




# Thermodynamik Zusammenfassung 2009

Patrick Steinmüller

<28wl.snake707@googlemail.com>

25. Oktober 2009

Dieses Script stellt eine inhaltliche Ergänzung meines Vortrages, welchen ich im Rahmen des Orpheus Seminars in Kaiserslautern (2009) hielt, dar und umfasst alle im Vortrag angesprochenen Themengebiete. Es steht unter der Lizenz der Creative Commons.  -  -  v3.0.

## Inhaltsverzeichnis

1	Feste und flüssige Körper unter Einfluss von Temperaturänderung	2
2	Wärmeleitung und Strahlung	3
2.1	Wärmeleitung . . . . .	3
2.2	Wärmestrahlung . . . . .	5
3	Phänomenologie der idealen Gase	7
3.1	makroskopische Zustandsgrößen . . . . .	7
3.2	Zustandsänderungen . . . . .	8
3.2.1	Zustände und elementare Zustandsänderungen . . . . .	8
3.2.2	Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	9
4	Prozesse und Kreisprozesse	11
4.1	Isobarer Prozess, $p = \text{const.}$ . . . . .	11
4.2	Isochorer Prozess, $V = \text{const.}$ . . . . .	12
4.3	Isothermer Prozess, $T = \text{const.}$ . . . . .	12
4.4	Adiabatischer Prozess, $\delta Q = 0$ . . . . .	12
4.5	Polytrophe Prozesse, $pV^\beta = \text{const.}$ . . . . .	13
4.6	Allgemeiner Kreisprozess und Thermodynamischer Wirkungsgrad . .	13

4.7	Carnot-Prozess und Carnot Wirkungsgrad . . . . .	14
4.8	Stirling Motor und Stirling Prozess . . . . .	15
5	kinetische Gastheorie . . . . .	17
5.1	Anspruch und Axiome . . . . .	17
5.2	statistische Begründung von Druck, Energie und Temperatur . . . . .	18
5.3	Freiheitsgrade . . . . .	19
5.4	Maxwell-Boltzmann-Verteilung . . . . .	21
6	Reversibilität und Irreversibilität . . . . .	22
6.1	Reversibilität auf makroskopischer Skala . . . . .	22
6.2	Wärmekraft- und Kältemaschinen . . . . .	23
6.3	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	24
6.4	Berechnung von Wärmen . . . . .	25
A	Aufgabenkompendium . . . . .	25
B	Danksagung . . . . .	26

## 1 Feste und flüssige Körper unter Einfluss von Temperaturänderung

Um das thermische Verhalten fester und flüssiger Körper zu verstehen, betrachte man einen Körper zu einer bestimmten Anfangstemperatur  $T_0$ . Durch einen Prozess erwärme sich dieser um  $dT$ . Das Ergebnis ist eine Längen-, Flächen- und Volumenänderung. Nun betrachten wir die Längenänderung. Angenommen der Körper ist eindimensional und hat die Ausgangslänge  $l_0$ , dann lässt sich folgender Zusammenhang zeigen:  $\delta l \propto l_0 \delta T$ . Weshalb sich ein Längenänderungsgesetz aufstellen lässt:  $l' \approx l_0(1 + \alpha \Delta T)$ . Dieses Gesetz ist vorerst rein empirischer Natur. Die Bestimmung der Proportionalitätskonstanten  $\alpha$ , wird sich als abhängig von der Ausgangstemperatur erweisen. Denn erwärmt sich ein Körper in zwei Schritten jeweils um  $\Delta T$ , so würde sich im ersten Schritt eine Längenänderung  $\Delta L_1 = \alpha L_0 \Delta T$  ergeben und im zweiten Schritt:  $\Delta L_2 = \alpha(L_0 + \Delta L_1) \Delta T$ , woraus folgt:  $\Delta L_{ges} = \alpha L_0 \Delta T + \alpha L_0 \Delta T + \alpha^2 L_0 \Delta T^2 = 2\alpha L_0 \Delta T + \alpha^2 L_0 \Delta T^2$ . Eine einmalige Erwärmung um  $2\Delta T$  würde also  $\Delta L_{ges} = 2\alpha L_0 \Delta T$  bringen, was ein klarer Widerspruch ist. Das heißt  $\alpha$  muss von der Ausgangstemperatur abhängen. Am besten wäre also die Kenntnis der Funktion  $\alpha(T_0)$ . Diese lässt sich aufstellen, wenn ein bestimmtes  $\alpha$  zu einer be-

stimmten Ausgangstemperatur bekannt ist. Das heißt, wenn die Gesamtänderung der Temperatur gleich ist, so soll auch die Längenänderung gleich sein:

$$\begin{aligned}
 L_0\alpha(T_0)(\Delta T_1 + \Delta T_2) &= L_0\alpha(T_0)\Delta T_1 + (L_0 + L_0\alpha(T_0)\Delta T_1)\alpha(T_0 + \Delta T_1)\Delta T_2 \\
 \alpha(T_0) &= (1 + \alpha(T_0)\Delta T_1)\alpha(T_0 + \Delta T_1) \\
 \alpha(T_0 + \Delta T) = \alpha(T_1) &= \frac{\alpha(T_0)}{1 + \alpha(T_0)(T_1 - T_0)} \tag{1}
 \end{aligned}$$

Analoges gilt für Flächen- und Volumenausdehnungskoeffizienten. Erscheint es nicht seltsam, dass Längen-, Flächen-, und Volumenausdehnungskoeffizienten recht getrennt voneinander betrachtet werden, obwohl sie ähnlichen Gesetzen gehorchen und zu den selben Körpern gehören? Als nächstes interessiert uns also ein Zusammenhang zwischen diesen drei stoffspezifischen Größen. In kartesischen Koordinaten können Körper als zusammengesetzt aus kleinen Quadern gedacht werden. Es soll nun sein:

$$\begin{aligned}
 F_0(\beta + 1)\delta T &= a_0 b_0 (1 + \alpha)^2 \delta T \\
 V_0(\gamma + 1)\delta T &= a_0 b_0 c_0 (1 + \alpha)^3 \delta T \\
 \Rightarrow \beta &\approx 2\alpha \quad \Rightarrow \gamma \approx 3\alpha \tag{2}
 \end{aligned}$$

Letzte Gleichung folgt aus der Bernoullischen Näherung (Bernoullische Ungleichung), da wir  $\alpha$  mit recht als  $\ll 1$  betrachten können.

Bei Flüssigkeiten gibt es auch Volumenausdehnungskoeffizienten die sich auch nach Gleichung 1 verhalten. Allerdings sind dort Längen-, und Flächenausdehnungskoeffizienten nicht sinnvoll zu definieren. Für Gase gibt es eine ganze Theorie über das Temperaturverhalten, die wir im folgenden besprechen wollen.

## 2 Wärmeleitung und Strahlung

### 2.1 Wärmeleitung

Die Wärmeänderung eines Körpers, die er durch eine Temperaturänderung erfährt, ist  $\delta Q = mc\delta T$ . Da ein Körper im klassischen Sinne beim absoluten Temperaturnullpunkt(siehe unten) keinen Wärmeinhalt hat, ist der gesamte Wärmeinhalt  $Q = mcT$ . Diese Gleichung gilt allerdings nur für völlig homogene Körper. Für ein Volumenelement  $d^3\tau$  ist der totale Wärmeinhalt:  $dQ = \rho(\mathbf{r})c(\mathbf{r})Td^3\tau$ . Wie verhält sich nun die Sache mit der Wärmeleitung?

Es lässt sich empirisch zeigen, dass zwei thermodynamische Systeme<sup>1</sup>, die miteinander Energie austauschen können, genau dann Energie austauschen, wenn ihre Temperaturen unterschiedlich sind. Wir können uns einen festen Körper zusammengesetzt aus vielen kleinen solchen Einzelsystemen vorstellen und damit das Skalarfeld  $T(\mathbf{r})$  definieren. Hierbei ändert sich der totale Wärmehalt der Teilkörper mit einer Rate von:  $P = -\frac{d}{dt}Q$ , welche also proportional zur zeitlichen Änderung der Temperatur ist. Uns interessiert vor allem, wie diese Leistung von Stoffkonstanten und der Geometrie der Körper abhängt. Dazu wird die Intensität definiert mit  $P = \iint_{\mathcal{O}} \mathbf{j}(\mathbf{r}') \cdot d\mathbf{A}'$ . Anschaulich heißt, das: Die Leistung die eine Kugel durch ihre Oberfläche abgibt ist, deren Intensität multipliziert mit der Oberfläche. In der vorherigen Gleichung ist die Intensität eine vektorielle Größe. Wir können uns anschaulich die Oberfläche eines Körpers in viele kleine Flächenelemente unterteilt denken. Die durch Flächen ausgezeichnete Richtung ist die senkrecht zu ihrer Oberfläche, sodass wir einen Normalenvektor einführen können, der den Betrag der Fläche hat und senkrecht auf dieser steht. Die durch ein System insgesamt abgegebene Leistung ergibt sich nun aus Summation aller Skalarprodukte aus Intensitäten, welche durch das jeweilige Flächenelement strömen mit dem Normalenvektor über die gesamte geschlossene Oberfläche.

Betrachten wir des weiteren noch ein Volumenelement. Dieses sei quaderförmig mit  $dx, dy$  und  $dz$  als Seitenlängen, die parallel zu den gleichnamigen Koordinatenachsen seien. Entlang der  $z$ -Achse findet sich nun ein Temperaturunterschied. Die Leistung, die durch die Fläche  $dy, dx$  geht, ist:  $dP = j dx dy$ . Es lässt sich empirisch feststellen, dass die Intensität proportional zum Temperaturunterschied je Längeneinheit ist:  $\mathbf{j} \cdot \mathbf{e}_z = \lambda \lim_{dz \rightarrow 0} \frac{T(z+dz) - T(z)}{dz} = \lambda \frac{\partial T(z)}{\partial z}$ . Somit ergibt sich für die Leistung:  $P = \lambda \frac{\partial T}{\partial z} dx dy$ . Für homogene Körper auf makroskopischer Ebene ergibt sich nach dem Integrieren:

$$P = \lambda A \frac{T_2 - T_1}{l} \quad P = \lambda A \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3)$$

Allgemeiner (mit  $\lambda(\mathbf{r}) = \text{const}$ ):

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \lambda \nabla T(\mathbf{r}) \quad (4)$$

<sup>2</sup> Es gilt:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -\lambda(\mathbf{r}, t) \nabla T(\mathbf{r}, t)$$

<sup>1</sup>Ein th. System ist ein Raumbereich in dem sich Prozesse abspielen können. Sein Zustand wird über makroskopische Parameter bestimmt (s.u.). Ein System ist offen, wenn es Masse- und Energieaustausch zulässt, geschlossen wenn es nur Energieaustausch zulässt und abgeschlossen, wenn es weder Masse- und Energieaustausch zulässt.

<sup>2</sup>Folgende Darlegungen sind nur für interessierte und spielten im Vortrag keine Rolle.

Desweiteren ergibt sich aus der Definition der Leistung folgendes:

$$P(V, t) = \oint_{\partial V} \mathbf{j}(\mathbf{r}', t) \cdot d\mathbf{A}(\mathbf{r}')$$

Die Gleichung mit  $\frac{1}{V}$  erweitert und für  $\lim_{V \rightarrow 0}$  ergibt:

$$\lim_{V \rightarrow 0} \frac{P(V, t)}{V} = -\nabla \cdot \lambda(\mathbf{r}, t) \nabla T(\mathbf{r}, t)$$

Nun gilt, dass  $P(V, t) = -\dot{Q}(V, t) = -\iiint_V \left( \frac{\partial}{\partial t} (\rho(\mathbf{r}, t)c(\mathbf{r}, t)T(\mathbf{r}, t)) - \eta(\mathbf{r}, t) \right) dV$ ,  
woraus folgt:

$$\begin{aligned} \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\left( \frac{\partial}{\partial t} (\rho(\mathbf{r}, t)c(\mathbf{r}, t)T(\mathbf{r}, t)) - \eta(\mathbf{r}, t) \right) V}{V} &= \nabla \cdot \lambda(\mathbf{r}, t) \nabla T(\mathbf{r}, t) \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho(\mathbf{r}, t)c(\mathbf{r}, t)T(\mathbf{r}, t)) &= \nabla \cdot \lambda(\mathbf{r}, t) \nabla T(\mathbf{r}, t) + \eta(\mathbf{r}, t) \quad (5) \end{aligned}$$

Für zeitlich und räumlich konstante  $\lambda, \rho$  und  $c$  ergibt sich die Wärmeleitungsgleichung, welche im Regelfall Anwendung findet:

$$\dot{T}(\mathbf{r}, t) = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T(\mathbf{r}, t) + \frac{\eta(\mathbf{r}, t)}{\rho c}$$

Fehlen chemische Reaktionen, Ströme oder Radioaktivität ( $\eta = 0$ ), dann vereinfacht sich die Wärmeleitungsgleichung zur Poissongleichung:

$$\dot{T}(\mathbf{r}, t) = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T(\mathbf{r}, t)$$

Für stationäre Temperaturverteilungen ergibt sich die Laplace Gleichung (welche am einfachsten zu behandeln ist):

$$0 = \Delta T(\mathbf{r}, t)$$

## 2.2 Wärmestrahlung

Dieses Gebiet kann nur qualitativ und quantitativ ohne Herleitungen und Beweise behandelt werden. Anfang des 19. Jahrhunderts hat Plank sein berühmtes Strahlungsgesetz aufgestellt, mit dem erstmals die beobachteten Abstrahlungsspektren von Körpern erklärt werden konnten. Dabei benutzte er die zur damaligen Zeit revolutionäre Quantenhypothese. Das Plancksche Strahlungsgesetz lautet (spektrale Strahlungsdichte):

$$\rho(f, T) df = \frac{8\pi h f^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{hf}{kT}\right) - 1} df \quad (6)$$

Die gesamte abgestrahlte Leistung, die ein schwarzer Körper je Quadratmeter seiner Oberfläche abgibt:

$$\begin{aligned}
 j &= \frac{\Delta s}{\Delta t} \left[ \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta \right] \int_0^{\infty} \rho(f, T) df \\
 j &= \frac{c}{4} \int_0^{\infty} \rho(f, T) df \\
 j &= \underbrace{\frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3}}_{=: \sigma} T^4 \Rightarrow P = \sigma A T^4 \quad (7)
 \end{aligned}$$

Dies ist das Stefan-Boltzmann-Gesetz mit der Stefan-Boltzmann Konstante  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{K^4 m^2}$ . Mit dem Begriff schwarzer Körper werden diejenigen Körper bezeichnet, die jede elektromagnetische Strahlung absorbieren und diese dann auch wieder entsenden. Das heißt ein freier schwarzer Körper befindet sich in einem Strahlungsgleichgewicht mit seiner Umgebung:

$$P_{\text{erreicht}} = \sigma A T^4$$

Hierbei ist zu sagen, dass man oft annimmt, dass ein Körper seine Strahlung gleichmäßig über die Oberfläche verteilt abgibt. Dabei geht man aber schon von einer gleichmäßigen Form des Körperes aus. Bei kugelförmigen Körpern ist dies natürlich sofort gegeben. Bei unregelmäßigen Oberflächen, z.B. bei tiefen Einkerbungen, strahlen sich Oberflächenanteile gegenseitig an und verändern dadurch Ihre Temperatur.

Eine Beispielrechnung zur Anwendung des  $T^4$  Gesetzes möchte ich geben. Die Strahlung, die uns von der Sonne je Quadratmeter erreicht, wird mit der Solarkonstante  $S$  bezeichnet. Nach dem Energieerhaltungssatz und dem Gausschen Hüllensatz, ist erstens die Leistung die von der Sonne isotrop abgestrahlt wird und die durch die Kugeloberfläche  $4\pi r^2$  geht immer gleich und zweitens, gilt für die Intensität, dass diese isotrop auf der ganzen Oberfläche verteilt ist. Somit wird die Solarkonstante definiert:

$$S = \frac{P}{4\pi r_{SE}^2}$$

wobei  $r_{SE}$  der mittlere Abstand Erde Sonne ist. Mithilfe des Sonnenradius lässt sich nun die Oberflächentemperatur bestimmen:

$$4\pi r_{SE} S = \sigma 4\pi r_s^2 T_s^4 \Rightarrow T_s = \sqrt[4]{\frac{Sr_{SE}^2}{\sigma r_s^2}}$$

Da ein Schwarzer Körper über seine Oberfläche alle Strahlung emittiert und absorbiert, kann er Strahlung also auch nur über seine Oberfläche aufnehmen<sup>3</sup>. Das

<sup>3</sup>Das klingt trivial, wird aber von vielen bei manchen Aufgaben vergessen!

heißt ein im Weltall befindlicher schwarzer Körper nimmt von der Hintergrundstrahlung auch nur das auf was durch seine Oberfläche emittiert werden könnte, hätte er die Temperatur des interstellaren Raumes:  $P_{\text{auf}} = \sigma A T_{\text{Hintergrund}}^4$ . In einem System in dem eine Kugel konzentrisch im inneren einer größeren Kugel ist, wobei die Größere Kugel die Leistung  $P_A = \sigma 4\pi R^2 T_R^4$  aussendet, nimmt die kleinere Kugel lediglich  $P_E = \sigma 4\pi r^2 T_r^4$  auf.

### 3 Phänomenologie der idealen Gase

#### 3.1 makroskopische Zustandsgrößen

Bei der Untersuchung von Gasen treten vor allem drei Zustandsgrößen auf, die deren Verhalten auf makroskopischer Ebene stark beeinflussen, gar bestimmen. Das ist das Volumen  $V$ , der statische Druck  $p$  und die Temperatur  $T$ . Hierbei ist die makroskopische Definition von Druck und Temperatur (die Definition des Volumens ist die mathematische  $V = \iiint_G d^3\tau$ , wobei  $G$  von den Gefäßwänden begrenzt sei) sehr vage und wenig aussagekräftig. Die Bedeutung von Druck und Temperatur konnte erst im Nachhinein, bei der Entwicklung der kinetischen Gastheorie verstanden und weiter erklärt werden. Der statische Druck gibt an, welche Kraft das Gas auf einen bestimmten Bereich der Gefäßwand ausübt. Hierbei muss der statische Druck auf große Skalen nicht überall im Gas gleich sein. Wir beschränken uns hier allerdings auf kleine Gasgefäße, bei denen  $p(\mathbf{r}) = \text{const.}$  gilt. Die Temperatur, gibt an wie heiß oder wie kalt ein Körper ist. Der Wert der Temperatur wurde an verschiedenen Skalen geeicht, bis Lord Kelvin eine geeignete Skala und den absoluten Temperaturnullpunkt fand. Bei der empirischen Untersuchung der Gase stellt man über einen großen Temperaturbereich folgende Zusammenhänge fest:  $p \propto T$ , wenn  $V = \text{const.}$  und  $V \propto T$ , wenn  $p = \text{const.}$  und  $p \propto V^{-1}$ , wenn  $T = \text{const.}$ . Hierbei stellte Kelvin fest, dass bei  $\vartheta = -273,15^\circ\text{C}$  sowohl  $p$ , als auch  $V$  beinahe Null werden. (Dies hat er bei der rückwertigen Verlängerung seiner Graphen festgestellt, damals hat er in einer anderen Skala gearbeitet, was dazu geführt hatte, dass er nur auf lineare Zusammenhänge kam.) Dies führte die Kelvin Skala und den Absoluten Nullpunkt ein, dient aber auch als Definition der idealen Gase:

**3.1 Definition.** Ein Gas ist genau dann ideal, wenn es kein Eigenvolumen und kein Eigendruck besitzt, das heißt, wenn sowohl Druck als auch Volumen beim absoluten Temperaturnullpunkt verschwinden.

## 3.2 Zustandsänderungen

### 3.2.1 Zustände und elementare Zustandsänderungen

Wir haben schon zwei Arten von Zustandsänderungen kennengelernt. Einmal eine Temperaturerhöhung bei konstanten Volumen, einer isochoren Zustandsänderung und einmal eine Temperaturänderung bei konstantem Druck, einer isobaren Zustandsänderung. Für eine isochore Zustandsänderung wurde  $\frac{p}{T} = \text{const.}$  gefunden. Für eine isobare Zustandsänderung  $\frac{V}{T} = \text{const.}$  Für konstante Temperatur ergibt sich durch langsames komprimieren, dass  $pV = \text{const.}$  gilt. Letztere Zustandsänderung heißt isotherm. Zustandsänderungen lassen sich sehr bequem durch ein p-V-Diagramm<sup>4</sup> erfassen.

Zwei Dinge sind nun zu klären. Ertens, ist der Zustand mit der Angabe des Tripels  $(p, V, T)$  vollständig makroskopisch bestimmt? Zweitens, ist es möglich beliebig von einem Punkt  $(p_0, V_0)$  zu einem Punkt  $(p_1, V_1)$  zu gelangen, und wenn ja, welche Bedingungen gelten dann für  $T_1$  und  $T_0$ ? Dies Fragen beantworten wir am besten in umgekehrter Reihenfolge. Wir können jederzeit vom Zustand  $(p_0, V_0, T_0)$  in einen Zustand  $(p_1, V_0, T')$  wechseln, indem wir einen isochoren Prozess durchführen. Für diesen galt:  $\frac{p}{T} = \text{const} = \frac{p_0}{T_0} = \frac{p_1}{T'}$ . Dies ist möglich. Von dort aus ist es nun auch möglich in den Zustand  $(p_1, V_1, T_1)$  zu wechseln, in dem ein isobarer Prozess durchgeführt wird. Für diesen gilt  $\frac{V_0}{T'} = \frac{V_1}{T_1}$ . Nach unserem Kenntnisstand ist dies möglich. Dabei hätten diese Prozessschritte auch in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen werden können. Aus der letzten Gleichung folgt  $T_1 = \frac{V_1 T'}{V_0}$ , für  $T'$  setzen wir die isobare Gleichung ein:  $T_1 = \frac{V_1 p_1 T_0}{p_0 V_0}$ . Umgeschrieben ergibt das.

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_n V_n}{T_n} = \text{const.} \quad (8)$$

Offenbar können wir ganz viele Zwischenstationen an Zuständen  $(p_i, V_i, T_i)$  einbauen und erreichen doch unseren gewünschten Endzustand. Hierbei ist zu beachten, dass wir den Prozess aus ganz vielen isochoren und isobaren Einzelprozessen zusammensetzen. Für  $n \rightarrow \infty$ , wird unser Prozess immer besser angenähert und das Gas kann über beliebige Kurven von einem Zustand zu einem anderen gelangen<sup>5</sup>. Diese Erläuterungen gelten allerdings nur für ideale Gase. Für reale Gase sieht das anders aus, da sie sowohl Eigenvolumen, als auch Eigendruck besitzen. Wir können aber reale Gase über große Temperaturbereiche als ideale Gase nähern. Dann macht es sogar keinen Unterschied welche Sorte Gas behandelt wird, denn  $\frac{pV}{T} = \text{const.}$  für alle idealen Gase und somit auch für alle genäherten reellen

<sup>4</sup>Oftmals, korrekterweise als V-p-Diagramm bezeichnet. V ist die Abszisse und p die Ordinate.

<sup>5</sup>Anmerkung des Autors: Cool nicht wahr?



Gase. Da wir mit der „Allgemeinen Zustandsgleichung“, wie Gleichung 8 auch genannt wird, aus Kenntnis zweier Größen die Dritte des Zustandstripels berechnen können, ist ein Gas im wesentlichen erstmals charakterisiert. Deshalb können wir auch sagen, dass das Tripel  $(p, V, T)$  unseren Zustand wiedergibt. In einem Gas in dem die Größen  $p$  und  $T$  festgelegt sind, gilt ja  $m \propto V$ . Die Dichte bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist aber immer noch stoffspezifisch und somit ist es die Masse, wenn das Tripel  $(p, V, T)$  festgelegt ist. Da aber  $\text{const.} \propto V$  gilt, führen wir die Größe der Stoffmenge  $n$  ein in dem wir sagen:  $\frac{T}{p} nR = V$  mit der Proportionalitätskonstanten  $\frac{T}{p}$ . Da aber in einer geschlossenen Gasmenge<sup>6</sup> für  $\frac{pV}{T}$  immer derselbe Wert herauskommt, gilt  $\frac{pV}{T} = nR$ . Im Moment kann man den Faktor  $R$  noch beliebig wählen. Mit einer anderen Definition der Stoffmenge, die wir erst unter statistischen Gesichtspunkten kennenlernen werden, lässt sich  $R$  experimentell bestimmen. Die Einheit der Stoffmenge, sei bis auf weiteres 1 mol. Sie gibt also die Menge eines Gases an und ist nicht stoffspezifisch, weshalb die konstante  $R$  als universelle Gaskonstante gesehen wird und die Zustandsgleichung

$$pV = nRT, R = 8,314472 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \quad (9)$$

gilt.

### 3.2.2 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Aus der klassischen Mechanik her ist die Arbeit die an einem Massepunkt verrichtet wird:  $W = \int_{P_1}^{P_2} \mathbf{F}(s) \cdot ds$ . Wir können das für ein Flächenelement  $dA$  formulieren. Es gelte dann  $d\mathbf{F} = p dA$  und  $d^2W = p dA \cdot ds$ . Nur wenn sich das Gas in Richtung der Oberflächennormalen ausdehnt, wird Arbeit verrichtet. Wir erhalten also:  $dW = \oint_{\partial V} p \mathbf{A} \cdot ds$ . Es lässt sich zeigen, dass eine Verschiebung parallel zum Normalenvektor nicht in einer Volumenänderung resultiert, weshalb geschrieben werden kann:  $dW = p A ds = p dV$ . Somit ergibt sich:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Hier muss noch dazu gesagt werden, dass sogenannte quasistationäre Zustände betrachtet werden, das heißt die Ausdehnung findet so langsam statt, dass der Druck und die Temperatur überall im Gasvolumen dieselben sind und die Veränderung der Schwerpunktschwindigkeit der Gasmenge in den meisten Fällen vernachlässigbar klein ist. Im Wesentlichen sollen Schallwellen bei nachfolgenden Betrachtungen

<sup>6</sup>Kein Austausch von Masse mit der Umgebung.

gen keine Rolle spielen und alle Teile der Gasmenge befinden sich untereinander im thermischen Gleichgewicht. Das heißt ein Gas verringert seinen Energieinhalt, wenn es expandiert. Somit muss noch aus Sicht des Gases ein Minus eingeführt werden:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (10)$$

Wenn wir das Volumen eines Gases konstant halten, und es erwärmen, so expandiert es nicht und verrichtet somit keine Arbeit. Das heißt, wir können den totalen Wärmeinhalt eines Gases, ähnlich dem eines Festkörpers mit  $Q = \rho V c_V T$  definieren. Da bei einem isochoren Prozess das Volumen nicht geändert wird, bleibt die Dichte konstant. So gilt mit  $V = n R \frac{T}{p}$ , da  $\frac{p}{T}$  für isochore Prozesse ebenfalls konstant ist:  $Q = \rho R \frac{T}{p} c_V n T$ . Wobei  $C_V$  die auf molare Größen bezogene spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist. Wir können also die gesamte Energie die ein Gas enthält, die innere Energie, als diese Wärme  $Q$  auffassen. Das heißt  $U = n C_V T = \frac{C_V}{R} n R T$

Da eine Änderung der inneren Energie immer zu einer Temperaturänderung führen muss, aber auch Arbeit verrichtet werden kann, diese beiden Teilschritte aber relativ unabhängig voneinander stattfinden können (beispielsweise ist es möglich Arbeit zu verrichten ohne Wärmeaustausch zu haben, oder eben die isochore Prozessführung), besteht eine Änderung der inneren Energie im wesentlichen aus zwei Bestandteilen: Einer Änderung des Wärmeinhalts, über Wärmeaustausch, und das Verrichten von Arbeit:

$$\delta U = \delta W + \delta Q \quad (11)$$

Gleichung 11 heißt auch Erster Hauptsatz der Thermodynamik<sup>7</sup>.

Es ist auch möglich die Änderung des Wärmeinhaltes bei einem isobaren Prozess anzugeben. Hier ist es aber so, dass durch eine Änderung der Wärme, vom Gas Arbeit verrichtet wird und sich somit wesentlich mehr Energie aufgebracht werden muss um die gleiche Temperaturänderung zu erreichen:  $\delta Q = n C_p \delta T$  mit  $C_p > C_V$  (Es ist auch hier wieder möglich von den auf die Masse bezogenen Wärmekapazitäten  $c_p$  auf molare Größen überzugehen, zum Beispiel, die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck  $C_p$ .). Folgende Betrachtung des ersten Hauptsatzes an einem

---

<sup>7</sup>Die Details über vollständige und nichtvollständige Differentiale und Wegunabhängigkeiten, werden an dieser Stelle verschwiegen. Mehr Informationen enthält die Literatur, die im Anhang aufgeführt wurde.[1]

isobaren Prozess möge das erhellen:

$$\begin{aligned}\delta Q &= nC_V dT = -p dV + nC_p dT = W + Q \\ nC_V dT &= -nRT \frac{dV}{V} + nC_p dT \\ (C_p - C_V) \frac{dT}{T} &= R \frac{dV}{V}\end{aligned}$$

Nun integrieren wir von  $(p, V_0, T_0)$  bis  $(p, V_1, T_1)$  und denken daran, dass es sich um einen isobaren Prozess handelt mit  $\frac{V_0}{T_0} = \frac{V_1}{T_1} = \text{const} \Rightarrow \ln\left(\frac{V_0}{V_1}\right) = \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$ :

$$\begin{aligned}(C_p - C_V) \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right) &= R \ln\left(\frac{V_0}{V_1}\right) \\ R &= C_p - C_V\end{aligned}\tag{12}$$

Mit der Definition  $\kappa := \frac{C_p}{C_V}$ , lässt sich die Innere Energie wie folgt aufschreiben:

$$U = \frac{1}{\kappa - 1} nRT\tag{13}$$

Der Grund warum das gemacht wird ist der, dass Gase im Wesentlichen drei verschiedene Werte für  $\kappa$  aufweisen und daher in drei Klassen unterteilt werden können.

## 4 Prozesse und Kreisprozesse

Die Diskussion der Grundlegenden fünf Prozesse ist nun recht einfach (Die Herleitungen kann man auch selbst zur Übung machen):

### 4.1 Isobarer Prozess, $p = \text{const}$ .

Dieser wurde schon ausführlich behandelt:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = -p_1(V_2 - V_1)\tag{14}$$

$$\delta Q = nC_p(T_2 - T_1)\tag{15}$$

$$\delta U = \frac{1}{\kappa - 1} nR(T_2 - T_1) = -p_1(V_2 - V_1) + nC_p(T_2 - T_1)\tag{16}$$

Diese Formeln stellen vor allem „Richtlinien“, mit der allgemeinen Zustandsgleichung 8 lassen diese sich in viele andere Formen überführen. Man muss selbst sehen, welche Form dem Problem gerade angemessen erscheint.

#### 4.2 Isochorer Prozess, $V = \text{const.}$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2=V_1} p(V) dV = 0 \quad (17)$$

$$\delta Q = nC_V(T_2 - T_1) \quad (18)$$

$$\delta U = \frac{1}{\kappa - 1} nR(T_2 - T_1) = nC_V(T_2 - T_1) \quad (19)$$

#### 4.3 Isothermer Prozess, $T = \text{const.}$

$$\delta U = \frac{1}{\kappa - 1} nR(T_2 - T_1) = 0 \quad (20)$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = -p_1 V_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = -nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (21)$$

$$\delta Q = p_1 V_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (22)$$

#### 4.4 Adiabatischer Prozess, $\delta Q = 0$

Dieser Prozess erfordert eine tiefgehendere Behandlung. Aus dem ersten Hauptsatz ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\kappa - 1} nR dT &= -p dV = -nR \frac{T}{V} dV \\ -\frac{1}{\kappa - 1} \frac{dT}{T} &= \frac{dV}{V} \\ \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{-\left(\frac{1}{\kappa - 1}\right)} &= \frac{V_2}{V_1} \\ \frac{V}{\left(\frac{pV}{nR}\right)^{-\left(\frac{1}{\kappa - 1}\right)}} &= \text{const.} \\ p^{\left(\frac{1}{\kappa - 1}\right)} V^{1 + \left(\frac{1}{\kappa - 1}\right)} &= \text{const.} \\ pV^{\kappa - 1 + 1} = pV^\kappa &= pV \frac{c_p}{c_v} = \text{const.} \end{aligned} \quad (23)$$

Ebenso gilt  $VT^{\frac{1}{\kappa - 1}} = \text{const.}$  und  $pT^{-\frac{\kappa}{\kappa - 1}} = \text{const.}$  Nun ist es eine reine Integrationsaufgabe die entsprechenden Gleichungen für die Arbeit zu finden:

$$\delta Q = 0 \quad (24)$$

$$W = -p_1 V_1^\kappa \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\kappa} = \frac{p_1 V_1^\kappa}{\kappa - 1} (V_2^{1 - \kappa} - V_1^{1 - \kappa}) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\kappa - 1} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} W &= \frac{nR(T_2 - T_1)}{\kappa - 1} \\ \delta U &= \frac{nR(T_2 - T_1)}{\kappa - 1} \end{aligned} \quad (26)$$

#### 4.5 Polytrope Prozesse, $pV^\beta = \text{const.}$

Polytrope Prozesse sind Prozesse, bei denen eine Prozessgleichung  $pV^\beta = \text{const.}$  angenommen wird mit  $\beta \neq 1, \kappa$ . Es gelten folgende Gleichungen:

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\beta - 1} = \frac{nR}{\beta - 1} (T_2 - T_1) \quad (27)$$

$$\delta U = \frac{nR}{\kappa - 1} (T_2 - T_1) \quad (28)$$

$$\delta Q = nR(T_2 - T_1) \left( \frac{1}{\kappa - 1} - \frac{1}{\beta - 1} \right) \quad (29)$$

#### 4.6 Allgemeiner Kreisprozess und Thermodynamischer Wirkungsgrad

Ein Kreisprozess ist ein Prozess, bei dem Anfangs- und Endpunkt im  $p$ - $V$ -Diagramm übereinstimmen. Das heißt, dass die innere Energie durch diesen Prozess nicht geändert wird. Stellen wir uns vor, dass dieser Prozess durch einen Parameter  $s$  parametrisiert wird, d.h. es gibt die Funktionen  $p(s)$ ,  $V(s)$ , sodass für  $s_1 \leq s \leq s_2$  mit  $(p(s_1), V(s_1)) = (p(s_2), V(s_2))$ . Nun ist  $\delta U = 0$  und  $\delta Q = -W$ . Es gilt:

$$W = -\oint p(s) dV(s) = -\oint p(s) \dot{V}(s) ds = \oint V(s) dp(s) = \oint V(s) \dot{p}(s) ds$$

$$W = -\frac{1}{2} \oint (p\dot{V} - V\dot{p}) ds \quad (30)$$

$$Q = \frac{1}{2} \oint (p\dot{V} - V\dot{p}) ds \quad (31)$$

Wir haben nun gesehen, dass es möglich ist, mit solch einem Prozess, Arbeit zu verrichten. Nun interessiert aber vor allem auch der Wirkungsgrad. Der Wirkungsgrad ist allgemein definiert als  $\eta = \frac{E_{\text{nutz}}}{E_{\text{zu}}}$ .  $E_{\text{nutz}}$  ist bei uns die Arbeit und  $E_{\text{zu}}$  ist die investierte Wärme. Um sich letzteres klar zu machen, bedenke jeder für sich, dass ein Gas, das in einem Kreisprozess benutzt wird, immer zwischen einer minimalen und einer maximalen Temperatur hin und her pendelt. In den meisten Prozessen nimmt das Gas aus der Umgebung Wärme auf und gibt diese wieder ab. Die Arbeit die wir verrichten ist in der Arbeit die vom Gas verrichtet wurde schon berücksichtigt. Übrig bleibt die Differenz von Arbeit, die das Gas von alleine verrichtet mit der Arbeit die am Gas verrichtet wird. Die selbst aufgebrauchte Arbeit bekommt man also wieder. Die einzige zusätzlich investierte Energiequelle, die beachtet werden muss,

<sup>8</sup>Diese Rechnung für die Arbeit hätte man sich sparen können, in dem man angesetzt hätte  $\delta U = W = \frac{nR}{\kappa - 1} (T_2 - T_1) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\kappa - 1}$ . Dies folgt aus Gleichung 13. Allerdings brauche gerade diese ich die Herleitung um im folgenden ungestört  $\kappa$  gegen  $\beta$  ersetzen zu können.

ist die äußere Wärme, die zugeführt wird. Das ist also die investierte Wärme. Diese stimmt aber im Allgemeinen nicht mit der Gesamtwärme überein. Wir erhalten für den Wirkungsgrad  $\eta = \frac{|W|}{Q_{\text{investiert}}}$ .

Die investierte Wärme zu bestimmen ist im Allgemeinen nicht so einfach aus dem p-V-Diagramm möglich. Was man machen kann, ist sich die Adiabaten anzusehen. Also diejenigen Linien zu betrachten, auf denen ein Prozess keine Wärme abgibt. Wir können nun ganze Adiabatenfamilien  $p(V) = aV^{-\kappa}$  einzeichnen. Wir sehen, dass die Kurve von den Adiabaten in sehr viele Teile zerlegt wird. Wärme wird nur ausgetauscht, wenn der Prozess zwischen zwei Adiabaten wechselt. Nach dem ersten Hauptsatz ist  $d\delta Q = \frac{nR(T_{n+1}-T_n)}{\kappa-1} - p dV$ . Hierbei seien  $T_{n+1}$  und  $T_n$  die Schnittpunkte von zwei Adiabaten mit unserer Prozesskurve. Wenn  $\delta Q > 0$  ist, dann wird Wärme zugeführt. Im allgemeinen Kreisprozess kann es viele Stellen geben an denen Wärme zugeführt wird, weshalb eine dediziertere Betrachtung (noch) nicht lohnt.

Je nach Umlaufssinn handelt es sich bei einem Kreisprozess um einen Prozess einer Wärmekraftmaschine, oder um einen Prozess einer Kältemaschine. Bei Kältemaschinen gibt man statt dem thermodynamischen Wirkungsgrad die Leistungszahl  $\eta = \frac{Q_{\text{abgefuehrt}}}{|W|}$  an (man beachte, dass es mehrere Varianten der Definition einer Leistungszahl gibt), da sich die Rollen von Arbeit und Wärme vertauschen.

#### 4.7 Carnot-Prozess und Carnot Wirkungsgrad

Der Carnot-Prozess besteht aus vier Teilprozessen: zwei adiabatischen und zwei isothermen Prozessen, die abwechselnd durchgeführt werden. Dieser Prozess ist hochidealisiert und es handelt sich auch um den effizientesten Prozess. Im folgenden soll der thermodynamische Wirkungsgrad berechnet werden und eine Anwendung des Carnotprozesses besprochen werden.

Prozess	W	$\delta Q$	$\delta U$
1 – 2 isotherme Ausdehnung	$-nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$	0
2 – 3 adiabatische Abkühlung	$\frac{nR(T_3-T_2)}{\kappa-1}$	0	$\frac{nR(T_3-T_2)}{\kappa-1}$
3 – 4 isotherme Kompression	$-nRT_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$	$nRT_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) < 0$	0
4 – 1 adiabatische Erwärmung	$\frac{nR(T_1-T_4)}{\kappa-1}$	0	$\frac{nR(T_1-T_4)}{\kappa-1}$
$\Sigma$	?	-?	0

Die letzte Zeile bitte nicht als Scherz verstehen. Dass tatsächlich für  $\delta U$  insgesamt 0 herauskommt muss erst gezeigt werden. Dazu machen wir noch folgende Angaben: durch die isothermen Prozesse gilt:  $T_1 = T_2$  und  $T_3 = T_4$ . Nun errechnen wir die Summe für U und stellen fest:  $U = \frac{nR}{\kappa-1}(T_1 - T_2 + T_3 - T_4) = 0$ . Das heißt

aber auch, dass sich die entsprechenden Arbeitsanteile der adiabatischen Prozesse gegenseitig wegheben, da diese wegen  $\delta Q = 0$  für adiabatische Prozesse gleich der Änderung der inneren Energie sind. Nun verbleibt für den Wirkungsgrad noch:

$$\eta = \frac{-nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - nRT_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}{nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

und da für adiabatische Prozesse:  $\kappa \ln \frac{V_2}{V_3} = \ln \frac{p_3}{p_2}$ , wegen  $p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2}$  und  $p_3 = \frac{p_4 V_4}{V_3}$  folgt:  $\kappa \ln \frac{V_2}{V_3} = \ln \frac{p_4 V_4 V_2}{p_1 V_1 V_3}$  und aus  $\ln \frac{p_4}{p_1} = \kappa \ln \frac{V_1}{V_4}$  folgt  $\ln \frac{V_2}{V_3} = \ln \frac{V_1}{V_4}$ . Mit den Logarithmengesetzen ergibt sich:  $\ln \frac{V_2}{V_1} = -\ln \frac{V_4}{V_3}$ . Dies eingesetzt ergibt<sup>9</sup>:

$$\eta = 1 + \frac{T_3 \ln \frac{V_4}{V_3}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_3}{T_1}$$

Da  $T_3$  die Minimaltemperatur ist und  $T_1$  die Maximaltemperatur, folgt:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{min}}}{T_{\text{max}}} \quad (32)$$

$\eta_{\text{Carnot}}$  wird also mit steigender Temperaturdifferenz maximal und strebt gegen 1. Es lässt sich zeigen, dass wenn ein Gas in einem beliebigen Kreisprozess zwischen den Temperaturen  $T_{\text{min}}$  und  $T_{\text{max}}$  arbeitet, dieser Kreisprozess einen maximalen Wirkungsgrad haben kann, der immer kleiner als der Carnot Wirkungsgrad ist. Deshalb folgt:

$$\eta_{\text{real}} < \eta_{\text{Carnot}} \quad (33)$$

Der Carnot-Prozess ist zur Behandlung beliebiger Kreisprozesse wichtig, da die p-V-Fläche eines beliebigen realen Kreisprozesses mit isothermen und Adiabaten ausgelegt werden kann. Wenn man unendlich viele von beiden in die Ebene legt, dann hat man in der Fläche, wo der eigentliche Reale Kreisprozess stattfand, lauter kleiner Carnot-Prozesse, die alle in dem gleichen Umlaufsinn durchlaufen werden sollen. Summiert man die Arbeiten und Wärmen aller Teilabschnitte auf, so fallen alle Weg, bis auf diejenigen, die am Rand unseres Kreisprozesses liegen. Das heißt man kann den realen Prozess durch unendlich viele infinitesimale Carnot-Prozesse annähern. Übrig bleibt nur der durch isothermen und Adiabaten angenäherter Rand unseres Kreisprozesses, welche alle infinitesimal sind und abwechselnd durchlaufen werden.

## 4.8 Stirling Motor und Stirling Prozess

Das Herzstück des Stirling Motors sind der Verdränger- und der Arbeitskolben. Diese beiden schließen eine Gasmenge ein. Der Arbeitskolben überträgt seine Bewegung direkt auf den Antrieb oder was auch immer danach kommen soll. Der Verdrängerkolben und der Arbeitskolben sind an der selben Winde festgemacht und

<sup>9</sup>Da  $V_4 < V_3$  ist wegen der isothermen Kompression, ist der Logarithmus negativ, weswegen durch das Auflösen des Betrages eine Differenz, statt einer Summe dasteht.

zwar, so dass sie sich im Zylinder um  $\frac{\pi}{2}$  phasenverschoben zueinander bewegen. In dem Gas, welches sich zwischen den beiden Kolben befindet, gibt es verschiedene Zustände. Zweimal bewegen sich die Kolben kaum zueinander, sodass diese Prozesse als isochor betrachtet werden können und zweimal bewegen sich die Kolben sehr stark gegeneinander, so dass man adiabatische Prozesse hat.

Um die Funktionsweise zu verstehen, überlegen wir uns folgendes. Der untere Bereich unter dem Arbeitskolben sei an einer ständigen Wärmezufuhr angeschlossen. Dann kommt der Verdrängerkolben, danach der Bereich mit dem Arbeitsgas und darüber ist der Arbeitskolben und darüber ist das Restgas. Der Verdrängerkolben sei leicht angehoben. Durch die Wärmezufuhr erhitzt sich die Gasmenge unter ihm und er bewegt sich nach oben. Wenn sich der Verdrängerkolben am schnellsten nach oben bewegt, dann befindet sich der Arbeitskolben, durch die Phasenverschiebung, gerade um den Umkehrpunkt und bewegt sich näherungsweise nicht. Das Arbeitsgas wird also komprimiert und zwar adiabatisch. Im ersten Teilbereich wo sich der Arbeitskolben nach unten bewegt (bis kurz nach dem Erreichen der höchsten Geschwindigkeit) befindet sich der Verdrängerkolben gerade um seinen Umkehrpunkt. Hier hat das Gas fast seine höchste Temperatur.

Wenn sich nun der Verdrängerkolben nach unten bewegt, gleicht er die noch andauernde, sich verlangsamende Bewegung des Verdrängerkolbens aus und das Volumen des Gases bleibt (für kurze Zeit) ungefähr gleich. Da von unten neue warme Luft durch die Heizanlage einströmt, handelt es sich um eine isochore Erwärmung. Man bemerke, dass ständig ein Gasaustausch stattfindet.

Bewegt sich nun der Verdrängerkolben mit höchster Geschwindigkeit nach unten bis er seinen Umkehrpunkt erreicht und etwas darüber hinaus. Kehrt der Arbeitskolben um und bewegt sich langsam nach oben. Hier dehnt sich das Gas sehr schnell aus und da von oben kalte und von unten warme Luft gleichermaßen nachströmen, kann man diesen Schritt als adiabatische Expansion nähern.

Schließlich, wenn sich der Verdrängerkolben nun nach oben bewegt und die langsamer werdende Bewegung des Arbeitskolbens nach oben ausgleicht, strömt von oben kühleres Gas stark zu und man hat eine isochore Abkühlung.

Wir berechnen nun den thermodynamischen Wirkungsgrad:



Prozess	W	$\delta Q$	$\delta U$
1 – 2 adiabatische Erwärmung	$\frac{nR}{\kappa-1}(T_2 - T_1)$	0	$\frac{nR}{\kappa-1}(T_2 - T_1)$
2 – 3 isochore Erwärmung	0	$nC_V(T_3 - T_2) >$	$\frac{nR}{\kappa-1}(T_3 - T_2)$
		0	
3 – 4 adiabatische Abkühlung	$\frac{nR}{\kappa-1}(T_4 - T_3)$	0	$\frac{nR}{\kappa-1}(T_4 - T_3)$
4 – 1 isochore Abkühlung	0	$nC_V(T_1 - T_4)$	$\frac{nR}{\kappa-1}(T_1 - T_4)$
$\Sigma$	?	-?	0

Um den Wirkungsgrad zu errechnen, benutzen wir die Bedingungen  $V_3 = V_2$  und  $V_4 = V_1$ . Nun sei  $|W| = \frac{nR}{\kappa-1}(T_1 - T_4 + T_3 - T_2)$ . Außerdem verwenden wir:

$$\begin{aligned} \frac{p_1}{p_2} &= \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\kappa & \frac{p_3}{p_4} &= \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^\kappa \\ \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) &= -\kappa \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = -\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) & \ln\left(\frac{p_3}{p_4}\right) &= -\kappa \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \\ \Rightarrow \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) &= \ln\left(\frac{p_4}{p_3}\right) \Rightarrow \frac{p_1}{p_2} &= \frac{p_4}{p_3} \\ 1 - \frac{p_1}{p_2} &= 1 - \frac{p_4}{p_3} \end{aligned}$$

Damit folgt, mit der Verdichtungszahl  $\epsilon := \frac{V_{\min}}{V_{\max}}$ :

$$\begin{aligned} \eta &= 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{p_4 V_4 - p_1 V_1}{p_3 V_3 - p_2 V_2} = 1 - \frac{p_4 V_4 \left(1 - \frac{p_1}{p_4}\right)}{p_3 V_3 \left(1 - \frac{p_2}{p_3}\right)} \\ &= 1 - \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\kappa-1} = 1 - \left(\frac{V_{\min}}{V_{\max}}\right)^{\kappa-1} = 1 - \epsilon^{\kappa-1} \end{aligned} \quad (34)$$

Der letzte Schritt erfolgte durch das Anwenden der oben berechneten Gleichung.

## 5 kinetische Gastheorie

### 5.1 Anspruch und Axiome

Die kinetische Gastheorie ist insofern ein Teilbereich der Thermodynamik, indem sie die phänomenologischen Ergebnisse, zum Beispiel die Werte von  $\kappa$  aus unsere Anschauung der Mikrostruktur der Gase erklärt. Sie trifft einige Annahmen. Da es sich hier um ein N-Körper Problem handelt, sowie um ein System, welches fast keinen Einschränkung von Freiheitsgraden unterliegt, außerdem N in Größenordnungen größer 16, meistens um die 23 (oder noch viel größer), liegt, sind diese Prozesse nicht mehr durch die klassische Newtonsche Theorie behandelbar. Hier wird die statistische Methode angewendet, welche sich durch das Gesetz der großen Zahlen legitimiert.

Es gibt vier Axiome, auf denen unsere nachfolgenden Betrachtungen aufbauen:

1. Die Teilchengröße ist viel kleiner als die mittlere freie Weglänge, also derjenigen Weglänge, die ein Teilchen ohne Kollision mit einem anderen Teilchen, zurücklegt. Insofern ist die Anwendung des Massepunktmodells gerechtfertigt. Wobei ein Teilchen aus mehreren Massepunkten zusammengesetzt sein kann.
2. Teilchen wechselwirken nur im Moment des Zusammenstoßes miteinander.
3. Die Bewegung der Teilchen ist vollkommen ungeordnet. Weshalb die statistische Methode anwendbar ist.
4. Kollisionen der Teilchen miteinander und der Gefäßwand sind vollkommen elastisch.

## 5.2 statistische Begründung von Druck, Energie und Temperatur

In der kinetischen Gastheorie, wird der Druck auf die ständige Impulsübertragung der Teilchen untereinander zurückgeführt. Es gilt ja  $\mathbf{F} = \dot{\mathbf{p}}$ . Diese Kraft übt zum Beispiel auf die Fläche der Gefäßwand einen Druck aus. Wir betrachten nun die Teilchen in einem Volumenelement  $d^3\tau = dx dy dz$ , wobei  $dx, dy$  und  $dz$  parallel zu den gleichnamigen Koordinateachsen liegen. Die Teilchen seien alle ein und die selben, über ihren Aufbau machen wir nur insofern Annahmen, als dass sie aus  $N \in \mathbb{N} - \{0\}$  Massepunkten aufgebaut sein sollen, aber jedes gleich ist und alle dieselbe Masse besitzen.

Es gibt ein mittleres Impulsquadrat  $\overline{p_g^2}$ , sowie ein mittleres Drehimpulsquadrat:  $\overline{L_g^2}$ , für die nun gilt:  $\overline{p_g^2} = \overline{p_x^2} + \overline{p_y^2} + \overline{p_z^2} =: 3\overline{p^2}$ , genauso gilt:  $\overline{L_g^2} = 3\overline{L^2}$ . Dies ist der Fall, da bei einer sehr großen Anzahl von Teilchen jeder Geschwindigkeitsrichtung gleichermaßen vertreten ist und somit die mittleren Geschwindigkeitsquadrate jeder Geschwindigkeitskomponente gleich stark vertreten sind. Da nun jedes Teilchen gleich aufgebaut ist und die gleiche Masse und Geometrie besitzt, folgen obige Zusammenhänge<sup>10</sup>.

Für die Herleitung des Druckes interessieren lediglich die Impulse. Im betrachteten Volumenelement, bewegen sich die Hälfte der Teilchen von der Wand weg und die andere Hälfte zu der Wand hin. Nun gilt:

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{F}{A} = \frac{\delta p}{\delta t dx dy} = \frac{2 \frac{N}{2} \frac{\sqrt{\overline{p_z^2}}}{3}}{\delta t dx dy} = \frac{N \frac{\sqrt{\overline{p_z^2}}}{3}}{d^3\tau} = \frac{N \frac{\overline{p^2}}{m}}{3 d^3\tau} = \frac{2}{3} \frac{N \overline{E_{\text{trans}}}}{d^3\tau} \\
 \Rightarrow pV &= \frac{2}{3} N \overline{E_{\text{trans}}}
 \end{aligned} \tag{35}$$

<sup>10</sup>Sonst hätten die Teilchen eine Vorzugsrichtung.

Gleichung 35 heißt Grundgleichung der kinetischen Gastheorie und stellt einen Zusammenhang zwischen der mittleren Translationsenergie eines Teilchens mit den Größen Druck und Volumen auf und erklärt ihn eben somit. Nun ist es möglich durch Vergleich mit 9 die Temperatur zu definieren. Dazu ist noch etwas Arbeit nötig. Wir haben die Stoffmenge vorher als dem Volumen proportionale Größe mit einer experimentell bestimmten Proportionalitätskonstante  $R$  eingeführt und dies ist nun nicht mehr so haltbar. Wir wissen, dass die Stoffmenge aus der absoluten Teilchenanzahl eines Gases definiert ist:  $N = N_a n$ , wobei  $N_a$  die Avogadrokonstante mit dem Wert  $6,02214179(30)10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$  ist. Diese absolute Teilchenanzahl  $N$  ist natürlich dem Volumen proportional und auch für unterschiedliche Gase gleich. Wir können also die Gleichung 9 wie folgt umformen:  $pV = N \frac{R}{N_a} T = NkT$  mit  $k = \frac{R}{N_a}$ , welches die Boltzmann Konstante ist. Mit der Definition der molaren Masse gelingt auch die folgende Umformung  $pV = m \frac{R}{M} T = mR_s T$ , wobei  $R_s = \frac{R}{M}$  ist und somit die Spezifische Gaskonstante ist, welche, wie der Name schon sagt, stoffspezifisch ist.

Setzen wir 9 in 35 ein, so ergibt sich:

$$\overline{E_{\text{trans}}} = \frac{3}{2} kT \quad (36)$$

Diese Gleichung kann sowohl als Definition der Temperatur, als auch zur Berechnung der Translationsenergie genutzt werden. Hinter der Temperatur steckt also ein statischer Gedanke. Dazu folgendes Beispiel: Ein Massepunkt bewegt sich geradlinig gleichförmig. Man kann mithilfe der Galilei Transformation in ein Bezugssystem transformieren, wo dieser ruht, somit wäre in diesem Ein-Teilchen System die Temperatur nicht festgelegt und je nach Bezugssystem unterschiedlich. Die Impulse die bei der Definition der Temperatur eine Rolle spielen, sind die die Impulse aus dem Schwerpunktsystem heraus. Somit macht es keinen Sinn den Begriff der Temperatur auf Ein-Teilchen-Systeme anzuwenden.

### 5.3 Freiheitsgrade

Die Geschichte mit der Energie ist aber noch nicht vom Tisch. Wir haben bisher die Translationsenergie untergebracht. Allerdings fehlt noch die Rotationsenergie. Sei ein Teilchen nun aus vielen Massepunkten aufgebaut, so ist diese Energie noch maßgeblich für die Gesamtenergie des Systems. Dies kann sich in unterschiedlichen spezifischen Wärmekapazitäten äußern. Der Begriff der Freiheitsgrade gibt an, in wie viele Richtungen sich ein Teilchen frei und ohne Bedingungen an eben dieses bewegen kann. Im Allgemeinen sind dies die drei Freiheitsgrade der Translation

und die drei Freiheitsgrade der Rotation, also somit insgesamt sechs Freiheitsgrade  $f$ . Nun gilt der Gleichverteilungssatz, dass sich die Gesamtenergie gleichmäßig über alle Freiheitsgrade verteilt. Dies lässt sich sowohl für Rotation als auch für Translation unabhängig von einander leicht einsehen. Es ist so, dass ein nichtzentraler Stoß zwischen zwei Teilchen einen Impuls in Drehimpuls umwandeln kann, genauso gut wie Drehimpuls wieder in Impuls. Somit gilt, dass  $\overline{E_{ges}} = f\bar{E}$  ist, wobei  $E$  die Energie eines Freiheitsgrades bezeichnet. Nach 36 gilt nun:

$$3\bar{E} = \frac{3}{2}kT \rightarrow \bar{E} = \frac{1}{2}kT \Rightarrow \overline{E_{ges}} = \frac{f}{2}kT \quad (37)$$

Wir wollen hier nicht sechs für sechs Freiheitsgrade einsetzen, sondern bleiben erstmal bei  $f$ . Dies hängt mit folgender Überlegung zusammen: Wenn es ein einatomiges Gas ist, somit ein modellierter Massepunkt vorliegt, so kann ein Massepunkt an sich keinen Drehimpuls um seinen Schwerpunkt haben<sup>11</sup>. Weswegen es dort nur drei Freiheitsgrade gibt. Für Massepunkte gibt es keine dezentralen Stöße. Wenn wir ein zweiatomiges Gas haben, so sind die beiden Atome in fast festem Abstand zueinander immer linear angeordnet. Diese Anordnung kann keinen Drehimpuls in Richtung der Achse haben, da die Achse eine mathematische Strecke ist und das Teilchen um diese Schwerpunktsachse kein Trägheitsmoment aufweist, weshalb es keine solche Drehimpulskomponente haben kann. Es gibt also nur fünf Freiheitsgrade. Alle anderen, sogenannten mehratomigen Gase haben sechs Freiheitsgrade.

Anhand dieser Überlegungen können wir mit Gleichung 37 drei Gassorten unterscheiden. Und dies können wir noch anders, wie folgende Überlegung zeigen wird:

Die innere Energie eines Gases, die als Gesamtenergie definiert ist wird also

$$U = fN\bar{E} \quad (38)$$

Und aus der allgemeinen Gasgleichung in der Form mit der Boltzmann-Konstante folgt auch noch:  $U = \frac{NkT}{\kappa-1} = fN\bar{E} = \frac{f}{2}NkT$ , woraus folgt:

$$\frac{C_p}{C_v} = \kappa = \frac{f+2}{f}, \Rightarrow \frac{R+C_v}{C_v} = \frac{f+2}{f} \rightarrow C_v = \frac{f}{2}R \Rightarrow C_p = \frac{2+f}{2}R \quad (39)$$

Durch Gleichung 39 war es möglich vermeintlich stoffspezifische Konstanten auf die Anzahl der Freiheitsgrade und die Konstante  $R$  zurückzuführen.

<sup>11</sup>Da dieser überhaupt keine Trägheitsmomente um seine Schwerpunktsachsen aufweist.

## 5.4 Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Es lässt sich mithilfe der Hamiltonschen Mechanik und den statistischen Methoden eine Geschwindigkeitsverteilung herleiten, die sowohl für ideale als auch für reale Gase zutrifft. Da die Herleitung relativ kompliziert ist, verweise ich hier auf eine Quellen- und Literaturliste. Zu Verteilungen noch allgemein ein paar Worte. Beim Übergang von diskreten zu stetigen Wahrscheinlichkeiten, kann man an dem diskreten Wahrscheinlichkeitsbegriff nicht mehr festhalten. Ich möchte dies an einem Beispiel deutlich machen. Wenn  $N$  Personen im Raum sind und man genau eine kennt, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass man zufällig mit geschlossenen Augen auf dies zeigt  $\frac{1}{N}$ . Wenn nun  $N$  sehr groß wird, geht diese Wahrscheinlichkeit gegen 0. Allerdings geht die Wahrscheinlichkeit nicht gegen 0, wenn man immer einen bestimmten Anteil der anwesenden Leute befragen darf. So oder so ähnlich kann man sich den Übergang zu stetigen „Wahrscheinlichkeiten“ vorstellen. Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül im Gas mit einer Geschwindigkeit in einem bestimmten Geschwindigkeitsintervall anzutreffen, geht also nicht gegen 0. Dabei ist  $P = p(v)dv$  und  $P$  ist die Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Intervall  $[v, v + dv[$  anzutreffen. Nun muss noch gelten, dass die Wahrscheinlichkeit des sicheren Ereignisses 1 ist und dies ist die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen im Intervall  $[0; \infty[$  anzutreffen, also  $1 = \int_0^{\infty} p(v)dv$ .  $p$  ist dann die sogenannte Wahrscheinlichkeitsdichte. Diese ist die interessante Größe. Wenn wir beispielsweise wissen wollen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass wir ein Teilchen im Intervall  $[v_1, v_2[$  antreffen, dann berechnen wir  $P([v_1, v_2]) = \int_{v_1}^{v_2} p(v)dv$ .  $p$  gibt also die Wahrscheinlichkeit je Geschwindigkeitseinheit an. Man könnte analog eine Wahrscheinlichkeitsdichte angeben, die angibt wie groß die Wahrscheinlichkeit je Kubikzentimeter ist. Dies wird zum Beispiel in der Quantenmechanik gemacht. Für den Fall eines dreidimensionalen Gases lautet die MBV:

$$P = p(v)dv = \sqrt{\frac{16}{\pi}} \left( \frac{m_t}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left( - \left( \frac{m_t}{2k_B T} \right) v^2 \right) dv, k_B = k \quad (40)$$

Was diese Verteilung das erstmal qualitativ erklären kann sind Erscheinungen wie die Verdunstung. Desweiteren lassen sich mithilfe dieser Verteilung alle Mittelwerte berechnen. Folgende sind die wichtigsten Mittelwerte:

$$\text{Mittlere Geschwindigkeit: } \bar{v} = \int_0^{\infty} v p(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_t}}$$

$$\text{Mittlere quadratische Geschwindigkeit: } \overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 p(v) dv = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_t}}$$

$$\text{Harmonisches Mittel: } \frac{1}{\bar{v}} = \int_0^{\infty} \frac{1}{v} p(v) dv = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2m_t}}$$

Genauso wichtig ist die Wahrscheinlichste Geschwindigkeit, die man durch Lösung der Gleichung  $\frac{d}{dv}p(v) = 0$  erhält:  $v_w = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_t}}$ .

All diese Rechnungen sind aufwändig und haben deshalb hier keinen Platz. Der Leser kann es sich als Aufgabe stellen diese selbst durchzuführen. Diese Rechnungen findet man nochmal im Anhang.

## 6 Reversibilität und Irreversibilität

### 6.1 Reversibilität auf makroskopischer Skala

Betrachten wir ein Massepunkt in einem Potential  $V(\mathbf{r})$ . Es lässt sich zeigen, dass hier der Energieerhaltungssatz gilt. Wir können also den Massepunkt in diesem Feld bewegen wie wir wollen, wenn wir den Massepunkt an den Ausgangsort zurückbringen, dann ist der selbe Zustand erreicht wie am Anfang. Das heißt, der Prozess ist reversibel.

Auf makroskopischer Skala können wir nicht jedes Molekül, jedes Atom kontrollieren. Das heißt es gibt Teilsysteme, die sich selbst überlassen sind. Auf thermodynamischer Ebene können wir gerade mal den Kolben und die Heizwendel kontrollieren. Mehr geht nicht. Da aber alles aus Molekülen aufgebaut ist, könnten wir nach der obigen Argumentation durch die Kontrolle aller Moleküle den Ausgangszustand wiederherstellen. Allerdings nur wenn wir jedes Molekül einzeln verschieben können. Aus makroskopischer Sicht gilt die Erfahrung, dass sich alle makroskopischen Größen in einem System an jedem Ort ihrem Mittelwert angleichen. Zum Beispiel kann die Temperatur in einem Körper am Anfang unterschiedlich verteilt sein, allerdings gleicht sich das mit der Zeit durch die Wärmeleitung aus und der Körper hat nach einer langen Zeit überall dieselbe Temperatur. Es ist nicht möglich dass sich dieser Prozess spontan umkehrt. Durch Reibung wird zum Beispiel kinetische Energie in Wärme umgewandelt. Der umgekehrte Fall wurde noch nicht beobachtet.

Wir wissen allerdings, dass Wärme auf mikroskopischer Ebene kinetische Energie ist, die vollkommen ungeordnet ist. Das heißt, die Teilchen bewegen sich vollkommen ungeordnet. Wenn wir an einem Kolben einen adiabatischen Prozess durchführen, dann ist  $\delta Q$  gleich Null. Wenn wir diesen wieder rückgängig gemacht haben, dann haben wir insgesamt keinen Arbeitsaufwand gehabt und erhalten die selben makroskopischen Parameter für Temperatur, Druck und Volumen. Dieser Prozess ist reversibel. Ist  $\delta Q$  ungleich Null, so müssen wir nochmals Energie zu- oder ab-

führen, damit wir dieselben makroskopischen Parameter wie im Ausgangszustand erhalten. Dieser Prozess heißt irreversibel. Wir erkennen also, dass Irreversibilität auf makroskopischer Skala durch einen Wärmeübergang gekennzeichnet ist.

Wenn wir ein Gasvolumen hoher Temperatur adiabatisch komprimieren, eine Zeit lang warten, bis die Wärme  $\delta Q$  übertragen ist, das danach Gas auf das Ausgangsvolumen expandieren lassen, merken wir, dass der Endzustand kaum vom Ausgangszustand abweicht. Machen wir das mit einem Gas, dessen Temperatur fast den absoluten Nullpunkt erreicht hat, dann wirkt sich derselbe Wärmeübergang von  $\delta Q$  viel stärker auf die Parameter  $p$  und  $T$  aus. Es ist also sinnvoll eine Größe zu definieren, die sozusagen die irreversible Qualität dieses Wärmeübergangs charakterisiert. Diese Größe heißt Entropie:

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = T\delta S \quad (41)$$

Diese Definition spiegelt unsere Forderungen wieder<sup>12</sup>. Mit dieser Gleichung können wir nun unseren ersten Hauptsatz der Thermodynamik vervollständigen:

$$dU = T\delta S - p\delta V \quad (42)$$

## 6.2 Wärmekraft- und Kältemaschinen

Wenn wir einen einfachen Wärmeaustausch haben (z.B. zwischen einem Eiswürfel und Wasser), dann beschränkt sich der Energieerhaltungssatz auf  $Q_{inv} + Q_{ab} = 0$ . Um mit einer Wärmekraftmaschine, die einen Kreisprozess zwischen den Temperaturen  $T_{max}$  und  $T_{min}$  durchläuft und einen Wirkungsgrad  $0 < \eta < \eta_{carnot}$  hat, muss nach  $\eta = \frac{|W|}{Q_{inv}}$  Wärme investiert werden um Arbeit zu schöpfen. Somit ergibt sich unser Energieerhaltungssatz zu  $Q_{inv} - |W| + Q_{ab} = 0 \Rightarrow Q_{inv}(1 - \eta) + Q_{ab} = 0$ . Kältemaschinen arbeiten auch zwischen zwei Temperaturen. Dort wird aber Arbeit investiert um einem Reservoir niedrigerer Temperatur Wärme zu entziehen und einem Reservoir höherer Temperatur zuzuführen:  $|W|_{inv} + Q_{zu} + Q_{ab} = 0$ . Die Leistungszahl wurde bei uns dann als Verhältnis von Wärme die aus dem kälteren Reservoir stammt zu zugeführter Arbeit definiert (Das Reziproke wäre ein Maß für den Wirkungsgrad)  $\epsilon = \frac{Q_{zu}}{|W|}$ . Somit ergibt sich  $Q_{zu}(1 + \frac{1}{\epsilon}) + Q_{ab} = 0$ . Da der Prozess einer Kältemaschine einfach ein Prozess einer Wärmekraftmaschine ist, der umgekehrt wird, ergibt sich die Optimale Leistungszahl aus der Umkehrung des Carnot-Prozesses und man erhält (Es vertauschen sich von allen Wärmen und

<sup>12</sup>Wir hätten an diesem Punkt diese Größe als  $\frac{\delta Q}{T^\alpha}$  definieren können, aber der Einfachheit halber beschränken wir uns auf  $\alpha = 1$ .

Arbeiten das Vorzeichen):

$$\epsilon = \frac{-NkT_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}{\left|NkT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + NkT_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)\right|} = \frac{-T_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}{T_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + T_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}$$

Aufgrund der selben Argumente, wie bei der Diskussion des Carnot Prozesses (weil es sich eben um den gleichen Prozess handelt) gilt:  $\ln \frac{V_1}{V_2} = -\ln \frac{V_3}{V_4}$ . Es folgt:

$$\epsilon = \frac{-T_3 \left(-\ln \frac{V_2}{V_1}\right)}{T_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - T_3 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_3}{T_1 - T_3} = \frac{T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \quad (43)$$

### 6.3 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Betrachten wir zwei Körper, die einfach im Wärmeaustausch stehen. Einen kälteren und einen Wärmeren. Die Wärmemenge die beide abgeben ist gleich. Da die Wärme des heißeren Körpers bei höherer Temperatur abgegeben wird ist, die Entropieänderung negativ, aber betragsmäßig kleiner als die positive Entropieänderung des Warmen Körpers. Anderes gilt bei Kreisprozessen. Diese rechnen wir jetzt Exemplarisch aus:

$$\Delta S_w = \int_0^{Q_{ab}} \frac{\delta Q}{T_{\max}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T_{\max}} = \frac{1}{T_{\max}} NkT_{\max} \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}, V_1 < V_2$$

$$\Delta S_k = Nk \ln \frac{V_4}{V_3}, V_4 < V_3$$

Da gilt  $\ln \frac{V_2}{V_1} = -\ln \frac{V_4}{V_3}$ . Somit ist die gesamte Entropiedifferenz beim durchlaufen des Carnotprozesses 0. Dies begründet uns, dass sowohl adiabatische, als auch isotherme Prozesse reversibler Natur sind, da die Temperatur im isothermen Fall konstant ist, also kein neues Gleichgewicht angestrebt wird. Da aber Wärmekraftmaschinen keine isolierten Systeme sind, folgt:

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (44)$$

Diese Gleichung ist schon bemerkenswert. Bei isolierten Systemen gilt sie aber nicht. Ein isoliertes System wäre in dem Fall, der Kreisprozess und die Umgebenden Wärmereservoirs, die Wärme austauschen. Dort gilt dann wieder, wie bei dem Beispiel mit den Eiswürfeln, dass die Entropie min. zunimmt. Diese Tatsache, die im Rahmen der Thermodynamik nicht weiter begründet und bewiesen wird, wird im Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik zusammengefasst:

$$\Delta S \geq 0 \quad (45)$$



## 6.4 Berechnung von Wärmen

Das vorher angesprochene Problem, Wärmen zu berechnen, löst sich in einem T-S Diagramm fast von selbst. Dort wird die Temperatur über die Entropie dargestellt und aus der Entropiedefinition, für reversibel geführte Prozesse, ergibt sich:  $\delta Q = TdS$ . Die Fläche unter dem T-S-Graphen des Prozesses ist dann die Wärme. Durch geeignete Parametrisierung ergibt sich für die Wärme, wie vorhin schon:

$$Q = \frac{1}{2} \oint (T\dot{S} - S\dot{T}) ds \quad (46)$$

Auch die Bestimmung der investierten Wärmen erleichtert sich: Es muss nur so integriert werden, dass die Entropie größer wird, gegebenenfalls muss die Integration in mehrere Teilschritte unterteilt werden.

## Literatur

- [1] Frederick Reif. *Statistische Physik und Theorie der Wärme*. de Gruyter, 3 edition, 1987.

## A Aufgabenkompendium

**Aufgabe 1: Fette Robbe** Eine Robbe (Länge 1,5m, Umfang 1,5m) befindet sich im Wasser bei 0 Grad Celsius. Die Robbe besitzt eine Wärmeleistung von 100W und eine Körpertemperatur von 37 Grad Celsius. Sie ist mit einer Fettschicht mit dem Wärmeleitkoeffizienten  $\lambda = 0,14 \frac{W}{m \cdot K}$  umgeben.

Schätzen Sie die Dicke der Fettschicht ab, und geben Sie dabei alle gemachten Näherungen an.

**Aufgabe 2: Wirkungsgrad** Eine Wärmemaschine arbeitet zwischen den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ . Berechnen Sie den Wirkungsgrad und geben Sie die maximale mechanische Arbeit an, die man aus dem System herausholen kann, wenn die Wärmereservoirs beide dieselbe Masse und Wärmekapazität besitzen.

**Aufgabe 3: Sonneninnentemperatur** Man schätze die Temperatur im inneren der Sonne ab. Nehmen Sie dazu an, dass die Sonne isotherm ist und dass die Ortsbeschleunigung an der Oberfläche bekannt sei. Leiten Sie eine Formel für die Temperatur im Mittelpunkt ab und setzen die Daten für die Sonne ein.

**Aufgabe 4: Kernfusion** Ab welcher Temperatur kann in der Sonne Kernfusion beginnen? Betrachten Sie dazu zwei Wasserstoffionen ( $H^+$ ), wenn der minimale

Abstand der Ionen ungefähr  $10^{-15}\text{m}$  betragen muss um die Fusion zu starten. Vergleichen Sie diese Temperatur mit der in der vorherigen Aufgabe abgeleiteten Temperatur.

**Aufgabe 5: Im Weltall ...** Im Weltall sei ein Zylinder mit  $m$  Kilogramm Gas, welches den Zustand  $(p; V; T)$  besetzt. Der Zylinder ist so aufgebaut, dass sich ein reibungsfrei gleitender Kolben der Masse  $m$  direkt in der Mitte des Zylinders befindet. Zwischen dem Kolben und dem einem Zylinderdeckel ist das Gas eingeschlossen. Auf der anderen Seite des Kolbens beginnt schon das Weltall. Bestimmen Sie die Geschwindigkeit des Zylinders nachdem alles Gas aus dem Zylinder entwichen ist!

## B Danksagung

Ich danke folgenden Personen:

Name	E-Mail Adresse	Grund
Stephan Kanter	<a href="mailto:tanter@gmx.net">tanter@gmx.net</a>	Für unermüdliches Lektorieren und die viele Motivation.
Lukas Hensel	<a href="mailto:lukas.hensel@hotmail.com">lukas.hensel@hotmail.com</a>	Für das Lektorieren des Scriptes