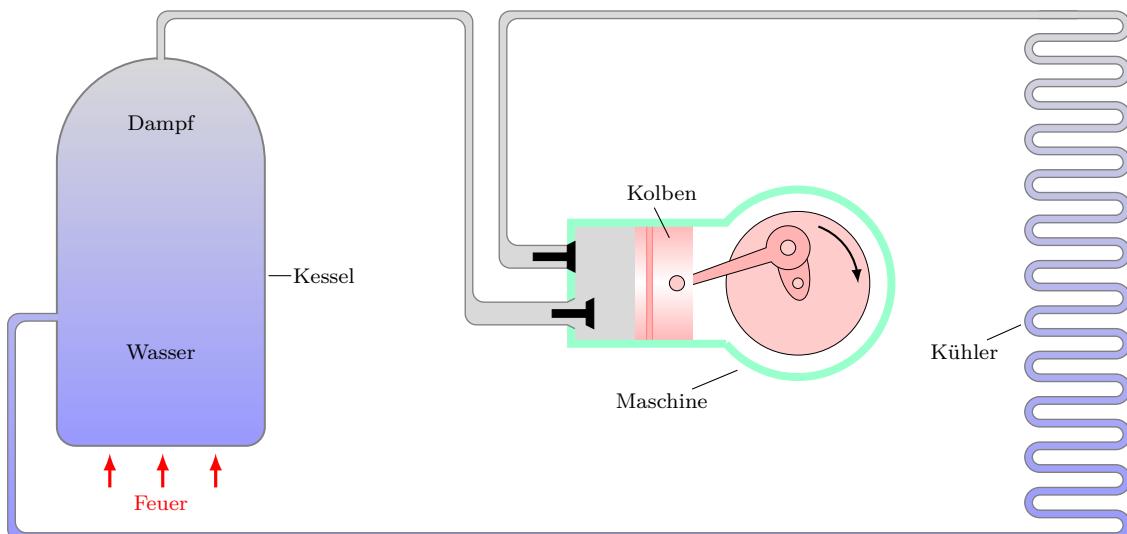
Zu den Anwendungen, die wir näher betrachten werden, gehören sicherlich der *Stirling-Motor* sowie die erste Wärmekraftmaschine überhaupt, nämlich die *Dampfmaschine*, mit der wir auch beginnen werden. Zum Schluss wollen wir uns noch ein Beispiel für die Umkehrung der Wärme-Kraft-Maschine ansehen, nämlich den *Kühlschrank*. Natürlich gibt es heute viele Weiterentwicklungen dieser ersten WKM, wie z.B. die 2- und 4-Takt-Motoren oder auch die Wärmepumpen, die heute in Häusern zum Heizen eingesetzt werden. Das Grundprinzip ist jedoch immer noch sehr ähnlich und soll daher nicht weiter im Detail besprochen werden.

3.5.1 Dampfmaschine

James Watt wird häufig als Erfinder der Dampfmaschine genannt, obwohl dies nicht ganz der Wahrheit entspricht. Die erste Dampfmaschine geht auf Thomas Newcomen¹⁴. Seine Version der Dampfmaschine von 1712 hatte einen äusserst geringen Wirkungsgrad von etwa 0.5%. Erst die Verbesserung dieser Newcomen-Maschine durch James Watt verhalf der Dampfmaschine zum Durchbruch, allerdings erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts und damit zeitgleich mit dem Beginn der industriellen Revolution. Das ist natürlich kein Zufall, denn die industrielle Revolution ist eng mit der Dampfmaschine verbunden. Anbei das Bild eines Nachbaus einer Wattschen Niederdruckdampfmaschine aus [44].



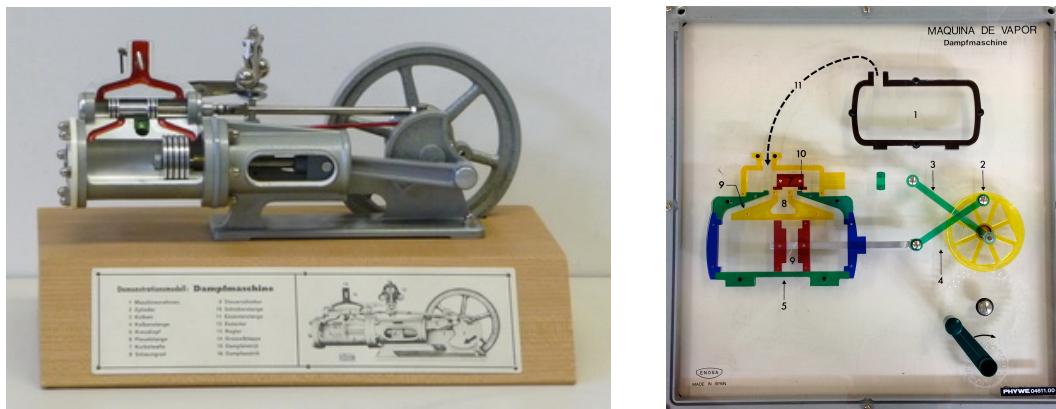
Die ersten Dampfmaschinen dienten dazu, Wasser aus den Kohleschächten der Bergwerke zu pumpen. Heute werden sie hauptsächlich in Kraftwerken eingesetzt. Das Prinzip der Dampfmaschine lässt sich am besten anhand der folgenden schematischen Darstellung verdeutlichen:



Das Wasser wird im Kessel unter hohem Druck - meist mehrere hundert bar - bis zum Sieden erhitzt, die Temperatur beträgt etwa 500°C. Der Dampf wird durch das geöffnete untere Ventil in die Maschine geleitet. Gleichzeitig wird das obere Ventil geschlossen. Der Dampf treibt einen Kolben nach aussen und kühlte sich dabei ab. Durch den Schwung drückt der Kolben den Dampf bei geringerem Druck wieder aus dem oberen Ventil heraus. Im Kühler kondensiert der Dampf schliesslich zu Wasser, das wieder in den Behälter gepumpt wird. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis das Feuer erloschen ist.

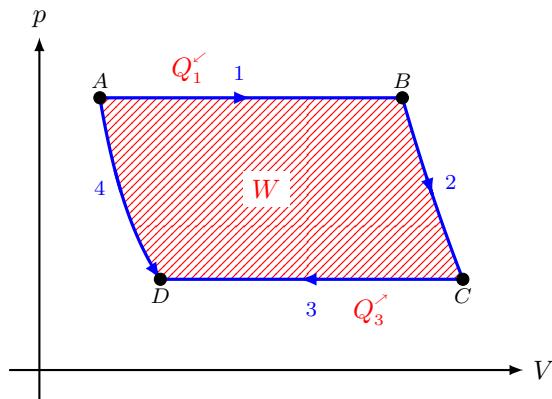
Das Zusammenspiel der beiden Ventile ist an diesen beiden Demonstrationsmodellen sehr gut zu erkennen, wobei das elektrisch betriebene bereits auf die verbesserte Version von Watt zurückgeht.

¹⁴Thomas Newcomen (26. Februar 1663 in Dartmouth - 5. August 1729 in London) war ein englischer Erfinder.



In beiden Modellen kann man sehr gut erkennen, wie das Öffnen und Schliessen des einen und des anderen Ventils miteinander verbunden sind und nicht zusätzlich gesteuert werden müssen.

Hier wird sehr deutlich, dass ungeordnete Energie in geordnete Energie umgewandelt und damit nutzbar wird. Doch welche Arbeit kann eine solche Dampfmaschine leisten und wie hoch ist ihr Wirkungsgrad? Dazu betrachten wir diesen Prozess idealisiert in einem pV -Diagramm.



Der Prozess besteht aus zwei isobaren und zwei adiabatischen Prozessen. Für die Berechnung des Wirkungsgrades vereinfachen wir das System noch etwas weiter, so dass $\Delta V_1 \approx -\Delta V_3$ ist. Damit erhalten wir für die Arbeit im ersten und dritten Schritt

$$W_1 = -p_1 \Delta V_1 \quad \text{und} \quad W_3 = -p_3 \Delta V_3.$$

Für die gesamte abgegebene Arbeit erhalten wir:

$$W = (W_1 + W_3) = -(p_1 - p_3) \Delta V_1.$$

Die aufgenommene Wärmemenge Q_1' ist:

$$Q_1' = C_p n \Delta T = \frac{C_p}{R} p_1 \Delta V_1$$

wobei $p \Delta V = n R \Delta T$ ist. Mit $C_p = C_V + R$ und $C_V = \frac{1}{2} f R$ erhalten wir:

$$Q_1' = (\frac{1}{2} f + 1) p_1 \Delta V_1.$$

Da die Dampfmaschine mit Wasserdampf getrieben wird, gilt $f = 6$ und damit:

$$Q_1' = 4 p_1 \Delta V_1.$$

Der Wirkungsgrad ergibt sich dann als:

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1'} \approx \frac{p_1 - p_3}{4 p_1} < \frac{1}{4}.$$

Damit ist der Wirkungsgrad einer Dampfmaschine sicher kleiner als 25%. Betrachten wir zur Dampfmaschine noch folgendes Beispiel:

Bsp. xvi.

Eine Dampfmaschine werde überhitzter Wasserdampf der Temperatur $\vartheta_1 = 270^\circ\text{C}$ zugeführt. Aus ihrem Arbeitszylinder gebe sie kondensierten Dampf mit $\vartheta_2 = 50^\circ\text{C}$ ab. Der Wirkungsgrad betrage $\eta = 0.3$. a) Wie gross ist der maximal mögliche Wirkungsgrad? b) Die Maschine liefere 200 kW an nutzbarer mechanischer Leistung. Wie viel Wärme gibt sie dann pro Stunde an die Umgebung ab? Tipp: Der Wirkungsgrad ist $\eta = \frac{|W|}{Q_1}$.

Lsg: a) $n_C \approx 0.41$, b) $Q_2 \approx 1.68 \text{ GJ}$

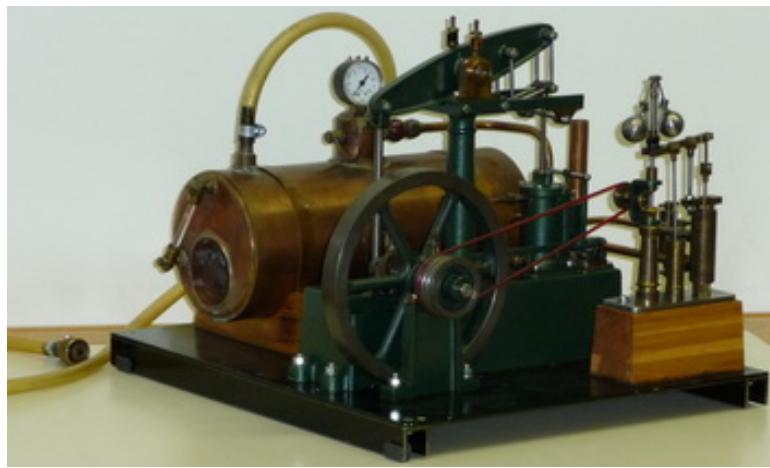
Lsg: a) $\eta_C \approx 0.41$, b) $Q_2 \approx 1.68 \text{ GJ}$

Lösung:

Bevor wir damit diese Betrachtungen zur Dampfmaschine abschliessen und uns dem *Stirling-Motor* zuwenden. Soll noch eine echte mit dampfbetriebene Dampfmaschine laufen gelassen werden.

Exp. 11: Dampfmaschine

An diesem Modell einer Dampfmaschine lassen sich einige Funktionen sehr gut demonstrieren. Das Schieberventil, der Fliehkraftregler und die Phasenverschiebung zwischen Kolben- und Schieberbewegung sind gut zu erkennen.



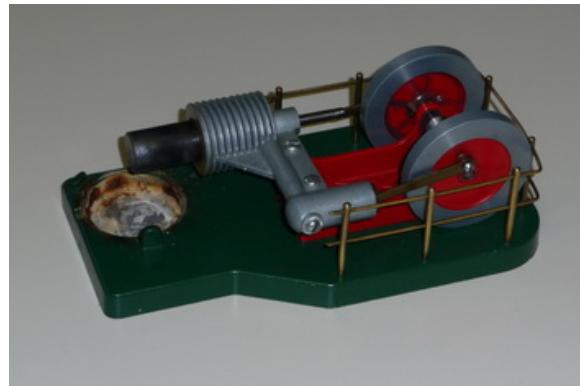
Nach dieser eindrucksvollen Demonstration kommen wir nun zum Stirlingmotor, der in vielerlei Hinsicht eine deutliche Verbesserung darstellt.

3.5.2 Stirling-Motor

Der Stirlingmotor wurde 1816 von dem damals 26-jährigen schottischen Geistlichen Robert Stirling¹⁵ erfunden. Sie ist nach der Dampfmaschine die zweitälteste Wärmekraftmaschine. Stirling wollte mit seinem Motor eine Alternative zu den damals aufkommenden Hochdruckdampfmaschinen bieten, die zahlreiche Opfer durch Kesselexplosionen forderten.

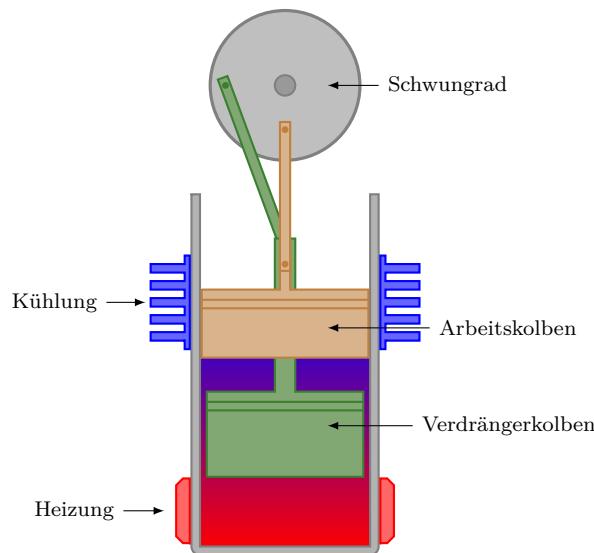
Im Gegensatz zur Dampfmaschine, die nur mit Dampf betrieben werden konnte, kann der Stirlingmotor auch mit Luft betrieben werden. Ein weiterer Vorteil der Stirlingmaschine ist, dass sie von aussen beheizt werden kann und somit jede Wärmequelle genutzt werden kann; hier mit einer Brennpaste (siehe Bild). Aber auch durch Sonneneinstrahlung oder eine einfache Kerze kann der Motor betrieben werden.

¹⁵ Robert Stirling (* 25. Oktober 1790 in Schottland, † 6. Juni 1878 in Schottland) war ein britischer Geistlicher und Ingenieur.



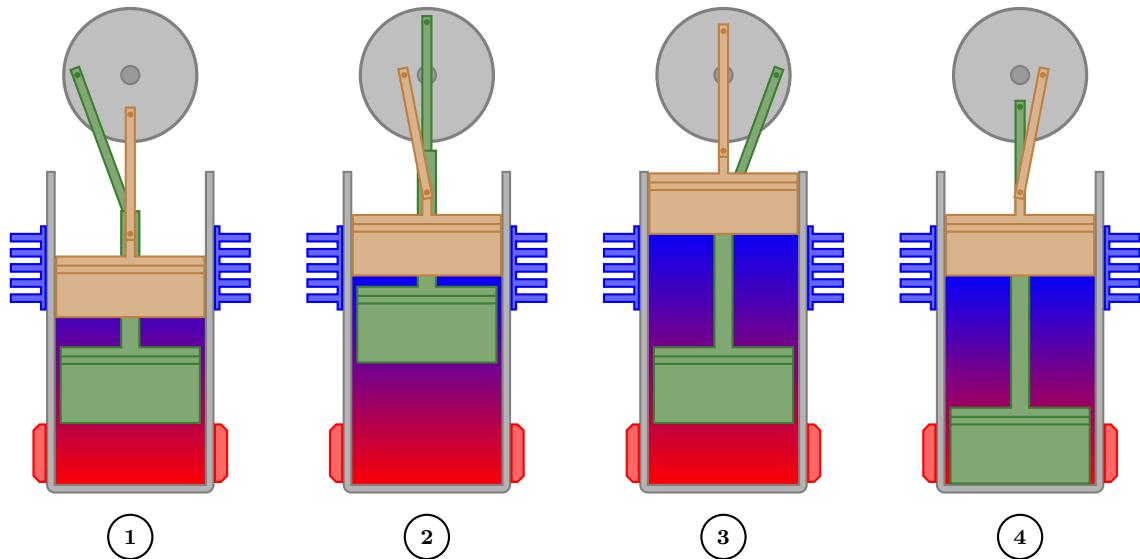
Im Gegensatz zur Dampfmaschine arbeitet der Stirlingmotor mit zwei Kolben, einem Arbeits- und einem Verdrängerkolben. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, dies zu realisieren. Entweder befinden sich Arbeits- und Verdrängerkolben im selben Zylinder oder in getrennten Zylindern, wie im obigen Modell. Das Prinzip des Motors ist jedoch in beiden Fällen gleich.

Im Folgenden wird die Funktionsweise des Einzylindermodells Schritt für Schritt erläutert. Zunächst wird das komplette Modell in der Ausgangsstellung betrachtet.



In dieser Skizze sehen wir, dass wir im unteren Teil des Motors die Heizung haben. Im oberen Teil haben wir die Kühlung. Es gibt also im Stirlingmotor immer ein Temperaturgefälle zwischen oben und unten. Man sieht auch sehr schön, dass der Verdrängerkolben kein echter Kolben ist, der den Zylinder komplett ausfüllt und damit den Druck und das Volumen verändern kann. Er dient lediglich dazu, das Arbeitsmedium vom warmen in den kalten Bereich zu verschieben. Damit die Bewegung nicht nur in eine Richtung geht, braucht es noch das Schwungrad, das bei geringem Druck den Arbeitskolben wieder absenkt. Schliesslich erkennt man noch an der Stellung der Arme am Schwungrad, dass der Arbeitskolben und der Verdrängerkolben nicht synchron, sondern um 90° versetzt sind.

In der nächsten Sequenz (siehe Bilder) sieht man die vier Arbeitsschritte, wobei das Schwungrad von Bild zu Bild eine 90° Drehung ausführt.

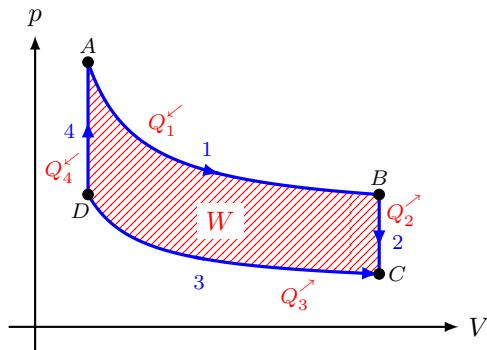


Nun betrachten wir die vier Schritte im Detail:

- 1: Der Arbeitskolben ist unten und verdichtet die Luft. Der Verdränger bewegt sich nach oben und drückt die Luft in die heiße Zone. Dadurch steigt der Druck und die Ausdehnung des Arbeitskolbens kann beginnen.
- 2: Der Arbeitskolben bewegt sich nach oben. Verdränger ist oben, dadurch maximale Lufterwärmung und damit maximale Kraft auf den Arbeitskolben beim Ausfahren.
- 3: Arbeitskolben jetzt oben, maximale Ausdehnung der Luft erreicht. Verdränger bewegt sich nach unten und drückt Luft in den kalten Bereich. Druck fällt ab und Verdichtung beginnt.
- 4: Der Verdränger ist nun ganz unten, die gesamte Luft befindet sich im kalten Bereich. Arbeitskolben auf dem Weg nach unten und damit weitere Verdichtung der Luft bei niedrigerer Temperatur und niedrigerem Druck.

Eine Animation von diesen vier Prozesse findet man unter [Animation Stirling-Motor](#).

Idealisiert setzt sich der Stirling-Kreisprozess aus zwei isothermen und zwei isochoren Prozessen zusammen, was pV -Diagramm wie folgt aussieht:



Nun wird der Wirkungsgrad berechnet. Dazu müssen wir die Gesamtarbeit W_{ges} und die benötigte Wärmemenge Q_{ges} bestimmen. Da die Prozesse 1 und 3 isotherm sind, gilt $\Delta T = 0$ und damit $\Delta U = 0$. Somit gilt

$$Q_1 = -W_1 = nRT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

und analog für Q_3 :

$$Q_3 = -W_3 = nRT_3 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) = nRT_3 \ln \left(\frac{V_A}{V_B} \right).$$

Da die Prozesse 2 und 4 isochor sind, gilt: $W_2 = W_4 = 0$. Damit ist die gesamte Arbeit:

$$W_{\text{ges}} = W_1 + W_3 = nR(T_1 - T_3) \ln \left(\frac{V_A}{V_B} \right) < 0$$

aus der Sicht des Systems. Die abgegebene Arbeit ist somit:

$$|W_{\text{ges}}| = nR(T_1 - T_3) \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right).$$

Die gesamte zugeführte Wärmemenge Q_{ges} ist:

$$Q_{\text{ges}} = Q'_1 + Q'_4 = nRT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + nC_V(T_1 - T_3).$$

Damit ist der Wirkungsgrad des Stirling-Prozesses:

$$\eta = \frac{|W_{\text{ges}}|}{Q_{\text{ges}}} = \frac{R(T_1 - T_3) \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)}{RT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + C_V(T_1 - T_3)}.$$

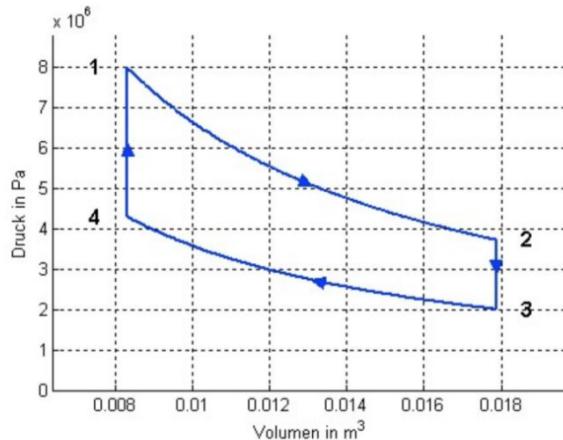
Mit $\eta_C = 1 - \frac{T_3}{T_1}$ kann man den Term etwas weiter vereinfachen zu:

$$\eta = \frac{\eta_C}{1 + \frac{C_V \eta_C}{R \ln(V_B/V_A)}} < \eta_C.$$

Der Wirkungsgrad des Stirling-Prozesses ist daher natürlich geringer als der Carnot-Wirkungsgrad. Der Wirkungsgrad kann sich jedoch dem Maximum nähern, wenn der Quotient im Nenner klein wird. Er liegt in der Regel bei 10-20%. Betrachten wir auch zum Stirling-Motor ein etwas aufwändigeres Beispiel:

Bsp. xvii.

Ein Sterlingmotor durchläuft den im p - V -Diagramm abgebildeten Zyklus:



- a) Wie gross ist die in einem Zyklus verrichtete Arbeit? b) Der Stirlingmotor wird mit Benzin geheizt und arbeitet mit 240 Umdrehungen pro Minute. Dabei werden pro Sekunde 11 ml Benzin verbrannt. Wie gross ist der Wirkungsgrad des Motors? c) Das Arbeitsgas des Motors sei 40 g Helium. Wie gross ist die Temperatur beim Punkt 1 im Diagramm?

Lsg: a) $W \approx 22 \text{ kJ}$, b) $\eta \approx 25\%$, c) $T \approx 790 \text{ K}$

Lösung:

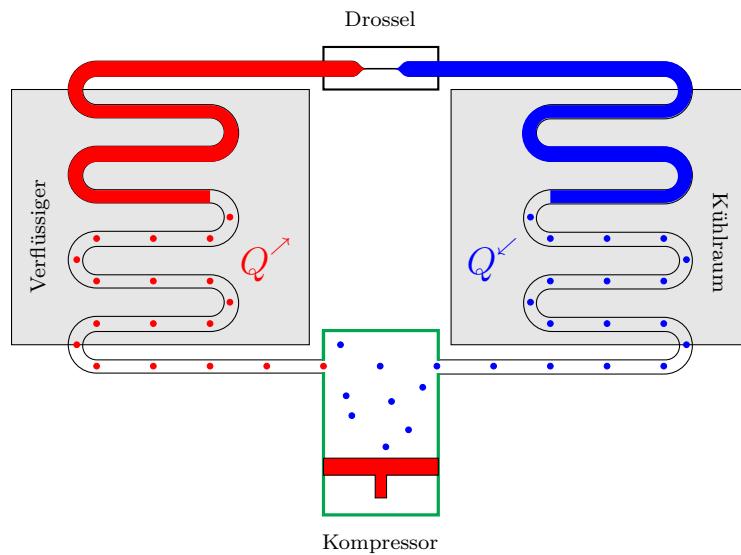
Nachdem wir nun zwei Wärmekraftmaschinen betrachtet haben, die in der Lage sind, Arbeit zu verrichten, betrachten wir zum Abschluss dieses Abschnitts eine Maschine, die Arbeit verbraucht und somit eine Umkehrung dieser Prozesse darstellt, nämlich den Kühlschrank.

3.5.3 Kühlschrank

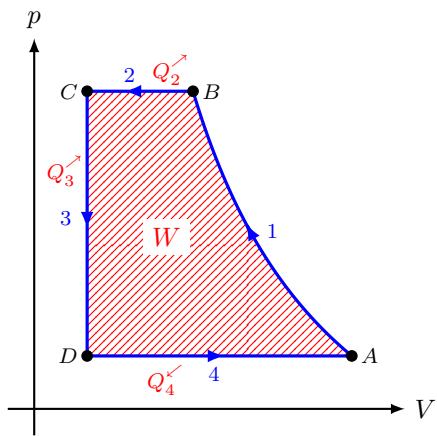
Wir alle wissen, wie ein Kühlschrank von innen aussieht, aber nur wenige wissen, wie er von hinten aussieht. Auch können wir uns ein Leben ohne Kühlschrank kaum noch vorstellen. Wer schon einmal einen defekten Kühlschrank zu Hause hatte, weiss, wie abhängig wir heute von ihm sind. Früher, vor der industriellen Revolution und der Erfindung des WKM, war ein Kühlschrank ein Luxusgut und eine kostspielige Angelegenheit. Das Kühlen mit Eisblöcken war sehr mühsam und wenig effizient. Hier ist ein Modell eines Kühlschranks, den wir am Ende ausprobieren werden.



Hier erkennt man bereits die wesentlichen Bestandteile eines Kühlschranks, nämlich den Kompressor und die Drossel, hier als Expansionsventil realisiert. Deutlicher wird das Prinzip in der folgenden Skizze.



Der hier abgebildete Kühlschrank ist ein so genannter Kompressorkühlschrank. Bei einem Kompressorkühlschrank wird ein gasförmiges Kältemittel durch einen Kompressor adiabatisch verdichtet (Prozess 1), wodurch sich das Kältemittel erwärmt. Im Kondensator, der aus schwarzen Kühlslangen besteht und an der Rückseite des Gerätes angebracht ist, wird die Wärme Q' isobar an die Umgebung abgegeben (Prozess 2), wodurch das Kältemittel kondensiert und flüssig wird. Danach strömt es durch eine Drossel - z. B. ein Expansionsventil - zur Druckreduzierung (Prozess 3) und weiter in den Kälteapparat, auch Verdampfer genannt. Hier entzieht das verdampfende Kältemittel dem Kühlraum isobar die notwendige Verdampfungswärme Q' (Prozess 4) und strömt als Gas weiter zum aussenliegenden Verdichter, wo der Prozess von neuem beginnt. Das pV -Diagramm für diese Prozesse sieht wie folgt aus:



Ein Kompressor-Kühlschrank entspricht in seiner Funktion nahezu einer Wärmepumpe, er unterscheidet sich lediglich in der Nutzung des Wärmetransfers¹⁶. Sowohl für die Wärmepumpe als auch für den Kühlschrank wird kein Wirkungsgrad, sondern die *Leistungszahl* ermittelt.

Def. 11: (*Leistungszahl*) Der Wirkungsgrad einer allgemeinen Kältemaschine resp. Wärmepumpe, welche die Arbeit W benötigt, um die Wärmemenge Q aufzunehmen ist definiert als

$$c_L = \frac{Q'}{W} > 1,$$

und nennt man vorzugsweise *Leistungszahl*.

Im Gegensatz zum Wirkungsgrad der Kältemaschine ist die Leistungszahl grösser als 1. Je grösser die Leistungszahl, desto effizienter arbeitet die Kältemaschine.

Für den Kompressor-Kühlschrank kann die Leistungszahl wie folgt berechnet werden:

$$c_L = \frac{Q'}{W} = \frac{Q'}{|Q'| - Q'},$$

wobei man natürlich die latente Wärme kennen müsste sowie die einzelnen Temperaturen der Kälteflüssigkeit. Dies soll jedoch nicht weiter verfolgt werden und dem Liebhaber von Kühlschränken überlassen werden.

Damit ist dieses wichtige Kapitel der Hauptsätze abgeschlossen. Für Nicht-MN-Klassen ist damit auch die Wärmelehre abgeschlossen. Für die MN-Klassen werden noch reale Gase und der Wärmetransport behandelt.

¹⁶Aus diesem Grund muss die Wärmepumpe hier nicht explizit behandelt werden.

Zusammenfassung Kapitel F3

1. Die klassische Wärmelehre kann axiomatisch Aufgebaut werden, sofern man vier Hauptsätze (HS) annimmt. Es sind:
 0. HS: Sind 2 Systeme mit einem 3. im Gleichgewicht¹⁷, so sind sie auch untereinander im Gg.
 1. HS: Die Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant.
 2. HS: Thermische Energie ist nicht in beliebigem Masse in andere Energiearten umwandelbar.
 3. HS: Der absolute Nullpunkt der Temperatur ist unerreichbar.
2. Der 1. Hauptsatz der Wärmelehre ist eine Aussage über die Änderung der inneren Energie ΔU , der Arbeit W und der Wärme Q . Es gilt nämlich:

$$\Delta U = Q + W$$

3. Die *Wärmekapazität* beschreibt die Wärmemenge, die es braucht, um die innere Energie U eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit um einen Kelvin zu ändern, wobei man zwischen der spezifischen Wärmekapazität c und der molaren Wärmekapazität C unterscheidet. Sie ist somit wie folgt definiert:

$$c = \frac{1}{m} \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \text{und} \quad C = \frac{1}{n} \frac{\Delta U}{\Delta T},$$

wobei m die Masse und n die Molmenge des Körpers ist.

4. Die *Wärmemenge* oder kurz die Wärme Q , welche von einem Körper mit der spezifischen Wärmekapazität c resp. molaren Wärmekapazität C aufgenommen oder abgegeben werden muss, um seine Temperatur um ΔT zu erhöhen oder erniedrigen, ist:

$$Q = cm\Delta T \quad \text{resp.} \quad Q = Cn\Delta T,$$

wobei für die Arbeit $W = 0$ gilt.

5. Die *latente Wärme* $Q_{f,v}$ ist die Wärmemenge, die gebraucht wird, um die innere Energie eines Körpers der Masse m so zu erhöhen (+) oder erniedrigen (-), dass der seine Phase ändert. Es gilt:

$$Q_f = \pm L_f m \quad \text{und} \quad Q_v = \pm L_v m.$$

L_f ist die spezifische Schmelz- bzw. Erstarrungswärme. L_v ist die spezifische Verdampfungs- bzw. Kondensationswärme. (aus dem Englischen: (f) to fuse und (v) to vaporate)

6. Ein *Phasendiagramm* stellt Zustände und deren zugehörigen Phasen in Abhängigkeit von Zustandsgrößen (z. B. Druck und Temperatur) dar.
7. Die *Volumenarbeit* oder genauer Volumenänderungsarbeit W_{12} ist die an einem geschlossenen Gas mit dem Druck p zu leistende Arbeit, um das Volumen V_1 auf das Volumen V_2 zu komprimieren $V_1 > V_2$ oder durch Expansion $V_1 < V_2$ zu vergrößern.

$$W_{12} = -p\Delta V.$$

8. Mit der Definition der Volumenarbeit lässt sich der 1. HS für Gase wie folgt schreiben. Es gilt:

$$\Delta U = Q - p\Delta V.$$

9. Wir unterscheiden vier Arten von Prozesse:

- bei konstantem Volumen; also *isochor*,
- bei konstantem Druck; also *isobar*,
- bei konstanter Temperatur, also *isotherm* und
- ohne Wärmeaustausch, also *adiabatisch*.

¹⁷Gleichgewicht: Gg

10. Für den *isochoren* Prozess gilt: $Q_V = \Delta U = C_V n \Delta T$.
 Für den *isobaren* Prozess gilt: $Q_p = C_p n \Delta T$, wobei $C_p = C_V + R$ ist.
 Für den *isothermen* Prozess gilt: $Q_T = n R T \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$.
 Für den *adiabatischen* Prozess gilt: $p V^\kappa = \text{konst.}$, wobei $\kappa = C_p / C_V = (f+2)/f$ mit f der Anzahl Freiheitsgrade.
11. Ein *Perpetuum Mobile 1. Art* ist eine Maschine, welche mehr Energie erzeugt, als zu ihrem Betrieb notwendig ist und damit ein Widerspruch zum 1. HS. Daher auch der Zusatz 1. Art.
12. Ein *reversibler Prozess* ist eine thermodynamische Zustandsänderung von Körpern, die jederzeit wieder umgekehrt ablaufen könnte, ohne dass die Körper oder deren Umgebung dabei bleibende Veränderungen erfahren.
13. Die Definition der Entropie aufgrund von Größen wie Wärme und Temperatur ist: Die Änderung der Entropie ΔS durch einen reversiblen Wärmefluss Q_{rev} bei einer absoluten Temperatur T ist

$$dS = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}.$$

14. Die statistische Definition der Entropie nach Boltzmann ist: Die *Entropie S* ist ein Mass für die Unordnung eines Systems und berechnet sich aus der Wahrscheinlichkeit W für das Auftreten eines Ereignisses normiert durch die Boltzmannkonstante k_B , d. h.

$$S = k_B \cdot \ln W.$$

15. Der *2. Hauptsatz der Wärmelehre* besagt, dass in einem abgeschlossenen System die Entropie nicht abnehmen kann, d. h. sie strebt einen Maximalwert an. Es gilt:

$$\Delta S \geq 0.$$

16. Ein *Perpetuum Mobile 2. Art* ist eine Maschine, welche spontan Wärme in mechanische Arbeit umwandelt und damit die Entropie erniedrigt und somit ein Widerspruch zum 2. HS, woher auch die Bezeichnung 2. Art kommt.
17. Unter einem *Kreisprozess* versteht man, ein System, welches verschiedene Zustände durchläuft, aber dann wieder zu seinem Ausgangszustand zurückgeführt kehrt.
18. Der Wirkungsgrad η einer WKM ist definiert als

$$\eta = \frac{|W|}{Q^<},$$

wobei W der gesamten Arbeit und $Q^<$ der gesamten zugeführten Wärmemenge entspricht.

19. Der *Carnot-Wirkungsgrad* η_{\max} ist der Wirkungsgrad des Carnot-Kreisprozesses und stellt gleichzeitig den maximal möglichen Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine (WKM) dar. Es gilt:

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

wobei T_1 die höhere Temperatur und T_2 die niedrigere Temperatur sind.

20. Bei einer Kältemaschine wie dem Kühlschrank, definiert man die *Leistungszahl* c_L wie folgt:

$$c_L = \frac{Q^<}{W} > 1,$$

wobei W die Arbeit und Q die Wärmemenge, die aufzunehmen ist.

Konzeptfragen Kapitel F3

1. Becher A enthält 100 g Wasser mit einer Temperatur von 0°C, Becher B enthält 200 g Wasser mit einer Temperatur von 50°C. Der Inhalt der beiden Becher wird in einem isolierten Behälter vermischt (es findet keine Wärmeübertragung mit dem Becher statt). Welche Endtemperatur hat das Wasser im Behälter, wenn es das thermische Gleichgewicht erreicht?
 - Zwischen 0°C und 25°C
 - 25°C
 - Zwischen 25°C und 50°C
 - 50°C
 - Höher als 50°C

2. Wenn 100 Gramm Eis mit einer Temperatur von 0°C und 100 Gramm Wasser mit einer Temperatur von 0°C in einen Gefrierschrank gelegt werden, der eine Temperatur unter 0°C hat. Wenn man wartet, bis ihre Temperatur der Gefrierschranktemperatur entspricht, welches der beiden Produkte wird dann die grösste Wärmemenge verlieren?
 - Die 100 g Eis.
 - Die 100 g Wasser.
 - Beide verlieren die gleiche Wärmemenge, weil ihre Anfangstemperaturen gleich sind.
 - Es gibt keine Antwort, weil Eis keine Wärme enthält.
 - Es gibt keine Antwort, weil man kein Wasser mit einer Temperatur von 0°C bekommen kann.

3. Jim glaubt, dass er kochendes Wasser verwenden muss, um eine Tasse Tee zu kochen. Er erzählt seinen Freunden, dass man keinen Tee kochen könnte, wenn man auf einem hohen Berg zelten würde, weil das Wasser in grossen Höhen nicht kocht. Welcher Aussage stimmst du am ehesten zu?
 - Joys sagt: "Stimmt nicht! Das Wasser kocht bereits unter 100°C, weil der Druck abnimmt."
 - Tay sagt: "Jim hat Recht, denn Wasser kocht immer bei derselben Temperatur."
 - Lou sagt: "Der Siedepunkt des Wassers sinkt, aber das Wasser selbst hat immer noch 100°C."
 - Mai sagt: "Ich stimme mit Jim überein. Das Wasser erreicht nie seinen Siedepunkt."

4. Ein Schüler führt ein Experiment mit einem idealen Gas durch, das sich in einem Zylinder mit einem Kolben befindet. Das nachstehende p -V-Diagramm zeigt die Druck- und Volumenwerte des Gases während des gesamten Experiments, beginnend am Punkt X, weiter zu den Punkten Y und Z und zurück zum Punkt X. Der Prozess $Z \rightarrow X$ ist isotherm.

Das Diagramm zeigt ein p -V-Diagramm für ein idealen Gas. Die vertikale Achse ist mit p (Druck) beschriftet, die horizontale Achse mit V (Volumen). Der Prozess verläuft über einen geschwungenen Pfad von Punkt X (unten rechts) zu Punkt Y (unten links), dann zu Punkt Z (oben links) und schließlich zurück zu Punkt X. Die Punkte Y und Z liegen auf einer horizontalen Linie.

 - a. Was ist die Gesamtarbeit, die das Gas während des gesamten Zyklus leistet ($X \rightarrow Y \rightarrow Z \rightarrow X$)?
 - Positiv Negativ Null

 - b. Was ist die gesamte Wärmeübertragung für den gesamten Zyklus ($X \rightarrow Y \rightarrow Z \rightarrow X$)?
 - Positiv Negativ Null

 - c. Was ist die Änderung der inneren Energie des Gases während des gesamten Zyklus ($X \rightarrow Y \rightarrow Z \rightarrow X$)?
 - Positiv Negativ Null

 5. Eine zylindrische Pumpe enthält ein Mol eines idealen Gases. Der Kolben sitzt fest, so dass kein Gas entweicht und die Reibung zwischen dem Kolben und den Zylinderwänden vernachlässigbar ist. Der Kolben wird schnell nach innen gedrückt, so dass sich das Gasvolumen sofort verringert.

- a. Wie verändert sich die Temperatur des Gases?
 Erhöhen Verringern Bleibt unverändert
- b. Wie verändert sich die vom System (Gas) geleistete Gesamtarbeit?
 Erhöhen Verringern Bleibt unverändert
- c. Wie verändert sich die in das System (Gas) übertragene Wärme?
 Erhöhen Verringern Bleibt unverändert
- d. Wie verändert sich die innere Energie des Gases?
 Erhöhen Verringern Bleibt unverändert

Aufgaben Kapitel F3

Weitere einfache Aufgaben mit ausführlichen Lösungen findet man unter:

<https://www.dropbox.com/sh/m9vlo6gwqli3nds/AABWhKMXUJG70jsXx7ovB-fDa?dl=0> in den Kapiteln 18, 20 & 21.



1. Beantworten Sie kurz und knapp (inkl. Formel) die folgenden Teilaufgaben:
 - a. Welche Wärmemenge müssen Sie 3 mol Helium zuführen, um es um 10°C zu erwärmen? ($C = 20.9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
 - b. Um 2ℓ Ethanol um 2°C zu erwärmen, braucht es etwa 7.7 kJ. Bestimmen Sie daraus die spezifische Wärmekapazität. ($\varrho_{\text{Ethanol}} = 798 \text{ kg/m}^3$)
 - c. Wie viele Kalorien können Sie einem Deciliter Wasser bei 15°C entziehen, falls es auf 10°C runter gekühlt werden soll?
 - d. Was ist die maximale Wärmemenge, die Sie aus 30°C Wasser $m = 100 \text{ g}$ theoretische herausholen könnten, falls es nicht gefrieren würde?

Lsg: a. $Q \approx 627 \text{ J}$ b. $c \approx 2400 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. c. $Q \approx -0.5 \text{ kcal}$ d. $Q \approx -127 \text{ kJ}$

2. Da der Tee (2 dl) ihnen zu heiss ($\sim 90^\circ\text{C}$) ist, schütten Sie noch Wasser bei etwa 10°C hinein. Wieviel Wasser muss es sein, damit die Endtemperatur etwa 70°C ist?

Lsg: $m_2 = 0.067 \text{ kg}$

3. Ein Hufschmied kühlte sein glühendes Hufeisen, in dem er es in kühles Wasser steckt!

Nehmen Sie an, dass Wasser sei heute besonders kalt, nämlich bei $\vartheta = 0^\circ\text{C}$, davon sind $V_{\text{fl}} = 1 \text{ dl}$ flüssig und $V_{\text{sol}} = 1 \text{ dl}$ gefroren. Das Eisen $c_{\text{Fe}} = 450 \text{ J/(kg K)}$ und $m_{\text{Fe}} = 300 \text{ g}$ werde bei einer Temperatur von rund $\vartheta = 1100^\circ\text{C}$ ins Wasser gehalten. Was passiert mit dem Wasser? Welchen Zustand haben das Wasser und das Eisen im Gleichgewicht? (Dichte von Eis $\varrho_E \approx 0.92 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$)

Lsg: 5.7% verdampfen, Rest bei 100°C .

4. Luft mit einem Volumen von 0.5 m^3 hat die Temperatur 20°C und einen Druck 0.1 MPa . Welche Arbeit wird verrichtet, wenn bei gleichbleibendem Druck die Temperatur auf 150°C erhöht wird?

Lsg: $W \approx -22 \text{ kJ}$

5. Wie lautet der 1. Hauptsatz für ein ideales Gas nach der Vereinfachung durch die folgenden Prozesse:
 a. isochor, b. isobar, c. isotherm und d. adiabatisch.

Lsg: –

6. Die folgende Tabelle zeigt die molare Wärmekapazität C_p und C_V für zwei verschiedene Gase:

| Gase | $C_p \text{ [J/(mol K)]}$ | $C_V \text{ [J/(mol K)]}$ |
|----------------|---------------------------|---------------------------|
| He | 20.8 | 12.5 |
| O ₂ | 29.4 | 21.0 |

Erläutern Sie

- a. den Unterschied der Werte zwischen C_p und C_V für ein Gas und
 b. den Unterschied der Werte zwischen dem einen und dem anderen Gas.

Lsg: –

7. Bestimmen Sie die Wärmemenge, welche einem idealen Gas bei Raumtemperatur entzogen werden kann, um das Volumen isotherm zu vierteln, sofern das Gas aus 3 mol besteht.

Lsg: $Q_T \approx -10 \text{ kJ}$.

8. Eine reale WKM mit dem relativen Wirkungsgrad $\eta_r = 0.6$ entnimmt dem wärmeren Reservoir $Q_1 = 100 \text{ J}$ bei $\vartheta_1 = 127^\circ\text{C}$, verrichtet Arbeit und gibt Wärme bei $\vartheta_2 = 27^\circ\text{C}$ an das Reservoir ab. (Rechnen Sie mit $0^\circ\text{C} \equiv 273 \text{ K}$.)

- a. Berechnen Sie den tatsächlichen Wirkungsgrad η , falls gilt:

$$\eta_r = \frac{\text{tatsächlicher Wirkungsgrad}}{\text{Carnot-Wirkungsgrad}} = \frac{\eta}{\eta_C}.$$

- b. Berechnen Sie die Entropieänderung jedes Reservoirs pro Zyklus. Natürlich mit dem tatsächlichen Wirkungsgrad.

Lsg: a. $\eta = 0.15$ b. $\Delta S_1 = -0.25 \text{ J/K}$, $\Delta S_2 = 0.283 \text{ J/K}$

9. Der Stirling Kreisprozess hat die folgenden Schritte: 1. isotherme Kompression, 2. isochore Erwärmung, 3. isotherme Expansion und 4. isochore Abkühlung.

- a. Zeichnen Sie das pV -Diagramm dazu und schreiben Sie alles wesentliche an.
b. Wie ändert sich ΔU im 2. und 4. Schritt. Bestimmen Sie jeweils ΔU .

Lsg: a. – b. $\Delta U_2 = nC_V(T_{\max} - T_{\min})$, $\Delta U_4 = nC_V(T_{\min} - T_{\max})$

Literaturverzeichnis

- [1] URL: http://de.wikipedia.org/wiki/Mars_Climate_Orbiter, Juni 2012
- [2] URL: http://de.wikipedia.org/wiki/Internationales_Einheitensystem, Juni 2012
- [3] Wikipetzi, IngenieroLoco - Eigenes Werk. Based on File: Relations between new SI units definitions.png, CC BY-SA 4.0,
URL: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=40278935>
- [4] CMS Collaboration, *Combination of results on the rare decays $B_{(s)}^0 \rightarrow \mu^+ \mu^-$ from the CMS and LHCb experiments*, CMS-PAS-BPH-13-007
- [5] Aoyama, Tatsumi and Hayakawa, Masashi and Kinoshita, Toichiro and Nio, Makiko, *Tenth-Order QED Contribution to the Electron g-2 and an Improved Value of the Fine Structure Constant*, Phys. Rev. Lett. Vol. 109, 2012, 10.1103/PhysRevLett.109.111807
- [6] URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Steradian>, Juni 2012
- [7] Aristoteles,
- [8] Galileo Galilei, *De motu*, 1590
- [9] DMK/DPK, *Formeln und Tafeln*, Orell Füssli, 7. Auflage, 1997
- [10] F. A. Brockhaus, *Der grosse Brockhaus*, 16. Auflage, 1955
- [11] URL: <http://www.quartets.de/acad/firstlaw.html>, September 2013
- [12] URL: <http://www.educ.ethz.ch/unt/um/phy/me/kreis/index>
- [13] Lewis C. Epstein, *Denksport Physik*, dtv, 9. Auflage, 2011
- [14] Harry Nussbaumer, *Astronomie*, 7. Auflage, 1999, vdf Hochschulverlag AG
- [15] URL: <http://lexikon.astronomie.info/mars/beobachtung2012/>, April 2013
- [16] Matthias Bartelmann, *Das Standardmodell der Kosmologie, Teil 1 und Teil 2 in Sterne und Weltraum*, Ausgabe: August 2007
- [17] Roman Sexl et al. *Einführung in die Physik - Band 1 & 2*, 3. korrigierte Auflage 2009, Sauerländer Verlag AG
- [18] Paul A. Tipler, *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford, 2. Auflage, 1994
- [19] URL: <https://www.etsy.com/ch/listing/1230366346/precision-made-scientific-mechanical>
- [20] Hans Kammer, Irma Mgelandze, *Physik für Mittelschulen*, 1. Auflage 2010, hep Verlag AG
- [21] URL: <https://www.auto-motor-und-sport.de/news/aerodynamik-report-spritsparmodelle-aus-dem-windkanal>
- [22] Wikipedia, URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Fluid>, August 2013
- [23] Basiswissen Schule Physik, Duden Paetec, Berlin 2010
- [24] URL: <http://www.schulserver.hessen.de/>, Oktober 2013
- [25] URL: <http://www.leifiphysik.de>, September 2013
- [26] URL: <http://photos.zoochat.com>, September 2013

- [27] URL: <http://www.lab-laborfachhandel.de>, Oktober 2013
- [28] Bissig Michael, *Schwimmwelt, Schwimmen lernen - Schwimmtechnik optimieren*, Schulverlag, Bern,
- [29] URL: https://elearning.physik.uni-frankfurt.de/data/FB13-PhysikOnline/lm_data/lm_282/auto/kap09/cd259.htm, März 2014
- [30] URL: <https://www.vibos.de/veranstaltung/physik-teil-3-von-4-schwingungen-und-wellen>, März 2024
- [31] URL: <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/707>
- [32] E.F.F. Chladni, *Die Akustik*, Taschenbuch Auflage 2012, Nabu Press
- [33] URL: <http://ephex.phys.ethz.ch>, Februar 2015
- [34] URL: <http://aufzurwahrheit.com/physik/quantenmechanik-5461.html>, März 2015
- [35] M. Cagnet, M. Françon, J.C. Thierr, *Atlas opitscher Erscheinungen*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1962
- [36] Bruno Cappeli et al. *Physik anwenden und verstehen*, Orell Füssli Verlag AG, 2004
- [37] Richard P. Feynman, *QED - Die seltsame Theorie des Lichts und der Materie*, Piper, 3. Auflage, 2018
- [38] Keith Johnson, *Physics for You: Revised National Curriculum Edition of GCSE*, Nelson Thornes, 2001
- [39] URL: <https://tu-dresden.de/mn/physik/ressourcen/dateien/studium/lehrveranstaltungen/praktika/pdf/TA.pdf?lang=en>, Juli 2018
- [40] Wolfgang Demtröder, *Experimentalphysik 1 - Mechanik und Wärme*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2. Auflage, 1998
- [41] Unbekannt, *Engraving of Joule's apparatus for measuring the mechanical equivalent of heat*, Harper's New Monthly Magazine, No. 231, August, 1869
- [42] URL: <http://www.tf.uni-kiel.de>, März 2014
- [43] URL: [http://de.wikipedia.org/wiki/Entropie_\(Thermodynamik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Entropie_(Thermodynamik)), März 2014
- [44] URL: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:20070616_Dampfmaschine.jpg, März 2014
- [45] URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Bcoulomb.png>, März 2014
- [46] URL: <http://www.bader-frankfurt.de/widerstandscode.htm>, August 2014
- [47] Carl D. Anderson, *The Positive Electron*. Physical Review 43 (6): 491–494
- [48] URL: <http://pgd5.physik.hu-berlin.de/elektrostatik/ele12.htm>, Oktober 2014
- [49] URL: <http://www.aip.org/history/lawrence/radlab.htm>, Oktober 2014
- [50] URL: http://www.solstice.de/grundl_d_tph/exp_besch/exp_besch_04.html, Oktober 2014
- [51] URL: <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/6639>, Oktober 2017
- [52] URL: <https://de.serlo.org/52586/elektromagnetische-wellen>, Oktober 2017
- [53] URL: https://de.wikipedia.org/wiki/Elektromagnetisches_Spektrum, August 2022
- [54] URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Zahnradmethode>, September 2022
- [55] URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Double-Rainbow.jpg>, November 2023
- [56] URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Regenbogen>, April 2024
- [57] Proton-Proton Kollision, CERN, Lucas Taylor
- [58] Ze'ev Rosenkranz, *Albert Einstein – Derrière l'image*, Verlag Neue Zürcher Zeitung, 2005.
- [59] Albert Einstein, *Zur Elektrodynamik bewegter Körper*, Annalen der Physik 17 (10): 891–921.
- [60] Albert Einstein, *Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie*, Springer-Verlag, 23. Auflage, 1988

- [61] Wikipedia, https://de.wikipedia.org/wiki/Relativitat_der_Gleichzeitigkeit, August 2018
- [62] URL: <http://static.a-z.ch>, März 2015
- [63] Max Planck, *Vom Relativen zum Absoluten*, Naturwissenschaften Band 13, 1925
- [64] A. H. Compton, *The Spectrum of Scattered X-Rays*, Physical Review 22 (5 1923), S. 409–413
- [65] URL: <http://www.peter-glowatzki.de>, Mai 2015
- [66] James Franck, *Transformation of Kinetic Energy of Free Electrons into Excitation Energy of Atoms by Impacts*, Nobel Lectures, Physics 1922-1941
- [67] URL: <http://www.leifiphysik.de/themenbereiche/quantenobjekt-elektron/versuche>, Mai 2015
- [68] David Prutchi, Shanni Prutchi, *Exploring Quantum Physics through Hands-on Projects*, Wiley, 1 edition (February 7, 2012)
- [69] URL: <http://w3.ppp1.gov/>, September 2015
- [70] O. Höfling, Physik. Band II Teil 1, Mechanik, Wärme. 15. Auflage. Ferd. Dummfers Verlag, Bonn 1994
- [71] Kovalente Atomradien auf Basis der Cambridge Structural Database
URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Cambridge_Structural_Database, April 2018
- [72] G. Audi und A.H. Wapstra, Nuclear Physics A595, 409 (1995)
- [73] URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Gammastrahlung>, April 2018
- [74] URL: <http://www.wn.de/Muenster/2012/07/Das-Wunder-von...>, Juni 2012
- [75] L. Susskind und G. Hrabovsky, *The Theoretical Minimum - What you need to know to start doing physics*, Basic Books, 2014