Erdmann Experimentalphysik 4

Hydromechanik, Wärme



9



Springer-Lehrbuch

Physik Denken

Martin Erdmann

Experimentalphysik 4

Hydromechanik, Wärme

Physik Denken



Prof. Dr. Martin Erdmann RWTH Aachen Physikalisches Institut 3A Otto-Blumenthal-Str. 52056 Aachen Deutschland editor@physik-denken.de

ISSN 0937-7433 ISBN 978-3-642-13997-0 e-ISBN 978-3-642-13998-7 DOI 10.1007/978-3-642-13998-7 Springer Heidelberg Dordrecht London New York

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Text und Abbildungen wurden mit größter Sorgfalt erarbeitet. Verlag, Herausgeber und Autoren können jedoch für eventuell verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen weder eine juristische Verantwortung noch irgendeine Haftung übernehmen.

Einbandentwurf: WMXDesign GmbH, Heidelberg

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Springer ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media (www.springer.com)

Physik Denken

Die Physik stellt die Beobachtung, die Erklärung und die Vorhersage von Naturvorgängen in den direkten Zusammenhang mit der Mathematik. Physikalische Denk- und Arbeitsfähigkeiten erfordern deshalb fundierte Kenntnisse über die experimentellen Methoden, die Interpretation von Messungen und die physikalischen Konzepte, die auf mathematischer Basis entwickelt werden.

Die Lehr- und Lernmodule der Reihe *Physik Denken* orientieren sich an den Anforderungen des Bachelorstudiums Physik. Die Reihe konkretisiert den Lehr- und Lernstoff der Experimentalphysikkurse an den Universitäten. Studierende sollen sich die wesentlichen physikalischen Konzepte aneignen, experimentelle und statistische Methoden zu deren Überprüfung kennenlernen und Fähigkeiten zur Durchführung entsprechender Berechnungen entwickeln.

Die Portionierung des Lernstoffs in der Reihe *Physik Denken*, die ausführlichen Berechnungen, die vielen Abbildungen, die Beispiele und die kleinen Aufgaben vermitteln die Machbarkeit des Studiums. Einige, teilweise anspruchsvolle Experimente werden ausführlich beschrieben. Das Layout lädt zur Mitarbeit ein und bietet Platz für das Einfügen eigener Anmerkungen. Größe und Gewicht der einzelnen Lehr- und Lernmodule sind zur täglichen Mitnahme an die Universität konzipiert.

Als Herausgeber der Reihe *Physik Denken* und Autor des vorliegenden Buchs danke ich dem Springer-Verlag, insbesondere dem Lektor Herrn Dr. rer. nat. Schneider, für die professionelle Unterstützung bei der Umsetzung der Lehr- und Lernmodule. Für die fachliche Begutachtung danke ich meinem Kollegen Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Flügge. Vielen engagierten Mitarbeitern danke ich für Korrekturen und die Unterstützung beim Übertragen der Formeln und Bilder in das LATEX-System. Meiner Partnerin danke ich für ihr konstruktives Encouragement.

Aachen 2011

Martin Erdmann

Inhaltsverzeichnis

1	Hydromechanik					
	1.1	Druck	1			
	1.2	Auftrieb	3			
	1.3	Luftdruck	7			
	1.4	Kontinuitätsgleichung	12			
	1.5	Bernoulli-Gleichung	16			
2	Thermische Ausdehnung					
	2.1	Längenausdehnung	23			
	2.2	Volumenausdehnung fester, flüssiger Stoffe	25			
	2.3	Thermische Ausdehnung von Gasen	27			
	2.4	Ideales Gasgesetz	32			
3	Kine	etische Gastheorie	35			
	3.1	Energie der Gasatome	35			
	3.2	Absolute Temperatur	39			
	3.3	Celsius- und Kelvinskala	41			
	3.4	Geschwindigkeitsverteilung	42			
4	Wärme					
	4.1	Wärmeenergie	45			
	4.2	Spezifische Molwärme	48			
	4.3	Wärmetransport	51			
5	Thermodynamik					
	5.1	Thermodynamische Zustände	59			
	5.2	1. Hauptsatz der Thermodynamik	60			
	5.3	Spezielle Zustandsänderungen	61			
	5.4	Kreisprozesse	65			
	5.5	Entropie	72			
	5.6	2. Hauptsatz der Thermodynamik	77			
	5.7	3. Hauptsatz der Thermodynamik	80			

6	Ther	modynamik realer Gase und Flüssigkeiten	81				
	6.1	Van-der-Waals-Gleichung	81				
	6.2	Verdampfungswärme	83				
	6.3	Schmelzwärme	88				
7	Lösu	ngen zu den Aufgaben	91				
Literaturverzeichnis							
Sachverzeichnis							

Kapitel 1 Hydromechanik

Die Beschreibung von ruhenden oder sich bewegenden Flüssigkeiten und Gasen ist Teil der Hydromechanik.

Wir werden einerseits statische Phänomene untersuchen und dabei z. B. den Druck in Flüssigkeiten kennenlernen, mit dem wir den Auftrieb erklären können. Weiterhin werden wir die Höhenabhängigkeit des Luftdrucks untersuchen und die Druckverhältnisse bei Flüssigkeiten und bei Gasen miteinander vergleichen.

Ebenso werden wir Bewegungsphänomene von Flüssigkeiten und Gasen thematisieren. Dabei werden wir z. B. den dynamischen Auftrieb als Ursache für Fliegen mit Flügeln kennenlernen.

1.1 Druck

Die physikalische Größe Druck p ist definiert durch die Kraft F, die auf eine Fläche A wirkt:

$$p = \frac{F}{A} \tag{1.1}$$

Druck wird in den Einheiten Pascal gemessen: $1 Pa = 1 N/m^2$.

Beispiel: Wassersäule

Wir wählen ein Koordinatensystem, dessen Ursprung auf der Wasserbodenfläche liegt und dessen positive *z*-Achse nach oben zeigt.



Die Gewichtskraft einer Wassersäule, die der Erdbeschleunigung g unterliegt, entspricht dem Integral über alle Massenelemente dm des Wassers:

$$F = \int g \, dm. \tag{1.2}$$

Wir verwenden die Dichte $\rho = dm/dV$ des Wassers und berechnen den Druck, den die Wassersäule auf die Bodenfläche ausübt:

$$p = \frac{F}{A} \tag{1.3}$$

$$=\frac{\int g \rho \, dV}{\int \, dA} \tag{1.4}$$

$$=\frac{\iint\rho\,g\,dA\,dz}{\int\,dA}\tag{1.5}$$

$$= \int_0^h \rho \ g \ dz \tag{1.6}$$

Da die Kompressibilität von Wasser gering ist, ist seine Dichte innerhalb der Wassersäule näherungsweise konstant: $\rho(h) \approx const$. In der Nähe der Erdoberfläche ist $g \approx const$. Mit diesen Näherungen vereinfacht sich die Integration und wir erhalten für den Druck der Wassersäule auf den Boden:

$$p = \rho g \int_0^h dz \tag{1.7}$$

$$p = \rho g h \tag{1.8}$$

Aufgabe 1.1: Druck im Philippinengraben

Gegeben:

Der Philippinengraben hat eine Meerestiefe von h = 10000 m. Die Dichte von Wasser beträgt

$$\rho = 10^3 \, \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}.$$

Verwenden Sie für die Erdbeschleunigung näherungsweise

$$g \approx 10 \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}$$

Gesucht:

Berechnen Sie den Druck auf den Meeresboden.

(1 Punkt)

Lösung zu Aufgabe 1.1: Druck im Philippinengraben

1.2 Auftrieb

Wenn wir einen Gegenstand unter Wasser positionieren, sind der Druck in der Höhe der Oberseite des Gegenstands und der Druck auf der Höhe seiner Unterseite verschieden groß.

Wir denken uns einen Würfel, den wir in eine Flüssigkeit der Dichte ρ_{Fl} eintauchen:

In der Höhe der Oberseite des Würfels wirkt nach Gl. (1.7) der Druck

1 Hydromechanik



$$p_1 = \rho_{Fl} g \int_{-h_1}^0 dz \tag{1.9}$$

$$= \rho_{Fl} g \left(0 - (-h_1) \right) \tag{1.10}$$

$$= \rho_{Fl} g h_1. \tag{1.11}$$

Der Druck in der Höhe der Unterseite ist

$$p_2 = \rho_{Fl} \, g \, h_2. \tag{1.12}$$

Der Druck p_2 ist größer als p_1 . Die entsprechenden Kräfte $F_2 = p_2 A$ und $F_1 = p_1 A$ (siehe Gl. (1.1)) auf die Würfeloberflächen der Größe A sind ebenfalls verschieden groß. Ihre Differenz bewirkt einen Auftrieb mit der Kraft

$$\vec{F}_A = \vec{F}_1 - \vec{F}_2 \tag{1.13}$$

$$= (p_2 - p_1) A \vec{e}_z, \qquad (1.14)$$

wobei \vec{e}_z der Einheitsvektor in die nach oben zeigende z-Richtung ist. Die Kräfte auf den vier Seiten des Würfels sind gleich groß und haben deswegen keinen Effekt, der eine Bewegung des Würfels verursachen würde.

Durch Einsetzen der Gln. (1.11) und (1.12) können wir den Auftrieb über die Gewichtskraft der verdrängten Flüssigkeit verstehen:

$$|\vec{F}_A| = (p_2 - p_1) A \tag{1.15}$$

$$= g \rho_{Fl} (h_2 - h_1) A \tag{1.16}$$

Volumen des Körpers Masse der verdrängten Flüssigkeit

 $\equiv F_F$ Gewichtskraft der verdrängten Flüssigkeit

Die Auftriebskraft F_A entspricht der Gewichtskraft F_F der von dem Körper verdrängten Flüssigkeit. Dieses Prinzip wurde bereits von Archimedes formuliert.

Die Auftriebskraft F_A reduziert die Gewichtskraft F_G eines Körpers. Zum Beispiel ist die effektive Gewichtskraft F'_G eines vollständig eingetauchten homogenen Körpers mit dem Volumen $V_K = M_K / \rho_K$ in der Flüssigkeit mit der Dichte ρ_{Fl} :

$$F'_G = F_G - F_A \tag{1.17}$$

$$=F_G - F_F \tag{1.18}$$

$$= \rho_K V_K g - \rho_{Fl} V_K g \tag{1.19}$$

$$= (\rho_K - \rho_{Fl}) V_K g \tag{1.20}$$

Falls die Gewichtskraft des Körpers kleiner als die Auftriebskraft ist, $F_G \leq F_A$, schwimmt der Körper auf der Flüssigkeit.

Experiment: Prinzip von Archimedes

Ein Eisenzylinder hängt an einer Federwaage. Die Waage zeigt eine Gewichtskraft von F = 5 N. Der Zylinder hat einen Durchmesser von d = 4 cm und eine Höhe von h = 5 cm. Sein Volumen beträgt demnach $V_Z = \pi (d/2)^2 h \approx 63$ cm³.

Wir tauchen den Zylinder nun vollständig in ein mit Wasser gefülltes Glas ein und messen erneut die Gewichtskraft, die jetzt F' = 4, 3 N beträgt.

Nach Gl. (1.20) erwarten wir mit den Dichtewerten für Eisen $\rho_{Fe} = 7,910^3 \text{ kg/m}^3$ und für Wasser $\rho_{H_2O} = 10^3 \text{ kg/m}^3$:

$$F'_G = (\rho_{Fe} - \rho_{H_2O}) V_Z g \tag{1.21}$$

$$= (7, 9 - 1) \, 10^3 \, 63 \, 10^{-6} \, 10 \, \text{kg m/s}^2 \tag{1.22}$$

$$= 4, 3 N$$
 (1.23)

Diese Erwartung stimmt mit unserer Messung gut überein.

Das Prinzip von Archimedes gilt auch für Gase. Eine Ballonfahrt ist dann möglich, wenn die Gesamtmasse aus Ballonhülle, Gas und Gondel

$$M = m_{Ballon} + m_{Gondel} + m_{Gas} \tag{1.24}$$

kleiner ist, als die Masse der vom Ballon verdrängten Luft:

$$M \le \rho_{Luft} \, V_{Ballon} \tag{1.25}$$

Aufgabe 1.2: Heißluftballon

Gegeben:

Ein Heißluftballon hat vor dem Füllen seiner kugelförmigen Ballonhülle eine Gesamtmasse inklusive der Gondel, der Ballonhülle und den Reisenden von

m = 500 kg. Luft hat bei 20 °C eine Dichte von $\rho_{\circ} = 1, 2 \text{ kg/m}^3$. Nach dem Aufblasen der Ballonhülle und dem Heizen der Luft in der Ballonhülle sinkt die durchschnittliche Dichte der Luft in der Hülle auf $\rho_h = 2/3 \cdot \rho_{\circ}$.

Gesucht:

Wie groß ist der erforderliche Durchmesser der Ballonhülle für das Abheben des Ballons?

(2 Punkte)

Lösung zu Aufgabe 1.2: Heißluftballon

1.3 Luftdruck

Die Masse aller Moleküle, die sich in der Erdatmosphäre befinden, verursacht im Gravitationseinfluss der Erde einen Druck, den sogenannten Luftdruck. Wir verwenden den folgenden Versuchsaufbau, um diesen Luftdruck zu messen.

Experiment: Torricelli'sche Röhre

Die Torricelli'sche Röhre besteht aus einer U-förmigen Glasröhre, die auf der einen Seite offen, auf der anderen Seite geschlossen ist. Sie wird z. B. liegend mit etwas Quecksilber gefüllt und dann so aufgerichtet, dass die geschlossene Seite evakuiert bleibt. Auf der offenen rechten Seite des U-Rohrs wirkt nun der Luftdruck p_{Luft} . Auf der geschlossenen linken Seite wirkt der Druck der Quecksilbersäule p_{Hg} .



Der Druck des Quecksilbers unterhalb des Pegelstands auf der offenen rechten Seite gleicht sich mit dem Quecksilber auf der linken Seite bis zur selben Höhe aus. Relevant ist deswegen nur die Quecksilbersäule auf der geschlossenen linken Seite oberhalb dieser Pegelhöhe. Nach Gl. (1.8) beträgt dieser Druck

$$p_{Hg} = \rho_{Hg} g \,\Delta h. \tag{1.26}$$

Im statischen Fall, d. h. das Quecksilber bewegt sich nicht, ist der Druck auf beiden Seiten gleich groß:

$$p_{Luft} = p_{Hg} \tag{1.27}$$

$$= \rho_{Hg} g \,\Delta h \tag{1.28}$$

Der Luftdruck auf Meereshöhe bei normalen Wetterbedingungen beträgt

1 physikalische Atmosphäre = 1 atm =
$$101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \approx 10^5 \text{ Pa}$$

Bei unserer Röhre mit dem Quecksilber der Dichte $\rho_{Hg} = 13,546 \, 10^3 \, \text{kg/m}^3$ entspricht dieser Luftdruck einer Höhendifferenz von

$$\Delta h_{Hg} = 760 \,\mathrm{mm.} \tag{1.29}$$

Bei der Verwendung von Wasser anstelle von Quecksilber wäre die Höhendifferenz entsprechend dem Dichteunterschied größer:

$$\Delta h_{H_2O} = \Delta h_{Hg} \frac{\rho_{Hg}}{\rho_{H_2O}} \tag{1.30}$$

$$= 760 \,\frac{13,546}{0,998} \,\mathrm{mm} = 10,32 \,\mathrm{m} \tag{1.31}$$

Im Vergleich mit dem Luftdruck auf Meereshöhe von 1 atm ist der Druck im Wasser des Philippinengrabens sehr groß: Er beträgt 1000 atm!

1.3.1 Kompressibilität von Gas

Experiment: Gesetz von Boyle-Mariotte

Ein halbseitig geschlossenes U-Rohr wird mit etwas Wasser befüllt. Dabei entspricht der Druck auf beiden Seiten zunächst dem Luftdruck $p_{\circ} = p_L$, was wir z. B. durch ein Ventil auf der geschlossenen Seite des U-Rohrs erreichen können.

Nun komprimieren wir das mit Luft gefüllte Volumen V_{\circ} . Dazu füllen wir weiteres Wasser in das U-Rohr, bis das Luftvolumen auf der rechten Seite um 1 % des ursprünglichen Volumens verkleinert ist: $V_1 = 0.99 V_{\circ}$.

Wir messen dabei die Druckänderung durch den Unterschied des Pegelstands auf der linken und rechten Seite im U-Rohr. Bei dem Prozess lassen wir die Temperatur des Gases unverändert.

$$p_{L} \downarrow \qquad p_{L} \downarrow \qquad p_{L$$

Für das Komprimieren des Gasvolumens um 1 % benötigen wir eine Wassersäule der Höhe $\Delta h \approx 10$ cm.

1.3 Luftdruck

Vor dem Auffüllen war der Druck der Luft im eingeschlossenen Volumen der äußere Luftdruck, der nach (1.31) einer ca. 10 m hohen Wassersäule entspricht. Wir brauchen demnach für eine Verkleinerung des Volumens um 1 % eine Vergrößerung des Drucks um 0, 1 m/10 m = 1 %.

Dieser inverse Zusammenhang zwischen dem Druck und dem Volumen eines Gases bei konstant gehaltener Temperatur ist als Gesetz von **Boyle-Mariotte** bekannt:

$$p V = const. \tag{1.33}$$

Im Folgenden wenden wir dieses Gesetz von Boyle-Mariotte auf unser Experiment an. Wir erwarten unter Verwendung von (1.32) folgenden Zusammenhang zwischen dem Druck und dem Volumen vor (p_o, V_o) und nach (p_1, V_1) dem Auffüllen mit Wasser:

$$p_{\circ}V_{\circ} = p_1V_1 \tag{1.34}$$

$$p_1 = \frac{V_\circ}{V_1} p_\circ \tag{1.35}$$

$$p_L + \rho g \Delta h = \frac{V_o}{V_1} p_L \tag{1.36}$$

Die erwartete Höhe der Wassersäule

$$\Delta h = \frac{p_L}{\rho g} \left(\frac{V_o}{V_1} - 1 \right) \tag{1.37}$$

$$\approx \frac{10^5 \,\mathrm{Pa}}{10^3 \,\mathrm{kg/m^3} \,10 \,\mathrm{m/s^2}} \left(\frac{1}{0,99} - 1\right) \tag{1.38}$$

$$\approx 10 \,\mathrm{cm}$$
 (1.39)

stimmt mit dem experimentell gemessenen Wert gut überein.

1.3.2 Barometrische Höhenformel

Wir stellen uns eine Luftsäule aus Gasmolekülen vor, die vom Erdboden hoch in die Atmosphäre reicht (senkrechte Koordinate z > 0, Erdboden z = 0). Der Luftdruck sinkt mit steigender Höhe z, wobei es hier zwei ursächliche Beiträge gibt:

- 1. Wie bei der Wassersäule nimmt die Anzahl der Gasmoleküle und damit die Gewichtskraft F = mg der Luftsäule oberhalb einer vorgegebenen Höhe z = h nach oben hin ab.
- 2. Im Gegensatz zu Wasser ist Gas gut kompressibel, so dass die Dichte ρ der Gasmoleküle im unteren Bereich der Luftsäule viel größer ist, als weiter oben.

Die Änderung der Gewichtskraft dF mit zunehmender Höhe dz beträgt:

$$dF = -g\,dm\tag{1.40}$$

$$= -g\,\rho(z)\,dV\tag{1.41}$$

$$= -\rho(z) g A dz \tag{1.42}$$

Das Minuszeichen berücksichtigt die Abnahme der Gewichtskraft mit steigender Höhe dz. Die Dichte $\rho(z)$ ist eine Funktion der Höhe. Das Volumenelement mit der Einheitsfläche A bezeichnen wir mit dV = A dz.

Der Luftdruck nimmt dementsprechend mit steigender Höhe ab (Druckdefinition (1.1)):

$$dp = \frac{dF}{A} \tag{1.43}$$

$$= -\rho(z) g dz \tag{1.44}$$

Um die Höhenabhängigkeit des Luftdrucks zu bestimmen, benötigen wir einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem Druck p und der Dichte ρ . Ein solcher Zusammenhang ist im Gesetz von Boyle-Mariotte formuliert (1.33). Der Luftdruck p in der Höhe h und der Luftdruck p_{\circ} auf Meereshöhe stehen dabei in folgendem Zusammenhang mit den entsprechenden Volumina, die von den Luftmolekülen der vorgegebenen Masse M = const. eingenommen werden:

$$p V = p_{\circ} V_{\circ} \tag{1.45}$$

Wir nehmen bei diesem Zusammenhang an, dass die Temperaturvariationen gemessen auf der Kelvinskala ($0 \text{ K} = -273, 15 \,^{\circ}\text{C}$, Abschn. 3.3) in der Luftsäule gering sind, was bis ca. 50 km Höhe eine auf ca. 20 % gute Näherung ist.

Für diese vorgegebene Masse *M* der Gasmoleküle können wir die Gl. (1.45) für die Dichte auf Meereshöhe ($\rho_{\circ} = M/V_{\circ}$) und die Dichte in der Höhe *h* ($\rho = M/V$) umschreiben:

$$p \frac{M}{\rho} = p_{\circ} \frac{M}{\rho_{\circ}} \tag{1.46}$$

Damit ist die Dichte ρ proportional zum Druck p:

$$\rho = p \, \frac{\rho_{\circ}}{p_{\circ}} \tag{1.47}$$

Eingesetzt in Gl. (1.44) erhalten wir

$$dp = -\rho \, g \, dz \tag{1.48}$$

$$= -p \frac{\rho_{\circ}}{p_{\circ}} g \, dz. \tag{1.49}$$

1.3 Luftdruck

Diese Differenzialgleichung können wir durch Trennung der Variablen und anschließende Integration lösen:

$$\int_{p_{\circ}}^{p(h)} \frac{dp}{p} = -\frac{\rho_{\circ}}{p_{\circ}}g \int_{0}^{h} dz \qquad (1.50)$$

$$\ln\left(p\left(h\right)\right) - \ln\left(p_{\circ}\right) = -\frac{\rho_{\circ}}{p_{\circ}} g h \qquad (1.51)$$

$$\ln\left(\frac{p(h)}{p_{\circ}}\right) = -\frac{\rho_{\circ}}{p_{\circ}} g h$$
(1.52)

Durch Anwendung der Exponentialfunktion auf beide Seiten der Gleichung erhalten wir die sogenannte barometrische Höhenformel:

$$p(h) = p_{\circ} \cdot e^{-\frac{p_{\circ}}{p_{\circ}}gh}$$
(1.53)

Für die Konstante in der Exponentialfunktion ergibt sich experimentell der Wert $\rho_{\circ}/(p_{\circ} g) = 0,1256 \,\mathrm{km}^{-1}.$

Wir vergleichen in der folgenden Abbildung die Höhenabhängigkeit des Drucks unter Wasser und in der Erdatmosphäre.

> $p(h) = p_{\circ} \cdot e^{-\frac{\rho_{\circ}}{p_{\circ}}gh}$ $p(h) = -\rho g h$ p

Luft ist sehr aut kompressibel: Wasser ist kaum kompressibel:



Gegeben:

Wir füllen einen Wetterballon mit Helium, bis er einen Durchmesser von d = 1 m hat. Er steigt daraufhin bis zu einer Höhe von 25 km und zerplatzt.







1.4 Kontinuitätsgleichung

Masse ist eine Eigenschaft von Materie, z. B. eines Atoms, Moleküls oder Körpers. Die Masse dieser Objekte bleibt erhalten. Wir können diese Erhaltung dazu nutzen, um Aussagen über Fließgeschwindigkeiten von Flüssigkeiten in Rohren zu treffen.



Die Masse Δm der Flüssigkeitsscheibe in dem Rohrteil mit der Querschnittsfläche A bewege sich mit der Geschwindigkeit v. Im Zeitintervall Δt verschiebt sich die Scheibe um die Strecke $v \cdot \Delta t$ nach rechts. Zusammen mit der Dichte ρ der Flüssigkeit können wir die Masse Δm beschreiben durch:

$$\Delta m = const. \tag{1.54}$$

$$= \rho \,\Delta V \tag{1.55}$$

$$= \rho A v \Delta t \tag{1.56}$$

Bei dem kleineren Rohrdurchmesser A' ist die Geschwindigkeit für Δm modifiziert:

$$\Delta m = \rho' A' v' \Delta t \tag{1.57}$$

Für inkompressible Flüssigkeiten gilt $\rho = \rho'$. Bei kleinerem Rohrquerschnitt und gleichem Massendurchsatz hat die Flüssigkeit also eine höhere Geschwindigkeit:

$$A v = A' v'$$
(1.58)

Diese Gleichung wird im Sinn der Erhaltung der Masse als **Kontinuitätsgleichung** bezeichnet.

Um den Geschwindigkeitsverlauf von Strömungen zu visualisieren verwenden wir Stromlinien.



Eine Stromlinie ist die Bahnkurve eines Flüssigkeitselements, die wir durch ein Korkstückchen sichtbar machen können. Dichtere Stromlinien implizieren eine größere Geschwindigkeit der Flüssigkeit.

(1.60)

Im Folgenden wollen wir eine allgemeine Formulierung der Kontinuitätsgleichung (1.58) erhalten. Dafür führen wir die sogenannte **Massenstromdichte** j als Produkt aus der Dichte und der Geschwindigkeit der Flüssigkeit ein:

$$\vec{j} \equiv \rho \, \vec{v} \tag{1.59}$$

In der folgenden Abbildung betrachten wir ein Volumen V mit der Masse $M = \int \rho \, dV$ zu einem festen Zeitpunkt t:



Masse fließe nun kontinuierlich durch die Oberfläche *S* in das Volumen *V* hinein oder hinaus. Für beliebig geformte Oberflächen verwenden wir das Oberflächenelement $d\vec{S}$, dessen Ausrichtung durch den Normalenvektor auf das Flächenelement beschrieben wird. Die Geschwindigkeit \vec{v} der Flüssigkeit durch diese Oberfläche kann im Allgemeinen einen Winkel mit der Oberflächennormalen bilden.



Wir interessieren uns für die effektive Oberflächengröße, die senkrecht zur Richtung der Geschwindigkeit durchflossen wird und verwenden deswegen das Skalarprodukt zwischen \vec{v} und $d\vec{S}$.

Mathematischer Einschub: Ringintegral, Oberflächenintegral

Integrale über eine geschlossene Kurve oder eine geschlossene Oberfläche kennzeichnen wir durch ein Kreissymbol auf dem Integralzeichen:

1.4 Kontinuitätsgleichung

Mit den Gln. (1.56) und (1.59) ist dann die Massenänderung im Volumen pro Zeiteinheit durch das Hinausfließen der Masse durch die gesamte Oberfläche gegeben:

$$-\frac{\partial m}{\partial t} = \oint_{S} \rho \, \vec{v} \, d\vec{S} \tag{1.61}$$

$$=\oint_{s}\vec{j}\,d\vec{S}\tag{1.62}$$

Mathematischer Einschub: Integralsatz von Gauß

Die Divergenz bzw. Quellstärke von \vec{j} ist definiert durch

$$\nabla \vec{j} = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}.$$
(1.63)

Für das Vektorfeld der Vektoren \vec{j} bilden wir das Volumenintegral über die Divergenz $\nabla \vec{j}$. Nach dem Satz von Gauß entspricht es dem über die geschlossene Oberfläche des Volumens integrierten Skalarprodukt aus dem Oberflächennormalenvektor $d\vec{S}$ und \vec{j} :

$$\oint_{S} \vec{j} \, d\vec{S} = \int_{V} \nabla \vec{j} \, dV \tag{1.64}$$

Mit dem Integralsatz von Gauß können wir das Oberflächenintegral aus Gl. (1.62) in ein Volumenintegral umwandeln und erhalten

$$-\frac{\partial m}{\partial t} = \int_{V} \nabla \vec{j} \, dV. \tag{1.65}$$

Die linke Seite von Gl. (1.65) lässt sich mit den Größen Dichte und Volumen umschreiben ($m = \rho V$):

$$-\frac{\partial}{\partial t}\int \rho \, dV = \int \nabla \vec{j} \, dV \tag{1.66}$$

$$-\int \frac{\partial \rho}{\partial t} \, dV = \int \nabla \vec{j} \, dV \tag{1.67}$$

Durch Vergleich der Integranden folgt die **differenzielle Form der Kontinuitäts**gleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \vec{j} = 0 \tag{1.68}$$

Beispiel: Gasflasche

Eine Gasflasche enthalte Gas unter hohem Druck und mit dementsprechend hoher Dichte ρ . Zum Zeitpunkt t = 0 wird das Ventil geöffnet und Gas strömt mit der Massenstromdichte $\vec{j} = \rho \vec{v}$ aus der Flasche. Nach der Kontinuitätsgleichung (1.68)

$$\nabla \vec{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \tag{1.69}$$

nimmt die Quellstärke $\nabla \vec{j}$ der ausströmenden Gasmoleküle ab, und zwar entsprechend der mit der Zeit geringer werdenden Dichte ρ des Gases in der Flasche.

1.5 Bernoulli-Gleichung

Die Bernoulli-Gleichung beschreibt die Druckverhältnisse bei fließenden Materialien. Sie basiert auf der Energieerhaltung.



Um die Flüssigkeitsscheibe mit dem Volumen $\Delta V_1 = A_1 \Delta x_1$ im Rohr mit der Querschnittsfläche A_1 um Δx_1 zu verschieben, müssen wir Arbeit gegen den Druck p_1 verrichten. Die entsprechende Kraft ist $F = p_1 A$, und die geleistete Arbeit beträgt:

$$\Delta W_1 = F_1 \,\Delta x_1 \tag{1.70}$$

$$= p_1 A_1 \Delta x_1 \tag{1.71}$$

$$= p_1 \,\Delta V_1 \tag{1.72}$$

Die Flüssigkeitsscheibe gewinnt dabei die potenzielle Energie

$$E_{pot,1} = p_1 \,\Delta V_1. \tag{1.73}$$

Im Rohrbereich mit der Querschnittsfläche A_2 sind die Arbeit und die gewonnene potenzielle Energie entsprechend

$$\Delta W_2 = p_2 \,\Delta V_2 \tag{1.74}$$

$$= E_{pot,2}.$$
 (1.75)

Die kinetischen Energien ($E_{kin} = mv^2/2$) der Flüssigkeitsscheiben sind in den beiden Rohrabschnitten:

$$E_{kin,1} = \frac{1}{2} \rho_1 \,\Delta V_1 \,v_1^2 \tag{1.76}$$

$$E_{kin,2} = \frac{1}{2} \rho_2 \,\Delta V_2 \,v_2^2 \tag{1.77}$$

Das Gesamtsystem sei abgeschlossen, dementsprechend ist die Gesamtenergie

$$E = E_{pot} + E_{kin} \tag{1.78}$$

erhalten. An beiden Stellen des Rohrs gilt dann für die Gesamtenergien:

$$E_1 = E_2$$
 (1.79)

$$E_{kin,1} + E_{pot,1} = E_{kin,2} + E_{pot,2}$$
(1.80)

Durch Einsetzen der Terme (1.73), (1.75), (1.76) und (1.77) erhalten wir:

$$\frac{1}{2}\rho_1 \Delta V_1 v_1^2 + p_1 \Delta V_1 = \frac{1}{2}\rho_2 \Delta V_2 v_2^2 + p_2 \Delta V_2$$
(1.81)

Für inkompressible Flüssigkeiten ist die Dichte $\rho = m/V = const$. Dann sind auch die Volumina bezogen auf dieselbe Masse der Flüssigkeit gleich groß $\Delta V_1 = \Delta V_2$. Damit vereinfacht sich die Gleichung zur sogenannten **Bernoulli-Gleichung**:

$$\underbrace{p_{\circ}}_{Gesamtdruck} = \underbrace{\frac{1}{2}\rho v^{2}}_{Staudruck} + \underbrace{p}_{statischerDruck} = const.$$
(1.82)

Der Gesamtdruck eines abgeschlossenen Systems bleibt konstant. Er setzt sich aus dem Staudruck, dem kinetischen Term, und dem statischen Druck zusammen.

Nach der Kontinuitätsgleichung (1.58) wird die Geschwindigkeit an engen Stellen im Rohr größer. Damit steigt die kinetische Energie bzw. der Staudruck. Wegen der Erhaltung des Gesamtdrucks nimmt der statische Druck entsprechend ab.

Experiment: Bernoulli-Gleichung

Durch ein Glasrohr mit variabler Querschnittsfläche lassen wir Wasser fließen. Das Rohr hat an drei Stellen mit verschiedenen Querschnittsflächen Steigrohre, mit denen der statische Druck angezeigt wird. Zumindest qualitativ lässt sich mit diesem Experiment demonstrieren, dass der statische Druck in Rohrbereichen mit kleiner Querschnittsfläche im Vergleich zu den Bereichen mit großer Querschnittsfläche geringer ist.



1.5.1 Dynamischer Auftrieb

An der Tragfläche eines Flugzeugs kommt es durch unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten zum Auftrieb.



An der Oberseite des Profils sind die Stromlinien dichter, also ist nach der Kontinuitätsgleichung (1.58) die Geschwindigkeit der Luftmoleküle höher:

$$v_1 > v_2$$
 (1.83)

Nach der Bernoulli-Gleichung (1.82) wird damit der Druck oberhalb der Tragfläche geringer:

$$p_1 < p_2$$
 (1.84)

Es kommt also aufgrund des Druckunterschieds zu der Auftriebskraft \vec{F} , die uns das Fliegen ermöglicht.



Überdruckbereich

1.5.2 Hydrodynamisches Paradoxon

Experiment: Hydrodynamisches Paradoxon

Wir lassen Druckluft durch ein Rohr mit der Querschnittsfläche A_1 strömen. Die Luft tritt durch die Öffnung der Größe A_2 zwischen dem Rohrende und einer Scheibe mit der Querschnittsfläche *S* und der Masse *m* aus.



Die Scheibe ist dabei durch Führungsstifte an das Rohr fixiert. Lassen wir die Druckluft durch das Rohr strömen, hören wir ein periodische Schlagen der Scheibe.

Nach der Bernoulli-Gleichung (1.82) werden die Druckverhältnisse innerhalb des Rohrs beschrieben durch:

$$p_{\circ} = \frac{1}{2} \rho \, v_1^2 + p_1 \tag{1.85}$$

Zwischen Öffnung und Scheibe sind die Druckverhältnisse entsprechend:

$$p_{\circ} = \frac{1}{2} \rho \, v_2^2 + p_2 \tag{1.86}$$

Die Scheibe erfährt dann eine Auftriebskraft F_A , wenn der statische Druck p_2 im Austrittsbereich des Rohrs kleiner als der äußere Luftdruck $p_L > p_2$ ist:

$$F_A = (p_L - p_2) S (1.87)$$

Ist die Auftriebskraft sogar größer als die Gewichtskraft der Scheibe, so wird die Scheibe angehoben:

$$F_A > F_G = m \cdot g \tag{1.88}$$

Ausgehend von den beiden Bernoulli-Gleichungen (1.85) und (1.86) erhalten wir für den statischen Druck p_2 in der Öffnung:

$$p_2 + \frac{1}{2}\rho v_2^2 = p_1 + \frac{1}{2}\rho v_1^2$$
(1.89)

$$p_2 = p_1 + \frac{1}{2} \rho \left(v_1^2 - v_2^2 \right)$$
(1.90)

$$= p_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 \left(1 - \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2 \right)$$
(1.91)

Nach der Kontinuitätsgleichung (1.58) gilt:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{A_1}{A_2}$$
(1.92)

Wenn die Öffnung A_2 kleiner als der Rohrquerschnitt A_1 ist, wird die Geschwindigkeit der ausströmenden Druckluft bei A_2 größer: $v_2 > v_1$. Wegen der Erhaltung der Gesamtenergie bzw. des Gesamtdrucks wird der statische Druck p_2 kleiner als p_1 :

$$p_2 = p_1 - \frac{1}{2} \rho v_1^2 \left(\left(\frac{A_1}{A_2} \right)^2 - 1 \right)$$
(1.93)

Mit den Gln. (1.87) und (1.88) erhalten wir die Bedingung für das Anheben der Scheibe:

$$F_A > F_G \tag{1.94}$$

$$(p_L - p_2) \ S > m \ g \tag{1.95}$$

$$\left[p_L - p_1 + \frac{1}{2}\rho v_1^2 \left(\left(\frac{A_1}{A_2}\right)^2 - 1\right)\right] \cdot S > m g$$
(1.96)

Bei genügend kleiner Öffnung A_2 wird die Scheibe also angehoben, wodurch die Öffnung A_2 noch kleiner wird und sich der Auftrieb weiter verstärkt.

1.5 Bernoulli-Gleichung

Die Scheibe verstopft im nächsten Augenblick die Austrittsöffnung A_2 . Die ausströmende Druckluft schiebt die Scheibe zurück in ihre Ausgangsposition. Von dort startet der Prozess erneut, so dass sich eine periodische Bewegung der Scheibe zwischen Verschluss- und Ausgangsposition ergibt. Das ist die Ursache für das laute Geräusch der Scheibe.

Kapitel 2 Thermische Ausdehnung

Die Ausdehnung von Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen hängt von der Temperatur ab. Für Festkörper und Flüssigkeiten ist diese temperaturabhängige Ausdehnung zusätzlich stark vom Material abhängig.

Für Gase finden wir für die Temperaturabhängigkeit des Gasvolumens und des Gasdrucks einen gemeinsamen Koeffizienten, der nur geringfügig materialabhängig ist. Daraus erhalten wir einen Zusammenhang zwischen dem Druck, dem Volumen und der Temperatur eines Gases, der uns zum sogenannten idealen Gasgesetz führt.

2.1 Längenausdehnung

Die Längenausdehnung fester Körper ist bei nicht zu großen Temperaturschwankungen proportional zur Temperatur:

$$l_2 = l_1(1 + \alpha(T_2 - T_1))$$
(2.1)



Die Konstante α heißt linearer Ausdehnungskoeffizient:

$$\alpha = \frac{l_2 - l_1}{l_1 (T_2 - T_1)} = \frac{\Delta l}{l_1 \Delta T}$$
(2.2)

Er beschreibt die relative Längenänderung $\Delta l/l$ pro Grad Temperaturänderung gemessen in Celsius (°C) oder Kelvin (K) (Abschn. 3.3).

Beispiel: Längenausdehnungskoeffizient

Bei 20 °C ist der Längenausdehnungskoeffizient für

α (Eisen)	$= 12 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\mathrm{K}}$
α (Aluminium)	$= 23 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\mathrm{K}}.$

Die Ausdehnung muss z. B. beim Bau von Brücken, Schienen und Freileitungen berücksichtigt werden.

Beispiel: Eisenbahnschiene

Eine Eisenbahnschiene habe bei 20 °C eine Länge von 20 m. Bei 40 °C ist die Schiene $\Delta l = 20 \text{ m} \cdot 20 \text{ K} \cdot 12 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{ K}} \approx 0,5 \text{ cm}$ länger.

Experiment: Längenausdehnung

Durch ein Messingrohr mit der anfänglichen Länge $l_1 = 500 \text{ mm}$ (bei $T_1 = 20 \text{ °C}$) wird kochendes Wasser der Temperatur $T_2 = 100 \text{ °C}$ geleitet.



Wir messen die Längenausdehnung des Rohrs, die $\Delta l = 0, 9$ mm beträgt. Die Temperaturänderung ist $\Delta T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C} - 20 \text{ }^{\circ}\text{C} = 80 \text{ }^{\circ}\text{C} = 80 \text{ K}$. Damit ergibt sich der Längenausdehnungskoeffizient von Messing:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_1} \frac{1}{\Delta T} = \frac{0,9}{500} \frac{1}{80} \frac{1}{K} = 22,5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$$

Diese Messung ist in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert für Messing: $\alpha = 22, 5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$.

Experiment: Bimetallschalter

Ein Bimetall besteht aus zwei aneinandergeklebten Metallblechen, die aus verschiedenen Metallsorten mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten hergestellt sind. Die Erwärmung des Bimetalls führt zu seiner Verbiegung.



Mit einem Bimetall können wir elektrische Schaltkreise wärmeabhängig steuern.

Experiment: Bolzensprenger

Eine große Metallschraube wird in einem Stahlgestell befestigt und unter Erwärmung nur der Schraube immer fester angezogen.

Anschließend wird die Schraube mit kaltem Wasser übergossen. Das Schraubenmaterial zieht sich gegen seine Halterung so stark zusammen, dass die Metallschraube zerspringt.

Als mikroskopisches Bild der Längenausdehnung können wir uns folgendes Potenzialbild der Atome im Festkörper vorstellen:



Der mittlere Abstand der Atome hängt von der Temperatur ab. Bei erhöhter Temperatur befinden sich die Atome auf höheren Energieniveaus. Durch die Asymmetrie des Potenzials wachsen auf der mikroskopischen Skala die mittleren Atomabstände. Damit steigt die makroskopische Ausdehnung des Körpers.

2.2 Volumenausdehnung fester, flüssiger Stoffe

Wir betrachten folgendes Volumen mit den Kantenlängen l_1, l_2, l_3 :



Bei der Erhöhung der Temperatur werden alle Kantenlängen nach Gl. (2.1) vergrößert und das ursprüngliche Volumen V_1 vergrößert sich entsprechend auf V_2 :

$$V_1 = l_1 \cdot l_2 \cdot l_3 \tag{2.3}$$

$$V_2 = l_1 \left(1 + \alpha \,\Delta T \right) \cdot l_2 \left(1 + \alpha \,\Delta T \right) \cdot l_3 \left(1 + \alpha \,\Delta T \right) \tag{2.4}$$

$$= V_1 \left(1 + \alpha \,\Delta T\right)^3 \tag{2.5}$$

$$= V_1 \left(1 + 3\alpha \Delta T + \underbrace{3(\alpha \Delta T)^2 + (\alpha \Delta T)^3}_{\text{klein für } \alpha \Delta T \ll 1}\right)$$
(2.6)

Wir nähern die Volumenänderung zur 1. Potenz im Ausdehnungskoeffizienten α :

$$V_2 \approx V_1 (1 + \underbrace{3\alpha}_{\equiv \gamma} \Delta T) \tag{2.7}$$

Der Faktor

$$\gamma = \frac{V_2 - V_1}{V_1 \,\Delta T} \tag{2.8}$$

heißt Volumenausdehnungskoeffizient für Festkörper und Flüssigkeiten.

Beispiel: Ausdehnungskoeffizient Flüssigkeit

Bei 20 °C sind die Ausdehnungskoeffizienten für Quecksilber und Ethanol:

$$\gamma \text{ (Quecksilber)} = 1, 8 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{K}}$$
$$\gamma \text{ (Ethanol)} = 1, 1 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$$

2.3 Thermische Ausdehnung von Gasen

2.3.1 Volumenausdehnung von Gasen

Wenn wir die Temperatur eines Gases ändern und gleichzeitig den Gasdruck p konstant halten, so beobachten wir auch für Gase eine lineare Volumenausdehnung mit der Temperaturänderung ΔT :

$$V_2 = V_1(1 + \gamma_V \Delta T) \tag{2.9}$$

$$\gamma_V = \frac{\Delta V}{V_1 \,\Delta T} \tag{2.10}$$

Der Index V des Ausdehnungskoeffizienten γ_V zeigt an, dass es sich um eine reine Volumenausdehnung handelt.

2.3.2 Temperaturabhängigkeit des Gasdrucks

Mit einer Temperaturänderung ändert sich im Allgemeinen auch der Gasdruck p. Im folgenden Experiment werden wir den Einfluss der Temperatur des Gases auf den Gasdruck untersuchen.




Dieser lineare Zusammenhang zwischen Druckänderung und Temperaturänderung bei konstantem Volumen V = const. ist im **Gay-Lussac-Gesetz** formuliert:

$$p_2 = p_1(1 + \gamma_p \,\Delta T) \tag{2.14}$$

Der Index p des Koeffizienten γ_p indiziert hier die Druckänderung:

$$\gamma_p = \frac{\Delta p}{p_1 \,\Delta T} \tag{2.15}$$

Experimentell finden wir keinen Unterschied zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten bei konstantem Druck (2.10) und dem Ausdehnungskoeffizienten bei konstantem Volumen (2.15):

$$\gamma_p = \gamma_V \equiv \gamma \tag{2.16}$$

Mit Hilfe unseres Experiments mit dem Gasthermometer können wir den Wert des Ausdehnungskoeffizienten γ bestimmen. Wir vernachlässigen dabei die kleine Volumenänderung des Gases durch das Messverfahren.

Ausgehend von Gl. (2.11) setzen wir das Gay-Lussac-Gesetz (2.14) ein, um die Höhendifferenz Δh als Funktion der Temperaturänderung ΔT zu erhalten:

2.3 Thermische Ausdehnung von Gasen

$$\Delta h = \frac{p_p - p_L}{\rho_{H_2O} g} \tag{2.17}$$

$$=\frac{p_L(1+\gamma\,\Delta T)-p_L}{\rho_{H_2O}\,g}\tag{2.18}$$

$$= \underbrace{\frac{\rho_L \gamma}{\rho_{H_2 O g}}}_{=\delta} \Delta T \tag{2.19}$$

Aus der gemessenen Steigung δ der Geraden (siehe 2.13) erhalten wir mit

$$\delta = \frac{p_L \gamma}{\rho_{H_2 O g}} = 0,03 \,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{K}}$$
(2.20)

den Wert

$$\gamma = \frac{\rho_{H_2O}g}{p_L}\delta = \frac{10^3 \, 10}{10^5} \, 0,03 \, \frac{1}{\mathrm{K}} = 3 \cdot 10^{-3} \, \frac{1}{\mathrm{K}}$$
(2.21)

in der Nähe der typischen Ausdehnungskoeffizienten für Gase, die in dem folgenden Beispiel aufgeführt sind.

Beispiel: Ausdehnungskoeffizient für Gase

γ

$$\gamma$$
 (He) = 3, 660 \cdot 10⁻³ $\frac{1}{K}$
 γ (O₂) = 3, 672 \cdot 10⁻³ $\frac{1}{K}$
(ideales Gas) = 3, 661 \cdot 10⁻³ $\frac{1}{K}$ (2.22)

Das sogenannte ideale Gas wird im Abschn. 3.1 definiert.

2.3.3 Zusammenhang: Druck, Volumen, Temperatur bei Gasen

Die Gleichheit der Koeffizienten γ (2.16) in der Ausdehnungsgleichung (2.9) und im Gay-Lussac-Gesetz (2.14) impliziert einen direkten Zusammenhang zwischen dem Druck p, dem Volumen V und der Temperatur T bei Gasen.

Nach dem Gesetz von Boyle-Mariotte p V = const. (1.33) verhalten sich Druck und Volumen bei konstanter Temperatur invers zueinander. Bei einer logarithmischen Auftragung im Druck-Volumen-Diagramm haben diese Hyperbeln Geradenform:

$$lg(p V) = lg(const.)$$
(2.23)

$$lg(p) = -lg(V) + lg(const.)$$
(2.24)



Um das Temperaturverhalten des Gases zu verstehen, nehmen wir als Ausgangspunkt (p_1, V_1, T_1) und erhöhen im Sinn des Gay-Lussac-Gesetzes (2.14) die Temperatur bei konstantem Volumen V_1 :

$$p_2 - p_1 = p_1 \gamma (T_2 - T_1)$$
 bei $V_1 = const.$ (2.25)

Am Ende des Prozesses befindet sich das Gassystem am Punkt (p_2 , V_1 , T_2).

Genauso können wir durch Temperaturerhöhung das Volumen bei konstantem Druck vergrößern (Gl. (2.9)) und das System zum Punkt (p_1, V_2, T_2) bringen:

$$V_2 - V_1 = V_1 \gamma (T_2 - T_1)$$
 bei $p_1 = const.$ (2.26)

Für eine bestimmte Temperaturänderung $T_1 \rightarrow T_2$ beobachten wir also eine relative Vergrößerung des Drucks für $V_1 = const.$, die genauso groß ist, wie eine relative Vergrößerung des Volumens für $p_1 = const.$:

$$\frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{V_2 - V_1}{V_1}$$
 für $\Delta T = const.$ (2.27)

Daher stehen die Hyperbeln in der Abbildung oben in direktem Zusammenhang mit der Temperatur.

Folgender Ansatz mit einer noch zu bestimmenden Größe r

$$p V = r T \tag{2.28}$$

führt zur konsistenten Beschreibung der relativen Druckänderungen bzw. Volumenänderungen bei der Temperaturdifferenz ΔT . Er ist ein Ansatz für die sogenannte ideale Gasgleichung, die wir im Abschn. 2.4 vorstellen werden.

Zunächst testen wir diesen Ansatz im Bezug auf die experimentellen Zusammenhänge zwischen Druck, Volumen und Temperatur eines Gassystems. Für die Druckänderung bei konstantem Volumen V_1 subtrahieren wir den Ansatz für die Zustände (p_1, V_1, T_1) und (p_2, V_1, T_2) :

2.3 Thermische Ausdehnung von Gasen

$$p_2 V_1 = r T_2 \tag{2.29}$$

$$p_1 V_1 = r T_1 \tag{2.30}$$

$$(p_2 - p_1) = \frac{r}{V_1} \Delta T$$
 (2.31)

Für die Volumenänderung bei konstantem Druck p_1 subtrahieren wir den Ansatz für die Zustände (p_1, V_1, T_1) und (p_1, V_2, T_2) :

$$p_1 V_2 = r T_2 \tag{2.32}$$

$$p_1 V_1 = r T_1 \tag{2.33}$$

$$(V_2 - V_1) = \frac{r}{p_1} \Delta T$$
 (2.34)

Aus den Gln. (2.31) und (2.34) erhalten wir für $\Delta T = const.$ wie erwartet (2.27):

$$\frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \tag{2.35}$$

Bislang beschreibt unser Ansatz (2.28) relative Änderungen von Druck, Volumen und Temperatur eines Gassystems. Die Abhängigkeit von der Menge des Gases, das sich im betrachteten System befindet, wollen wir ebenfalls in die Gleichung einbeziehen. Dafür führen wir zunächst den Begriff der Stoffmenge ein.

2.3.4 Stoffmenge

Die Anzahl *N* der Atome bzw. Moleküle können wir über die sogenannte Stoffmenge ausdrücken. Die Stoffmenge vereinfacht das Experimentieren und die Übertragung unserer Überlegungen zwischen verschiedenen Gasen.

Stoffmenge in Mol: 1 mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus genau so vielen Teilchen besteht, wie Atome in 0, 012 kg des Kohlenstoffnukleids ${}^{12}C$ enthalten sind.

Beispiel: Molmasse eines Gases

- 1 mol Heliumgas He entspricht der Molmasse $M_{mol} = 4$ g He
- 1 mol Wasserstoffgas H_2 entspricht $M_{mol} = 2 \text{ g } H_2$

Anzahl der Teilchen pro Mol: Die Anzahl der Teilchen in der Stoffmenge 1 mol beträgt

$$N_A = 6,02214179 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \,. \tag{2.36}$$

Diese Zahl wird als **Avogadro-Konstante** bezeichnet. Die Anzahl N der Teilchen im Volumen V erhält man somit aus der Anzahl ν der Mole und der Avogadro-Konstanten

$$N = \nu N_A \,. \tag{2.37}$$

Molvolumen: Die Stoffmenge 1 mol verschiedener (idealer) Gase nimmt unter gleichen Bedingungen (Temperatur, Druck) das gleiche Volumen ein:

$$V_{mol}(p = 10^5 \text{ Pa}, T = 0 \,^{\circ}\text{C}) = 22, 4 \,\text{dm}^3$$
 (2.38)

Die Anzahl N der Teilchen im Gasvolumen V lässt sich so alternativ über das Volumenverhältnis ausdrücken:

$$N = \nu N_A \tag{2.39}$$

$$=\frac{V}{V_{mol}}N_A \tag{2.40}$$

Anzahl der Mole: Die Anzahl der Mole eines Gases können wir damit aus verschiedenen Größen berechnen. Bekannt sein müssen entweder die Anzahl der Teilchen *N* im Gas, sein Volumen *V* bei $p = 10^5$ Pa und T = 0 °C, oder seine Masse *M*:

$$\nu = \frac{N}{N_A} \tag{2.41}$$

$$=\frac{V}{V_{mol}}$$
(2.42)

$$=\frac{M}{M_{mol}}$$
(2.43)

2.4 Ideales Gasgesetz

Wir befassen uns im Folgenden mit der Abhängigkeit unseres Ansatzes p V = r T (2.28) von der Menge des Gases. Dazu führen wir folgendes Gedankenexperiment durch.

Experiment: Größe eines Gassystems

Wir füllen zwei gleich große Behälter mit Volumina V mit jeweils derselben Stoffmenge ν von Helium-Atomen. Beide Gassysteme haben Zimmertemperatur T_{\circ} und denselben Gasdruck p_{\circ} .

Anschließend vergrößern wir das eine Gassystem, indem wir die beiden Behälter zu einem einzigen Behälter mit dem Volumen 2V zusammenfügen und damit die Gasatome der gesamten Stoffmenge 2ν zusammenbringen.

Volumen und Stoffmenge sind bei diesem Vorgang proportional zueinander $(V \propto \nu)$, während gleichzeitig die Temperatur T_{\circ} und der Druck p_{\circ} unverändert bleiben.

Die Größe r im Ansatz (2.28) ist also proportional zur Gasmenge ν , so dass wir mit einer neuen Konstanten R schreiben können:

$$p_{\circ} V = \nu R T_{\circ} \tag{2.44}$$

Die Konstante *R* bezeichnet die **allgemeine Gaskonstante** mit dem experimentellen Wert

$$R = 8,314472 \frac{J}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$
(2.45)

Anstelle der Stoffmenge ν wird häufig auch die Anzahl *N* der Gasatome verwendet. Mit dem Zusammenhang $\nu = N/N_A$ (2.41) können wir entsprechend umrechnen:

$$\nu R = N \underbrace{\frac{1}{N_A} R}_{\equiv k}$$
(2.46)

Die Größe k bezeichnet die sogenannte Boltzmann-Konstante. Sie hat den Wert

$$k = 1,3806504 \cdot 10^{-23} \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \,. \tag{2.47}$$

Die allgemeine Gaskonstante R (2.45) und die Boltzmann-Konstante k (2.47) stehen über die Avogadro-Konstante N_A (2.36) in direktem Zusammenhang:

$$R = k N_A \tag{2.48}$$

Damit erhalten wir zwei alternative, übliche Formulierungen für das ideale Gasgesetz:

$$p V = N k T = v R T$$
(2.49)

Die Eigenschaft "ideales" Gas bezieht sich auf die Wechselwirkungseigenschaften der Gasatome bzw. -moleküle und wird im folgenden Abschn. 3.1 erklärt.

Bislang haben wir relative Änderungen des Drucks, des Volumens, der Temperatur und der Gasmenge untersucht. Die Temperatur T in der idealen Gasgleichung (2.49) wird in Kelvin (K) gemessen. Damit sind auch absolute Vorhersagen durch diese Gleichung möglich. Vor solchen Anwendungen werden wir zunächst die physikalische Bedeutung der Temperatur T in Abschn. 3.2 untersuchen.

Der Zusammenhang zwischen dem Gasdruck p, dem Gasvolumen V, der Temperatur T und der Anzahl ν der Mole des Gases spielt bei vielen Überlegungen, die wir später im Rahmen der Thermodynamik (Kap. 5) diskutieren werden, eine wichtige Rolle.

Eine übliche Visualisierungsmöglichkeit des idealen Gasgesetzes ist die folgende Darstellung auf linearen Achsen: Trägt man den Druck p als Funktion des Volumens V auf und hält die Temperatur T = const. konstant, so erhält man Hyperbeln:



Kapitel 3 Kinetische Gastheorie

Die mikroskopische Bewegung von Atomen bzw. Molekülen eines Gases spielt eine entscheidende Rolle für die makroskopischen Größen, mit denen wir dieses Gas charakterisieren.

Wir werden sehen, dass die absolute Temperatur eines Gases bis auf eine Konstante der mittleren kinetischen Energie seiner Gasatome entspricht.

Zur Beschreibung der individuellen Geschwindigkeiten von Gasatomen werden wir die Maxwell-Boltzmann-Verteilung als Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Geschwindigkeiten vorstellen.

3.1 Energie der Gasatome

3.1.1 Ideales Gas

Wir betrachten zunächst ein Gas in einem würfelförmigen Volumen:



Das Gas bestehe aus *N* Atomen oder Molekülen, die sich in dem Volumen mit den Geschwindigkeiten \vec{v}_i bewegen.

Der Durchmesser der Atome ist $d \approx 10^{-10}$ m. Der mittlere Abstand zwischen zwei Atomen sei \overline{r} . Man spricht von einem **idealen Gas**, falls $\overline{r} \gg d$ ist und eine Wechselwirkung zwischen zwei Atomen nur für Abstände r < d auftritt.



Wir werden im Folgenden die Stöße der Gasatome mit den Wänden untersuchen und den Druck berechnen, den N Atome auf die Wände des Volumens ausüben.

3.1.2 Wandstöße eines Atoms

Durch ihre Bewegungen innerhalb des Volumens stoßen die Gasatome wiederholt gegen die Wände und üben dabei eine Kraft auf die Wände aus.

Wir betrachten hier die 1-dimensionale Bewegung des *i*-ten Atoms mit der Geschwindigkeit \vec{v}_i und berechnen seine Kraft auf eine Wand.



Seine Flugzeit zwischen zwei Stößen mit derselben Wand beträgt:

$$|\vec{v}_i| = \frac{2a}{\Delta t} \tag{3.1}$$

$$\Delta t = \frac{2a}{|\vec{v}_i|} \tag{3.2}$$



Bei jedem Stoß mit der Wand wird der Impulsvektor $\vec{p}_i = m \vec{v}_i$ des Atoms um 180° gedreht. Dabei bezeichnet *m* die Masse des Gasatoms. Wir nehmen an, dass alle Stöße elastisch sind, d. h. m = const. und $|\vec{v}_i| = |\vec{v}'_i|$. Der Impuls \vec{p}_w , der dabei auf die Wand übertragen wird, entspricht der Impulsänderung des Atoms:

$$\vec{p}_w = \vec{p}_i - \vec{p}'_i \tag{3.3}$$

$$= m \left(\vec{v}_i - \vec{v}_i' \right) \tag{3.4}$$

$$= 2 m \, \vec{v}_i \tag{3.5}$$

Den Betrag der Kraft \vec{F}_i , die das *i*-te Atom bei jedem Stoß auf die Wand ausübt, berechnen wir unter Berücksichtigung der Gln. (3.2) und (3.5):

3.1 Energie der Gasatome

$$F_i = \frac{|\vec{p}_w|}{\Delta t} \tag{3.6}$$

$$=\frac{2\,m\,v_i^2}{2\,a}\tag{3.7}$$

$$=\frac{m\,v_i^2}{a}\tag{3.8}$$

Wir visualisieren die Wandstöße von Atomen in einem makroskopischen Experiment mit kleinen Stahlkugeln und messen die Kraft, die die Kugeln auf eine Wand ausüben.

Experiment: Wandstöße von Atomen

Wir lassen Kugeln der Masse m = 2, 1g in konstanten Zeitabständen $\Delta t \approx 0, 5$ s aus der Höhe h = 0, 22 m auf eine Balkenwaage fallen. Damit erzeugen wir einen Impulsübertrag pro Zeiteinheit und messen die entsprechende Kraft auf der Waage.



Mit Hilfe der Waage bestimmen wir die durch den Kügelchenaufprall erzeugte effektive Masse zu $M_{eff} = 1, 6$ g. Die experimentell gemessene Kraft $F = g M_{eff}$ ist also mit g = 10 m/s²

$$F = 1, 6 \cdot 10^{-2} \,\mathrm{N}.\tag{3.9}$$

Im Rahmen unserer Überlegungen zu Wandstößen würden wir folgende Kraft erwarten: Die Geschwindigkeit eines Kügelchens, das aus der Höhe *h* auf die Waage fällt, ist wegen der konstanten Beschleunigung *g* und wegen $h = g t^2/2$ bzw. $t = \sqrt{2h/g}$ und v = gt: $v = \sqrt{2gh}$. Der Impulsübertrag eines Kügelchens auf die Waage beträgt nach Gl. (3.5):

$$p_w = 2 m v \tag{3.10}$$

$$= 2m\sqrt{2gh} \tag{3.11}$$

Die erwartete Kraft ergibt sich aus der Impulsänderung pro Zeiteinheit:

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} \tag{3.12}$$

$$=\frac{2m\sqrt{2}gh}{\Delta t}$$
(3.13)

$$=\frac{2\cdot 0,0021\,\mathrm{kg}\cdot\sqrt{2\cdot 10\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^{2}}\cdot 0,22\,\mathrm{m}}}{0,5\,\mathrm{s}}$$
(3.14)

$$= 1, 8 \cdot 10^{-2} \,\mathrm{N} \tag{3.15}$$

Dieser Wert liegt nahe am Messwert (3.9) und ist im Rahmen der moderaten Messgenauigkeit der Apparatur mit unserer Erwartung konsistent.

3.1.3 Gasdruck

Den Druck p, den die Gasatome auf die Wände unseres würfelförmigen Volumens V mit der Kantenlänge a ausüben, berechnen wir in diesem Abschnitt.

Im Mittel fliegt ein Drittel der N Atome gegen eine Wand. Dabei haben die Atome als Mittelwert des Quadrats ihrer Geschwindigkeiten

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N}(v_1^2 + v_2^2 + \ldots + v_N^2).$$
(3.16)

Für die mittlere Gesamtkraft auf eine Wand folgt mit (3.8):

$$\overline{F} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N} F_i \tag{3.17}$$

$$= \frac{1}{3} \frac{m}{a} \left(v_1^2 + v_2^2 + \ldots + v_N^2 \right)$$
(3.18)

$$=\frac{1}{3}N\frac{m}{a}\overline{v^2} \tag{3.19}$$

Der Druck *p* der Gasatome auf die Wand mit der Fläche a^2 beträgt dann nach der Definitionsgleichung (1.1) und mit dem würfelförmigen Volumen $V = a^3$:

$$p = \frac{\overline{F}}{a^2} \tag{3.20}$$

$$=\frac{1}{3}\frac{Nm}{a^3}\overline{v^2} \tag{3.21}$$

$$=\frac{1}{3}\frac{Nm}{V}\overline{v^2}$$
(3.22)

Fassen wir Druck und Volumen auf einer Seite der Gleichung zusammen, erhalten wir

3.2 Absolute Temperatur

$$p V = \frac{1}{3} N m \overline{v^2}.$$
 (3.23)

3.1.4 Kinetische Energie

Alternativ können wir auf der rechten Seite der Gleichung auch die mittlere kinetische Energie der Atome

$$\overline{E}_{kin} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$
(3.24)

verwenden. Durch Einsetzen in die Gl. (3.23) erhalten wir folgenden theoretischen Zusammenhang zwischen dem Druck p, dem Volumen V und der mittleren kinetischen Energie \overline{E}_{kin} zusammen mit der Anzahl N der Atome:

$$p V = \frac{2}{3} N \overline{E}_{kin}$$
(3.25)

Bei fester mittlerer kinetischer Energie \overline{E}_{kin} der N Gasatome erwarten wir, dass das Produkt aus Gasdruck und Gasvolumen konstant bleibt. Dieser Zusammenhang ist uns bereits als Gesetz von Boyle-Mariotte bekannt (1.33).

3.2 Absolute Temperatur

Die experimentellen Beobachtungen über die Druck-, Volumen- und Temperaturabhängigkeit von Gasen, die uns in Abschn. 2.4 zum idealen Gasgesetz geführt haben, zusammen mit den theoretischen Überlegungen zu idealen Gasen implizieren, dass sich der makroskopische Temperaturbegriff auf mikroskopische Bewegungsenergie zurückführen lässt.

Wir vergleichen das ideale Gasgesetz pV = NkT (2.49) und die Gleichung $pV = 2/3 N \overline{E}_{kin}$ (3.25):

$$p V = \frac{2}{3} N \overline{E}_{kin}$$
(3.26)

$$p V = N k T \tag{3.27}$$

Der Vergleich ergibt:

$$\overline{E}_{kin} = \frac{3}{2} k T \tag{3.28}$$

Wir erhalten damit einen direkten Zusammenhang zwischen der mittleren kinetischen Energie der Atome und der Temperatur! Da die Bewegungsenergie $\overline{E}_{kin} > 0$ immer positiv ist, ist auch die **absolute Temperatur** *T* auf einer positiven Skala zu messen. Ihre Einheit ist **Kelvin** (K) und wurde nach dem Physiker Lord Kelvin (1824–1907) benannt.

Die Boltzmann-Konstante k (2.47) gibt dabei den grundlegenden Umrechnungsfaktor zwischen Temperatur in Kelvin und Energie in Joule an.

3.2.1 Freiheitsgrade

Bislang haben wir den Spezialfall eines 1-atomigen Gases betrachtet, das sich in die drei Raumrichtungen x, y und z bewegen kann. In einer Verallgemeinerung des Zusammenhangs zwischen Energie und Temperatur für Gasmoleküle werden auch Energiegrößen innerhalb der Moleküle berücksichtigt. Diese werden als Freiheitsgrade bezeichnet.

Beispiel: Freiheitsgrade

Die Größe f bezeichnet die Anzahl der **Freiheitsgrade** der Atome bzw. Moleküle.

• Atome:

f = 3 (Translationsfreiheitsgrade in x-, y- und z-Richtung) • Hantelförmige Moleküle (z. B. N_2): Bei sehr niedrigen Temperaturen ist auch in diesem Fall f = 3. Bei höheren Temperaturen werden Rotationen der Moleküle möglich, d. h. f = 5 mit 3 Translations- und 2 Rotationsfreiheitsgraden. Bei den Rotationen liefert eine Rotation um die Achse des Moleküls wegen des verschwindenden Trägheitsmoments keinen Beitrag. Bei noch höheren Temperaturen gibt es Schwingungsbewegungen der beiden Atome gegeneinander, so dass f = 7 ist (3 Translations- plus 2 Rotations- plus 2 Vibrationsfreiheitsgrade, wobei jeweils ein Freiheitsgrad für die kinetische und die potenzielle Energie gezählt wird). Die Erhöhung der Zahl der Freiheitsgrade mit steigender Temperatur wird erst mit der Quantenmechanik verständlich.

Damit lautet der allgemeine Zusammenhang zwischen der mittleren kinetischen Energie und der Temperatur unter Berücksichtigung der Freiheitsgrade des Atoms bzw. Moleküls (vergleiche mit (3.28)):

$$\overline{E}_{kin} = \frac{f}{2} k T \tag{3.29}$$

3.2.2 Innere Energie

Die innere Energie U eines Gases im Volumen V ist die gesamte kinetische Energie seiner N Atome bzw. Moleküle (vergleiche mit (3.29)):

$$U = N \frac{f}{2} k T \tag{3.30}$$

3.3 Celsius- und Kelvinskala

Die Temperatur wurde ursprünglich auf der Celsiusskala gemessen. Die beiden Fixpunkte auf der Skala sind durch den Gefrierpunkt ($T_1 = 0$ °C) und den Siedepunkt ($T_1 = 100$ °C) von Wasser bei einem Luftdruck von 1 atm gegeben. Die Ausdehnung von Quecksilber definiert dann die Temperaturdifferenz von 1 °C als den Hundertsten Skalenteil zwischen den beiden Fixpunkten.

Die heutige Definition beruht auf der Kelvinskala mit seinen Fixpunkten bei dem absoluten Nullpunkt T = 0 K (Gl. (3.29)) und beim Tripelpunkt von Wasser T = 273, 16 K. Mit dem Tripelpunkt werden die Bedingungen definiert, bei denen Wasser in seinen festen, flüssigen und dampfförmigen Phasen gleichzeitig existieren kann (Abschn. 6.3).

Nach Konvention sind die Temperaturdifferenzen ΔT gemessen in Kelvin (K) und in Celsius (°C) gleich groß.

Für die Umrechnung zwischen der Celsius- und der Kelvinskala nutzen wir das ideale Gasgesetz (2.49) und das Gay-Lussac-Gesetz (2.14) für $V = V_{\circ} = const$. Im idealen Gasgesetz steht die absolute Temperatur *T* in Kelvin:

$$p_1 V_{\circ} = N k T_1 \tag{3.31}$$

$$p_2 V_{\circ} = N k T_2 \tag{3.32}$$

$$\Rightarrow \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{3.33}$$

Im Gay-Lussac-Gesetz können wir die Temperatur-Differenz $\Delta T^C = T_2^C - T_1^C$ in Celsius messen, wobei wir hier als Referenzwert $T_1^C = 0$ °C verwenden:

$$p_2 = p_1(1 + \gamma \Delta T^C) \tag{3.34}$$

$$\Leftrightarrow \frac{p_2}{p_1} = 1 + \gamma \,\Delta T^C \tag{3.35}$$

Einsetzen von (3.33) in (3.35) ergibt:

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 + \gamma \left(T_2^C - T_1^C \right)$$
(3.36)

$$T_2 = T_1 + \gamma T_1 (T_2^C - T_1^C)$$
(3.37)

$$\underbrace{T_2 - T_1}_{\equiv \Delta T(\mathbf{K})} = \gamma T_1 \underbrace{(T_2^C - T_1^C)}_{\equiv \Delta T(^\circ \mathbf{C})}$$
(3.38)

Aufgrund der Konvention, dass die Temperaturdifferenzen gemessen in Kelvin und in Celsius gleich groß sein sollen, gilt für ein ideales Gas (2.22):

$$\gamma T_1 = 1 \tag{3.39}$$

$$T_1 = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{3,661 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{K}^{-1}} = 273,15 \,\mathrm{K}$$
(3.40)

Zusammen mit Gl. (3.38)

$$T_2 - T_1 = T_2^C - \underbrace{T_1^C}_{=0\,^{\circ}\text{C}}$$
(3.41)

folgt die Umrechnung zwischen den Temperaturskalen:

$$T^{C}(^{\circ}C) = T(K) - 273, 15 K$$
 (3.42)

3.4 Geschwindigkeitsverteilung

Die Geschwindigkeit von Atomen bzw. Molekülen in einem Gas folgt der **Maxwell-Boltzmann-Verteilung**. Mit ihr wird eine Wahrscheinlichkeitsdichte für die Geschwindigkeiten der Atome formuliert:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2k T}}$$
(3.43)

Die exakte Form wird in der statistischen Physik begründet. Wir interessieren uns hier für das Verständnis der verschiedenen Terme.

Den Exponentialterm in (3.43)

$$e^{-\frac{m\,v^2}{2\,k\,T}}\tag{3.44}$$

bezeichnet man als **Boltzmann-Faktor**. Er enthält im Zähler des Arguments die kinetische Energie $E_{kin} = mv^2/2$ des individuellen Gasatoms. Im Nenner steht das Produkt aus der Boltzmann-Konstanten *k* und der absoluten Temperatur *T*, das nach Gl. (3.29) bis auf eine Konstante der mittleren kinetischen Energie der Gasatome entspricht. Der Boltzmann-Faktor dominiert bei großen Geschwindigkeitswerten *v*.

3.4 Geschwindigkeitsverteilung



Bei kleinen Geschwindigkeiten v ist der erste Term (v^2) in Gl. (3.43) dominant. Der Faktor in der Verteilung (3.43)

$$\left(\frac{m}{2\pi\,k\,T}\right)^{\frac{3}{2}}\tag{3.45}$$

folgt aus der Bedingung, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit P, alle Gasatome mit einer Geschwindigkeit anzutreffen, P = 1 sein muss.

Wenn wir die Temperatur des Gases erhöhen, wird im Mittel die Geschwindigkeit größer. Da die Exponentialfunktion e^{-x} für steigende *x*-Werte fällt, ist für $T_2 > T_1$

$$e^{-1/T_2} > e^{-1/T_1}.$$
 (3.46)

Gleichzeitig sinkt das Maximum der Verteilung, da der Normierungsterm kleiner wird:

$$T_2^{-\frac{3}{2}} < T_1^{-\frac{3}{2}} \tag{3.47}$$

Somit verschiebt sich die gesamte Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung mit höherer Temperatur zu höheren Geschwindigkeiten und verbreitert sich.



Kapitel 4 Wärme

In diesem Kapitel definieren wir den Begriff der Wärme als eine Form von Energie und entwickeln eine Vorstellung von den mikroskopischen Mechanismen, die eine Wärmeaufnahme durch ein Gas oder einen Festkörper ermöglichen.

Außerdem werden wir die Transportmechanismen für Wärme vorstellen: Konvektion, Wärmeleitung und Wärmestrahlung.

4.1 Wärmeenergie

Experiment: Reibungswärme

Ein Gewicht mit der Masse m hängt an einem Kupferband, das über einem drehbaren Metallzylinder liegt.



Beim Drehen messen wir mit einem Thermometer die Temperatur des Zylinders, die sich durch die erzeugte Reibungswärme leicht erhöht.

Beim Drehen verrichten wir die Arbeit

$$\Delta W = s F. \tag{4.1}$$

Dabei bezeichnet $s = 2\pi r N$ die zurückgelegte Wegstrecke auf der Zylinderoberfläche bei insgesamt N Umdrehungen. F = m g ist die Gewichtskraft der am Kupferband hängenden Masse. Die mechanische Arbeit berechnen wir damit zu

$$\Delta W = 2 \pi r N m g. \tag{4.2}$$

Durch das Drehen wird Reibungswärme produziert, die wir durch den Temperaturanstieg ΔT des Zylinders messen.

Experimentell zeigt sich, dass die geleistete Arbeit linear mit der Temperaturerhöhung ΔT des Materials zusammenhängt und auch proportional zu der Masse M des erwärmten Materials ist. Außerdem ist die Arbeit, die man für eine Temperaturerhöhung leisten muss, stark materialabhängig. Insgesamt ergibt sich mit einer Materialkonstanten c folgender Zusammenhang zwischen der mechanisch geleisteten Arbeit und der Temperaturänderung:

$$\Delta W = c M \Delta T \tag{4.3}$$

Im Experiment wird die mechanisch geleistete Arbeit ΔW vom Körper als Wärmemenge ΔQ aufgenommen:

$$\Delta Q = \Delta W \tag{4.4}$$

Wärme ist eine Form der Energie, die in der Einheit Joule gemessen wird.

Wir können also eine Wärmeänderung bei Kenntnis der Materialkonstanten *c* und der Masse *M* eines Körpers makroskopisch durch die Temperaturänderung des Körpers bestimmen:

$$\Delta Q = c M \Delta T \tag{4.5}$$

Die Materialkonstante c heißt **spezifische Wärme**. Sie bezeichnet die benötigte Wärmemenge, um in 1 kg des Materials eine Temperaturerhöhung von 1 K zu erreichen.

Beispiel: Spezifische Wärme

Bei konstantem Druck von p = 101325 Pa und konstanter Temperatur T = 20 °C sind typische Werte für spezifische Wärmen:

$$c \text{ (Wasser)} = 4,187 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$
$$c \text{ (Eisen)} = 0,45 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$
$$c \text{ (Aluminium)} = 0,896 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Aufgabe 4.1: Reibungswärme

Gegeben:

Ein drehbarer Eisenzylinder hat den Radius r = 2 cm und eine Höhe von h = 5 cm. Eisen hat eine Dichte $\rho \approx 8 \, 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Seine spezifische Wärme beträgt $c = 0, 45 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$. Die Masse des am Band hängenden Gewichts sei m = 1 kg.



Gesucht:

Wie oft muss Roland kurbeln, um die Temperatur des Eisenzylinders um $\Delta T = 10 \text{ K}$ zu erhöhen?

(2 Punkte)

Lösung zu Aufgabe 4.1: Reibungswärme

4.2 Spezifische Molwärme

4.2.1 Spezifische Molwärme von Gasen

Bislang haben wir die spezifische Wärme auf die Masse (Temperaturänderung pro Kilogramm Material) bezogen. Alternativ können wir uns auf die Molmasse beziehen. Dieser Weg führt zu einem mikroskopischen Verständnis, wie Stoffe Wärme aufnehmen. Wir betrachten zunächst Gase und dann Festkörper.

4.2.1.1 Spezifische Wärme bei konstantem Volumen

Die innere Energie U eines Gases (3.30) können wir durch Energiezufuhr in der Form von Wärme Q erhöhen. Wenn wir das Volumen konstant halten, entspricht die Änderung der inneren Energie ΔU der zugeführten Wärmemenge ΔQ :

$$\Delta U = \Delta Q \tag{4.6}$$

Beide Energieformen verhalten sich proportional zur Temperaturdifferenz (3.30), (4.5):

$$\Delta U = N \, \frac{f}{2} \, k \, \Delta T \tag{4.7}$$

$$\Delta Q = c M \Delta T \tag{4.8}$$

Die Umrechnung auf die Anzahl der Mole erhalten wir mit $\nu = M/M_{mol} = N/N_A$ (Gln. (2.41) und (2.43)):

$$\Delta U = \nu N_A \frac{f}{2} k \,\Delta T \tag{4.9}$$

$$\Delta Q = \nu \underbrace{c \, M_{mol}}_{\equiv C_V} \Delta T \tag{4.10}$$

Hierbei ist C_V die **spezifische Molwärme**. Der Index V dient zur Verdeutlichung, dass das Volumen V konstant ist. Aus beiden Gleichungen erhalten wir wegen $\Delta U = \Delta Q$ (4.6)

$$\mathcal{C}_V \equiv c \, M_{mol} = N_A \, k \, \frac{f}{2}. \tag{4.11}$$

Alternativ verwenden wir die Gaskonstante R (2.45) und erhalten

$$\mathcal{C}_V = \frac{f}{2} R \,. \tag{4.12}$$

Die Wärmeeigenschaften eines Gases werden also durch die Anzahl seiner Freiheitsgrade und damit durch die molekularen Eigenschaften des Gases bestimmt!

Ein 1-atomiges Gas (z. B. Helium) besitzt f = 3 Freiheitsgrade der Translation (Abschn. 3.2). Ein Hantelmolekül hat abhängig von der Temperatur bis zu f = 7 Freiheitsgrade (z. B. Stickstoff N₂). Komplexere Moleküle haben zusätzliche Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade (z. B. $f(NO_2)=12$).

Um die Freiheitsgrade z. B. der Rotation oder Vibration eines Gasmoleküls anzuregen, benötigen wir nach der Quantenmechanik jeweils bestimmte Mindestenergien. Die Skizze zeigt eine stufenförmige Temperaturabhängigkeit der spezifischen Molwärme verschiedener Gase, die diese Mindestenergien für die verschiedenen Freiheitsgrade anzeigt.



Oberhalb der Mindestenergien stehen die jeweiligen Freiheitsgrade für die Wärmekapazität des Gases zur Verfügung. Da wir entsprechend der Maxwell-Boltzmann-Verteilung (3.43) ein Ensemble von Molekülen mit verschiedenen kinetischen Energien im Gas haben, sind die Stufen als Funktion der Temperatur ausgewaschen.

4.2.1.2 Spezifische Wärme bei konstantem Druck

Nach dem idealen Gasgesetz p V = v R T (2.49) erhöht sich bei konstantem Volumen V = const. der Druck p, wenn sich die Temperatur T erhöht: $\Delta p \propto \Delta T$.

Wenn wir umgekehrt den Druck p konstant halten und eine Temperaturerhöhung im Gas durch Wärmezufuhr verursachen, muss sich entsprechend (2.49) das Gasvolumen vergrößern $\Delta V \propto \Delta T$.

Im Folgenden werden wir die spezifische Molwärme für den Fall des konstanten Drucks p = const. bestimmen. Das Volumen V eines bis auf eine Seite geschlossenen Gasbehälters kann durch einen Stempel mit der Querschnittsfläche A variiert werden. Der Druck des Gases auf den Stempel ist:



Wenn sich der Druck des Gases erhöht, kann das Gassystem durch Volumenausdehnung Arbeit leisten:

$$\Delta W = F \,\Delta x \tag{4.14}$$

$$= p A \Delta x \tag{4.15}$$

$$= p \,\Delta V \tag{4.16}$$

Wegen des idealen Gasgesetzes pV = vRT (2.49) können wir für p = const. diese Volumenarbeit umschreiben:

$$\Delta W = \nu R \,\Delta T \tag{4.17}$$

Die Energie, die dem Gas durch die Wärmemenge ΔQ zugeführt wird, wird zum einen nach Gl. (4.10) in Temperaturerhöhung ΔT umgewandelt. Zum anderen wird sie nach Gl. (4.17) in Ausdehnungsarbeit ΔW umgesetzt, um den Druck p = const. zu halten:

$$\Delta Q = \nu \, \mathcal{C}_V \, \Delta T + \nu \, R \, \Delta T \tag{4.18}$$

$$= \nu \underbrace{(\mathcal{C}_V + R)}_{\equiv \mathcal{C}_p} \Delta T \tag{4.19}$$

Die Struktur der Gleichung ist dieselbe wie (4.10), so dass wir als spezifische Molwärme C_p bei konstantem Druck p

$$\mathcal{C}_p = \mathcal{C}_V + R \tag{4.20}$$

identifizieren. Diese Gleichung schreiben wir alternativ mit Gl. (4.12) in Abhängigkeit der Gaskonstanten R und der Zahl der Freiheitsgrade f:

$$\mathcal{C}_p = \frac{f+2}{2}R \tag{4.21}$$

Der Quotient der spezifischen Molwärmen heißt Adiabatenkoeffizient:

$$\kappa = \frac{\mathcal{C}_p}{\mathcal{C}_V} = \frac{f+2}{f}$$
(4.22)

Er hängt nur noch von der Anzahl der Freiheitsgrade des Gases ab.

4.2.2 Spezifische Molwärme von Festkörpern

Die Gitterstruktur fester Körper ermöglicht Schwingungen in drei Raumrichtungen, aber keine Translation oder Rotation. Wir zählen für Vibrationsfreiheitsgrade f = 2, jeweils ein Freiheitsgrad für die kinetische und die potenzielle Energie, so dass wir in diesem vereinfachten Modell für Festkörper insgesamt f = 6 Freiheitsgrade erwarten.

Das Volumen des Festkörpers ändert sich nur minimal, so dass wir für die spezifische Molwärme eines Stoffs den konstanten Wert

$$\mathcal{C}_V = \frac{f}{2}R = 3R \tag{4.23}$$

erhalten. Dieser Zusammenhang heißt das Dulong-Petit-Gesetz.

Experimentell wird das Gesetz bei genügend hohen Temperaturen für verschiedene Festkörpermaterialien bestätigt.



4.3 Wärmetransport

Wir kennen drei Mechanismen, mit denen Wärmeenergie transportiert wird:

- Konvektion = Transport durch Bewegung von Masse,
- Wärmeleitung = Transport durch Materie hindurch, und
- Wärmestrahlung = Elektromagnetische Wellen.

4.3.1 Konvektion

Experiment: Konvektion

Wir füllen einen Wasserbehälter und färben die untere Wasserschicht mit einer geeigneten Tinte. Dann heizen wir den Behälter von unten und beobachten das Aufsteigen der gefärbten Wasserschicht.



Vor dem Heizen hat das Wasser die Temperatur T_1 und die Dichte $\rho_1 = m_{\circ}/V_1$. Durch das Erwärmen der unteren Wasserschichten auf die Temperatur T_2 dehnt sich das Wasser der Masse m_{\circ} in einem unten liegenden Testvolumen V_1 nach Gl. (2.7) aus:

$$V_2 = V_1(1 + \gamma \Delta T) \tag{4.24}$$

In der unteren Wasserschicht ist damit die Dichte $\rho_2 = m_{\circ}/V_2$ geringer, als die Dichte ρ_1 in der oberen Wasserschicht.

Nach dem Prinzip von Archimedes reduziert sich die Gewichtskraft des Wassers im Volumen V_2 der unteren Wasserschicht nach Gl. (1.20) auf:

$$F = (\rho_2 - \rho_1) V_2 g \tag{4.25}$$

$$= \left(\frac{m_{\circ}}{V_2} - \frac{m_{\circ}}{V_1}\right) V_2 g \tag{4.26}$$

$$= \left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right) m_{\circ} g \tag{4.27}$$

Wir berechnen die Temperaturabhängigkeit dieser Gewichtskraft durch Einsetzen von Gl. (4.24):

$$F = (1 - (1 + \gamma \,\Delta T)) \, m_{\circ} \, g \tag{4.28}$$

$$= -\gamma \,\Delta T \,m_{\circ} \,g \tag{4.29}$$

Die erwärmte Flüssigkeit steigt also nach oben, gleichzeitig sinkt Flüssigkeit mit der Temperatur T_1 aus den kälteren Zonen nach unten.

Beispiel: Konvektion

Der Ausdehnungskoeffizient für Wasser ist γ (*Wasser*) = 2, 1 · 10⁻⁴ 1/K. Für eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 10$ K ergibt sich nach Gl. (4.29) eine nach oben gerichtete Kraft von

$$F = -2, 1 \cdot 10^{-3} \, m \, g. \tag{4.30}$$

Sie entspricht zwei Promille der Gewichtskraft von Wasser.

Derselbe Konvektionsmechanismus tritt auch bei Gasen auf und spielt zum Beispiel beim Wetter eine Rolle. Der Erdboden wird durch die Sonne erwärmt, so dass die erwärmte Luft aufsteigt. Von der Seite fließt kalte Luft nach, es entstehen Windbewegungen.

4.3.2 Wärmeleitung

Experiment: Wärmeleitung

Wir verbinden zwei Wasserbehälter durch einen Metallstab mit der Querschnittsfläche A.



Wir heizen den linken Behälter auf $T_1 = 100$ °C und halten den rechten Behälter auf Zimmertemperatur $T_2 = 20$ °C. Entlang des Stabs entsteht ein Temperaturgefälle dT/dx, das wir mit einem Thermometer nachweisen können.

Durch die Querschnittsfläche A des Stabs fließt pro Zeiteinheit Δt die Wärmeenergie ΔQ . Diese Energiestromdichte

$$J = \frac{\Delta Q}{A \,\Delta t} \tag{4.31}$$

verursacht ein näherungsweise lineares Temperaturgefälle $\Delta T/\Delta x$ entlang des Stabs.

In differenzieller Schreibweise erhalten wir also folgende Gleichung für die Wärmeleitung:

$$\frac{dQ}{A\,dt} = -\lambda \frac{dT}{dx} \tag{4.32}$$

Die entsprechende Proportionalitätskonstante λ heißt **Wärmeleitvermögen** oder auch Wärmeleitzahl. Sie hängt vom Material des Stabs ab und kann aus dem obigen Experiment direkt bestimmt werden.

Beispiel: Wärmeleitvermögen

Typische Werte für das Wärmeleitvermögen verschiedener Materialien sind:

$$\lambda(unlegierter Stahl) = 50 \frac{W}{m \cdot K}$$
$$\lambda(Beton) = 1, 5 \frac{W}{m \cdot K}$$
$$\lambda(Glas) = 0, 8 \frac{W}{m \cdot K}$$
$$\lambda(Luft) = 0,025 \frac{W}{m \cdot K}$$

Luft ist also ein guter Isolator.

4.3.3 Wärmestrahlung

Selbst im Vakuum gibt ein warmer Körper Wärme ab, zum Beispiel wärmt die Sonne die Erde. Hier gibt es keine Materie mit deren Hilfe die Wärme transportiert wird, sondern die Wärme wird durch elektromagnetische Wellen übertragen.

Die Intensität J (Energiestromdichte) der elektromagnetischen Wellen wird durch das **Stefan-Boltzmann'sche Strahlungsgesetz** beschrieben:

$$J = \frac{dE}{A\,dt} = \sigma \,T^4 \tag{4.33}$$

Dabei bezeichnet E die Energie der Strahlung, A ist die Oberflächengröße des abstrahlenden Körpers und T ist die Temperatur, die in dieses Gesetz zur *vierten Potenz* eingeht!

Die Proportionalitätskonstante σ ist die Stefan-Boltzmann-Konstante

$$\sigma = 5,6704 \cdot 10^{-8} \,\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{K}^4}.\tag{4.34}$$

Sie bezieht sich auf einen Körper, der in idealer Weise Strahlung absorbieren und emittieren kann, den sogenannten "schwarzen Körper".

Befindet sich der Körper nicht im Vakuum, so konkurrieren die drei Mechanismen des Wärmetransports untereinander. Je höher die Temperatur ist, desto größer wird der relative Beitrag der Strahlung, da dieser Beitrag mit T^4 wächst.

4.3.4 Wärmeisolierung

Um bei dem Bau eines Gebäudes minimale Wärmeverluste zu erreichen, sind kritische Elemente

- die Wände und die Fenster aufgrund der Wärmeleitung,
- undichte Fugen wegen der Konvektion und
- Fenster wegen der Wärmestrahlung.

Es ist in der Baubranche üblich, Material und Dicke zu einem sogenannten *u*-Wert zusammenzufassen:

$$\frac{dQ}{dt} = \underbrace{\frac{\lambda}{L}}_{\equiv u} \underbrace{A}_{=1 \text{ m}^2} \underbrace{(T_1 - T_2)}_{=1 \text{ K}}$$
(4.35)

 \leftarrow 30 cm \rightarrow

10 cm

Der u-Wert gibt die transportierte Wärmeleistung pro m² bei einer Temperaturdifferenz von 1K an und sollte möglichst klein sein.

Beispiel: Wärmeisolierung Wände

Die Wärmeisolierung von Außenwänden ist stark materialabhängig. Geeignete Kombinationen verschiedener Materialien führen zu guten Isolationswerten.

Porenbeton

$$L = 30 \text{ cm}, \qquad \lambda = 0, 1 \frac{W}{m \cdot K}$$
$$u = 0, 3 \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

Mineralwolle

$$L = 10 \text{ cm}, \qquad \lambda = 0,04 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$
$$u = 0,4 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$$



Beispiel: Einfachverglaste Fenster

netische Wellen das Glas durchqueren.

Eine Glasscheibe von d = 5 mm Dicke hat nach dem obigen Beispiel einen u-Wert von

$$u = \frac{\lambda_{Glas}}{d} = \frac{0,8}{0,005} \frac{W}{m^2 \cdot K} \approx 160 \frac{W}{m^2 \cdot K}.$$
 (4.36)

Allerdings ergibt sich in der Nähe der Scheibenoberfläche eine Konvektionsströmung von Luft. Diese Grenzschicht hat einen Isolationseffekt, so dass sich *u*-Werte ergeben von

$$u = \frac{\lambda_{Luft}}{d} = \frac{0,025}{0,005} \frac{W}{m^2 \cdot K} = 5 \frac{W}{m^2 \cdot K}.$$
 (4.37)
Glas
Luft
Luft
Grenzschicht
Dazu kommen allerdings Verluste durch die Wärmestrahlung, da elektromag-

56

Beispiel: Doppelt verglaste Fenster

Günstiger ist die Situation bei doppelt verglasten Fenstern. Hier wirkt die Luft bzw. ein Gas als Isolator.



Typische Werte liegen bei

$$u = 3 \,\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{K}}.\tag{4.38}$$

Eine weitere Verbesserung der Isolation kann man dadurch erzielen, dass man gegen Wärmestrahlungsverluste eine reflektierende Schicht für elektromagnetische Wellen im Infrarotbereich auf die Scheibe aufdampft.



Damit und mit weiteren Verbesserungen (z. B. dreifache Verglasung) erhält man Werte von $u = 1 \frac{W}{m^2 \cdot K}$ und darunter. Bei diesen Gläsern kommt der Wärmeverlust in die gleiche Größenordnung wie der von Wänden. Entsprechende Glaspaläste fallen daher nicht mehr automatisch unter die Rubrik der Energieverschwender.

Kapitel 5 Thermodynamik

Zentrales Thema der Thermodynamik sind Änderungen des Zustands eines Gassystems, z. B. eine Volumenänderung.

Wir werden die drei Hauptsätze der Thermodynamik vorstellen, in denen als Basis für den Ablauf von Prozessen die Energieerhaltung, die natürliche Prozessrichtung durch die Entropie und das Verhalten am Temperaturnullpunkt formuliert sind.

Weiterhin werden wir Zustandsänderungen klassifizieren und periodisch ablaufende Zustandsänderungen für den Bau thermodynamischer Maschinen kennenlernen.

5.1 Thermodynamische Zustände

5.1.1 Zustandsgrößen

Zustandsgrößen sind Messgrößen, mit denen wir den Zustand eines Gassystems beschreiben. Beispiele für Zustandsgrößen sind:

- Druck p
- Volumen V
- Temperatur T
- Entropie S
- Chemische Zusammensetzung

Ist ein System im Gleichgewicht, so ändern sich diese Größen nicht mit der Zeit, sie sind **stationär**.

5.1.2 Zustandsänderungen

Namenskonventionen für Spezialfälle von Änderungen am System sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Messgröße	Bedingung	Zustandsänderung
Temperatur	T = const.	isotherm
Druck	p = const.	isobar
Volumen	V = const.	isochor
Entropie	$\Delta S = 0$	isentrop
Wärmeaustausch	$\Delta Q = 0$	adiabatisch
System & Umgebung	-	

5.2 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Der erste Hauptsatz beschreibt die Energieerhaltung im betrachteten System:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \tag{5.1}$$

Die innere Energie U (3.30) eines Systems nimmt um ΔU zu, wenn eine Wärmemenge ΔQ von außen zugeführt wird oder mechanische Arbeit ΔW am System geleistet wird.

In der Thermodynamik wird üblicherweise folgende **Vorzeichenkonvention** verwendet: Mechanische Arbeit, die dem System zugeführt wird, wird positiv gerechnet. Arbeit, die das System leistet, wird negativ gerechnet. Genauso werden dem System zugeführte Wärmemengen positiv gerechnet und vom System abgegebene Wärmemengen negativ.

Beispiel: Komprimieren eines Gases

Wir verrichten mechanische Arbeit an einem wärmeisolierten System, indem wir das im Volumen eingeschlossene Gas mit einem Stempel mit der Querschnittsfläche *A* komprimieren.



Wir verrichten mit dem Stempel Arbeit gegen den Druck p des Gases bzw. gegen die Kraft

$$\vec{F} = -p \, A \, \vec{e}_x. \tag{5.2}$$

Unsere von außen am System verrichtete Arbeit zählen wir nach Vorzeichenkonvention positiv und erhalten:

$$dW = \vec{F} \, \vec{e}_x \, dx \tag{5.3}$$

$$= -p A dx \tag{5.4}$$

$$= -p \, dV \tag{5.5}$$

Für den 1. Hauptsatz der Thermodynamik (5.1) ergibt sich wegen des wärmeisolierten Systems, d. h. kein Wärmeaustausch dQ = 0:

$$dU = dW \tag{5.6}$$

$$= -p \, dV \tag{5.7}$$

Die z. B. durch Kompression dV < 0 des Gassystems von außen geleistete mechanische Arbeit dW führt zu einer Erhöhung der inneren Energie dU.

5.3 Spezielle Zustandsänderungen

Wir untersuchen hier die Konsequenzen des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik für mehrere Spezialfälle von Zustandsänderungen eines Gases. In den folgenden Kapiteln betrachten wir einfachheitshalber jeweils ein Mol eines idealen Gases. Natürlich können alle Ergebnisse für ein größeres System sofort mit der Anzahl der Mole ν korrigiert werden.

5.3.1 Isochore Prozesse

Isochore Prozesse sind Prozesse, bei denen sich das Volumen des Gassystems nicht ändert (V = const). Diese Bedingung impliziert nach Gl. (5.5), dass keine mechanische Arbeit geleistet wird:

$$dW = 0 \tag{5.8}$$

Damit lautet der 1. Hauptsatz der Thermodynamik (5.1) für isochore Prozesse:

$$dU = dQ + \underbrace{dW}_{=0} \tag{5.9}$$

Wird zum Beispiel dem System von außen eine Wärmemenge dQ zugeführt, wird sie vollständig in zusätzliche innere Energie dU umgesetzt.

Nach Gl. (4.10) folgt der zugeführten Wärme eine Temperaturerhöhung des Systems entsprechend seiner spezifischen Molwärme C_V :

5 Thermodynamik

$$dQ = C_V \, dT \tag{5.10}$$

Damit erhalten wir einen Zuwachs an innerer Energie im System mit der Steigung C_V :

$$dU = \mathcal{C}_V \, dT \tag{5.11}$$



Diesen Zusammenhang erhalten wir auch nach Gl. (3.30) für die innere Energie von einem Mol ($\nu = 1$) Gas:

$$U = N \frac{f}{2} k T = v \frac{f}{2} N_A k T = \underbrace{\frac{f}{2}}_{=C_V} R T$$
(5.12)

Mit $C_V = (f/2) R$ nach Gl. (4.12) erhalten wir konsistent

$$dU = \mathcal{C}_V \, dT. \tag{5.13}$$

5.3.2 Isotherme Prozesse

Bei einem isothermen Prozess bleibt die Temperatur des Gassystems unverändert (T = const.). Wegen der Gl. (5.11) gibt es im ersten Hauptsatz (5.1) damit keine Änderung der inneren Energie des Systems:

$$dU = 0 \tag{5.14}$$

Eine von außen am System verrichtete Kompressionsarbeit dW wird vollständig als Wärmeenergie dQ vom System wieder abgegeben:

$$\underbrace{dU}_{=0} = dQ + dW \tag{5.15}$$

Wir berechnen diese mechanische Arbeit nach Gl. (5.5) und erhalten für die abgegebene Wärmemenge:

5.3 Spezielle Zustandsänderungen

$$-dQ = dW \tag{5.16}$$

$$= -p \, dV \tag{5.17}$$

Die gesamte am Gassystem geleistete Arbeit berechnen wir über das entsprechende Volumenintegral und berücksichtigen dabei die Druckänderung durch Einsetzen der idealen Gasgleichung für ein Mol Gas, p V = R T (2.49):

$$\Delta W = -\int_{V_1}^{V_2} p \, dV \tag{5.18}$$

$$= -\int_{V_1}^{V_2} \frac{R\,T}{V} \,dV \tag{5.19}$$

$$= R T \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \tag{5.20}$$

Da bei einer Kompression $V_2 < V_1$ ist, ist die am System geleistete mechanische Arbeit positiv: $\Delta W > 0$. Die gesamte Wärmemenge ΔQ , die das System daraufhin wieder abgibt, ist wie in der Vorzeichenkonvention formuliert nach Gl. (5.16) negativ: $\Delta Q = -\Delta W < 0$.

Wenn umgekehrt das Gassystem die Wärmemenge $\Delta Q > 0$ aufnimmt und damit mechanische Arbeit ΔW durch Expansion des Gasvolumens leistet, ist $V_2 > V_1$. Die mechanische Arbeit des Systems ist dann nach Gl. (5.20) negativ ($\Delta W < 0$) und ist mit der Vorzeichenkonvention der Thermodynamik ebenfalls konsistent.

In einem Druck-Volumen-Diagramm lässt sich die mechanische Arbeit (5.18) als Fläche unter der Kurve direkt ablesen. Diese geleistete Arbeit ist demnach vom Prozessweg abhängig, der vom System durchlaufen wird.



5.3.3 Adiabatische Prozesse

Bei adiabatischen Prozessen findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt:

$$dQ = 0 \tag{5.21}$$
Damit ändert sich die innere Energie U des Systems nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (5.1) nur auf Grund von mechanischer Arbeit W:

$$dU = \underbrace{dQ}_{=0} + dW \tag{5.22}$$

Für eine von außen dem System zugeführte Kompressionsarbeit erhalten wir mit Gl. (5.5):

$$dU = -p \, dV \tag{5.23}$$

Wir können diese drei Variablen auf zwei Variable reduzieren, indem wir auf der linken Seite dieser Gleichung den Zusammenhang $dU = C_V dT$ (5.11) verwenden. Auf der rechten Seite können wir den Druck *p* über die ideale Gasgleichung *p V* = *R T* (2.49) ersetzen und dann die Gaskonstante über die spezifischen Molwärmen $R = C_p - C_V$ (4.20) ausdrücken:

$$C_V dT = -\frac{RT}{V} dV \tag{5.24}$$

$$C_V dT = -\left(C_p - C_V\right) T \frac{dV}{V}$$
(5.25)

Diese Differenzialgleichung können wir durch Trennung der Variablen und anschließende Integration lösen. Wir verwenden als Abkürzung den Adiabatenkoeffizienten $\kappa = C_p/C_V$ aus Gl. (4.22):

$$\frac{dT}{T} = -\left(\frac{\mathcal{C}_p}{\mathcal{C}_V} - 1\right)\frac{dV}{V}$$
(5.26)

$$\int \frac{1}{T} dT = -(\kappa - 1) \int \frac{1}{V} dV$$
(5.27)

$$\ln(T) = -(\kappa - 1) \ln(V) + const.'$$
 (5.28)

$$\ln\left(T \ V^{\kappa-1}\right) = const.' \tag{5.29}$$

Durch Anwenden der Exponentialfunktion erhalten wir eine Formulierung der sogenannten Adiabatengleichungen:

$$T V^{\kappa-1} = const.$$
(5.30)

Alternativ können wir diese Gleichung auch für den Druck p und das Volumen V formulieren. Ersetzen wir T durch die ideale Gasgleichung p V = R T, so erhalten wir

$$\frac{p V}{R} V^{\kappa-1} = const.', \tag{5.31}$$

5.4 Kreisprozesse

beziehungsweise in der bekannten Schreibweise:

$$p V^{\kappa} = const. \tag{5.32}$$

In einem Druck-Volumen-Diagramm sind uns die isothermen Zustandsänderungen bereits wegen des idealen Gasgesetzes (2.49) als Hyperbeln der Form $p \sim 1/V$ bekannt. Zum Vergleich sind in der folgenden Abbildung auch adiabatische Prozesse eingezeichnet, deren Hyperbeln $p \sim 1/V^{\kappa}$ (5.32) etwas steiler verlaufen, da $\kappa = (f + 2)/f > 1$ (4.22) ist.



5.4 Kreisprozesse

Als Kreisprozess bezeichnet man einen Vorgang, in dem ein System verschiedene Zustände durchläuft und zum Anfangspunkt zurückkehrt.



Die gesamte verrichtete Arbeit entspricht der vom Weg eingeschlossenen Fläche. Die Fläche unterhalb der unteren Kurve hebt sich nämlich bei der Differenzbildung der Wege $1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 1$ auf.

In einem sogenannten **reversiblen Prozess** kann der Prozess in beide Richtungen verlustfrei durchlaufen werden.

Kreisprozesse unserer realen Welt sind **irreversible Prozesse**. Zum Beispiel verlieren ein Automotor oder eine Dampfmaschine beim Durchlaufen des Prozesses durch Reibung Energie. Um den Anfangszustand wieder zu erreichen, muss zusätzliche Energie investiert werden.

5.4.1 Carnot-Kreisprozess

In diesem Kapitel wollen wir untersuchen, welcher Bruchteil der einem System zugeführten Wärmeenergie maximal in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann. Wir betrachten dazu als Gedankenexperiment die sogenannte **Carnot-Maschine**.



Die einzelnen Schritte dieses Kreisprozesses sind:

- 1) Anfangs befindet sich das Gassystem im Zustand (V_1, p_1, T_1) .
- $1 \rightarrow 2$) Durch die Zufuhr der Wärmemenge ΔQ_1 von außen leistet das System mechanische Arbeit in Form einer **isothermen Expansion**, bei der die Temperatur $T_1 = const.$ bleibt.
- 2) Das System ist im Zustand (V_2 , p_2 , T_1).
- $2 \rightarrow 3$) In diesem Prozess vergrößert das jetzt wärmeisolierte System sein Volumen durch eine **adiabatische Expansion**. Dabei sinkt seine innere Energie und damit seine Temperatur auf T_2 ab.
- 3) Das Gassystem befindet sich nun im Zustand (V_3, p_3, T_2) .
- $3 \rightarrow 4$) Durch von außen geleistete mechanische Arbeit erfährt das System eine **isotherme Kompression**. Das System gibt dabei die Wärmemenge ΔQ_2 bei der konstanten Temperatur T_2 ab.
- 4) Das System ist im Zustand (V_4 , p_4 , T_2).
- $4 \rightarrow 1$) In diesem Prozess wird das System wärmeisoliert und erfährt durch von außen geleistete Arbeit in Form einer **adiabatischen Kompression** eine Vergrößerung seiner inneren Energie und damit seiner Temperatur auf T_1 .

Um die Gesamtbilanz der geleisteten mechanischen Arbeit zu erhalten, betrachten wir zunächst die beiden isothermen Prozesse und dann die adiabatischen Prozesse.

5.4 Kreisprozesse

Die mechanische Arbeit bei isothermen Prozessen hatten wir bereits aus dem ersten Hauptsatz (5.15) in Gl. (5.20) berechnet.

In dem Prozessschritt $1 \rightarrow 2$ wird dem System von außen Wärme zugeführt, die das System unter Vergrößerung seines Volumens ($V_2 > V_1$) in mechanische Arbeit umsetzt:

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_{12} \tag{5.33}$$

$$\Delta W_{12} = R T_1 \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right) < 0 \tag{5.34}$$

Im Prozessschritt $3 \rightarrow 4$ wird das Volumen durch mechanische Arbeit von außen komprimiert ($V_4 < V_3$). Dabei gibt das System Wärme ab:

$$-\Delta Q_2 = \Delta W_{34} \tag{5.35}$$

$$\Delta W_{34} = R T_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) > 0 \tag{5.36}$$

Für die adiabatischen Prozesse wird nach dem ersten Hauptsatz (5.22) mechanische Arbeit in innere Energie umgesetzt und umgekehrt.

In dem Prozessschritt $2 \rightarrow 3$ reduziert die Ausdehnungsarbeit des Systems seine innere Energie:

$$U(T_2) - U(T_1) = \Delta W_{23} \tag{5.37}$$

In dem Schritt $4 \rightarrow 1$ wird die innere Energie durch von außen geleistete Arbeit erhöht:

$$U(T_1) - U(T_2) = \Delta W_{41} \tag{5.38}$$

Daher sind die beiden in den adiabatischen Prozessen geleisteten Arbeiten entgegengesetzt gleich groß:

$$\Delta W_{23} = -\Delta W_{41} \tag{5.39}$$

Damit können wir alle Beiträge zu der geleisteten Arbeit ΔW aus den Gln. (5.34), (5.36), (5.37), (5.38) zusammentragen und mit Gl. (5.39) vereinfachen:

$$\Delta W = \Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41} \tag{5.40}$$

$$=\Delta W_{12} + \Delta W_{34} \tag{5.41}$$

$$= R T_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) + R T_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$
(5.42)

Die isothermen Prozesse tragen zur insgesamt geleisteten Arbeit bei, nicht aber die adiabatischen Prozesse.

Die insgesamt sechs Variablen werden wir nun mit Hilfe der Adiabatengleichung (5.30) auf vier Variablen reduzieren. Für die Prozesse $2 \rightarrow 3$ und $4 \rightarrow 1$ gilt:

$$T_2 V_3^{\kappa - 1} = T_1 V_2^{\kappa - 1} \tag{5.43}$$

$$T_2 V_4^{\kappa - 1} = T_1 V_1^{\kappa - 1} \tag{5.44}$$

Die Volumina stehen damit in folgendem Zusammenhang:

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \tag{5.45}$$

$$\ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) = -\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \tag{5.46}$$

Durch Einsetzen in die Gl. (5.42) erhalten wir für die vom System geleistete Gesamtarbeit:

$$\Delta W = R \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \underbrace{(T_1 - T_2)}_{>0} < 0$$
(5.47)

Die vom System geleistete Arbeit wird konsistent nach Vorzeichenkonvention negativ gezählt. Der Arbeitsbetrag |W| entspricht der Fläche, die von den vier Kurven im obigen Druck-Volumen-Diagramm eingeschlossen wird.

Die Maschine hat die Wärme ΔQ_1 aus einem Reservoir entnommen und damit die mechanische Arbeit ΔW geleistet. Sie wird daher als **Wärme-Kraft-Maschine** bezeichnet. Die Wärme ΔQ_2 geht im Allgemeinen verloren.

Der **Wirkungsgrad** der Maschine ist definiert als das Energieverhältnis aus dem Betrag der verrichteten mechanischen Arbeit (5.47) und der aufgenommenen Wärme (5.33):

$$\eta = \left| \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} \right| \tag{5.48}$$

$$= \left| \frac{R \ln \frac{V_1}{V_2} (T_1 - T_2)}{-R T_1 \ln \frac{V_1}{V_2}} \right|$$
(5.49)

Der Wirkungsgrad der Carnot-Maschine hängt also nur von der relativen Temperaturdifferenz ab:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$
(5.50)

Da beide Temperaturen T_1 und T_2 größer als Null sind (3. Hauptsatz der Thermodynamik, Abschn. 5.7) und $T_1 > T_2$ ist, ist der Wirkungsgrad eine dimensionslose Zahl zwischen $0 < \eta < 1$. Der Wirkungsgrad wird größer bei höherer Temperaturdifferenz!

In unserem Gedankenexperiment der Carnot-Maschine haben wir keine Reibung und sonstige Energieverluste berücksichtigt, so dass dieser berechnete Wirkungsgrad den bestmöglichen Wert darstellt.

5.4.2 Stirling-Motor

Der Stirling-Motor ist eine Wärme-Kraft-Maschine, in deren Kreisprozess Luft als Arbeitsmedium zwischen zwei Wärmereservoiren hin- und herbewegt wird.



Der Motor hat zwei Kolben:

- 1. Der Arbeitskolben begrenzt das Gasvolumen. Mit ihm werden isotherme Prozesse (T = const.) durchgeführt.
- 2. Der Verdrängerkolben verschiebt je nach seiner Stellung entweder geheizte Luft in den kalten Raumbereich oder kalte Luft in den Heizbereich. Mit diesem Kolben werden isochore Prozesse (V = const.) durchgeführt.

Beide Kolbenstangen sind an einer Scheibe befestigt und dort in einem Winkel von 90° montiert. Dadurch ist bei der Drehung der Scheibe jeweils einer der beiden Kolben fast unbewegt, während der andere Kolben gerade seine größte Bewegung durchführt.

Die Abfolge der Kolbenstellungen in den vier Zustandsänderungen des Stirling-Motors ist im folgenden Bild skizziert:



In einem Druck-Volumen-Diagramm sehen die zugehörigen Prozessschritte dieses Kreisprozesses folgendermaßen aus:



Die Maschine wird von der Wärmemenge ΔQ_1 angetrieben. Die isothermen Prozesse entsprechen Hyperbeln mit $p \propto V^{-1}$. Die isochoren Prozesse sind wegen des konstanten Volumens Prozesse, die entlang der senkrechten Linien verlaufen.

Die Nettoarbeit und der Wirkungsgrad ergeben sich wie bei der Carnot-Maschine (5.47, 5.50) aus den beiden isothermen Prozessen zu:

$$\Delta W = R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_2}$$
(5.51)

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{5.52}$$

Experiment: Stirling-Motor

Stirling-Motoren für Demonstrationsexperimente bestehen aus einem auf der einen Seite geschlossenen Glaszylinder, in den die beiden Kolben eingebaut sind. Dadurch kann man die Abfolge der Kolbenbewegungen gut sehen. Im Internet finden sich zahlreiche Bilder von Modellen begeisterter Anhänger dieses relativ einfach zu bauenden Motors.

5.4.3 Wärmepumpe

Bisher verliefen alle unsere Kreisprozesse im Uhrzeigersinn. Dadurch wurde einem System Wärme zugeführt, um mechanische Arbeit zu leisten. Umgekehrt kann ein Prozess auch gegen den Uhrzeigersinn verlaufen. Hierbei wird mechanische Arbeit aufgewendet, um einem heißen System Wärme zu entziehen.



Der Kreisprozess läuft durch folgende Zustandsänderungen:

- 1) Anfangs befindet sich das Gassystem im Zustand (V_1, p_1, T_2) . Dann folgen
- $1) \rightarrow 2)$ eine adiabatische Kompression,
- 2) \rightarrow 3) eine isotherme Kompression, d. h. die Wärmemenge ΔQ_1 wird an das Wärmebad 1 abgeben,
- 3) \rightarrow 4) eine adiabatische Expansion,
- 4) \rightarrow 1) eine isotherme Expansion, d. h. die Wärmemenge ΔQ_2 wird dem Wärmebad 2 entnommen.

Dabei wird das Wärmebad 1 geheizt und das Wärmebad 2 wird gekühlt.

Beispiel: Kühlschrank

Beim Kühlschrank befindet sich das Wärmebad 2 innerhalb des Kühlschranksystems. Im isothermen Prozess $4 \rightarrow 1$ wird diesem Wärmebad die Wärmemenge ΔQ_2 entzogen, so dass sich das Wärmebad und damit der Innenraum des Kühlschranks abkühlt.

Das Wärmebad 1 befindet sich außerhalb des Kühlschranks. Beim isothermen Prozess $2 \rightarrow 3$ wird die Wärmemenge ΔQ_1 and die Umwelt abgegeben.

5.5 Entropie

Die Entropie *S* ist eine weitere wichtige Zustandsgröße zur Beschreibung eines thermodynamischen Systems. Die Änderung der Entropie entspricht der sogenannten reduzierten Wärmemenge:

$$dS = \frac{dQ}{T} \tag{5.53}$$

Im Folgenden werden wir zunächst die Entropie in den Zusammenhang der bereits bekannten Zustandsgrößen und Zustandsänderungen stellen. Wir werden dann die Entropieänderung für einen irreversiblen Prozess untersuchen. Anschließend werden wir Entropie als Wahrscheinlichkeitsinterpretation für die Realisierungsmöglichkeiten eines Zustands kennenlernen.

5.5.1 Reversible Prozesse

Die Definition der Entropie (5.53) werden wir zunächst für einen reversiblen Kreisprozess am Beispiel der Carnot-Maschine verdeutlichen.



Für den isothermen Prozess $1 \rightarrow 2$ hatten wir bereits die Energiebilanz (5.33) und die mechanische Arbeit (5.34) bestimmt:

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_{12} \tag{5.54}$$

$$\Delta W_{12} = R T_1 \ln \frac{V_1}{V_2} \tag{5.55}$$

Die Entropieänderung bzw. reduzierte Wärmemenge ist damit:

5.5 Entropie

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} \tag{5.56}$$

$$= -R \ln \frac{V_1}{V_2}$$
(5.57)

Ebenso hatten wir für den Prozess $3 \rightarrow 4$ die Energiebilanz (5.35) und die mechanische Arbeit (5.36) berechnet:

$$-\Delta Q_2 = \Delta W_{34} \tag{5.58}$$

$$\Delta W_{34} = R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \tag{5.59}$$

Die entsprechende Entropieänderung bzw. reduzierte Wärmemenge beträgt

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta Q_2}{T_2} \tag{5.60}$$

$$= -R \ln \frac{V_3}{V_4}.$$
 (5.61)

Aus den Adiabatengleichungen folgte bereits die Gleichheit der Volumenverhältnisse (5.45)

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}.$$
(5.62)

Damit ergibt sich für die zweite Entropieänderung

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta Q_2}{T_2} \tag{5.63}$$

$$= R \ln \frac{V_1}{V_2}.$$
 (5.64)

Die reduzierten Wärmemengen $\Delta Q_1/T_1$ (5.57) und $\Delta Q_2/T_2$ sind demnach betragsmäßig gleich groß, haben aber entgegengesetzte Vorzeichen:

$$\frac{\Delta Q_2}{T_2} = -\frac{\Delta Q_1}{T_1} \tag{5.65}$$

Die Beiträge zur Änderung der Entropie im Kreisprozess $(1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1)$ entstehen nur aus diesen isothermen Anteilen, da für die adiabatischen Prozesse dQ = 0 gilt. Wegen Gl. (5.65) ist:

5 Thermodynamik

$$\Delta S = \underbrace{\frac{\Delta Q_1}{T_1}}_{\text{Wärmeaufnahme}} + \underbrace{\frac{\Delta Q_2}{T_2}}_{\text{Wärmeabgabe}}$$
(5.66)
= 0 (5.67)

Die Entropie bei reversiblen Prozessen bleibt also unverändert.

Für den halben Weg $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ mit der Aufnahme der Wärmemenge ΔQ_1 ist die Entropieänderung nach Gl. (5.57):

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \underbrace{0}_{\text{Adiabate } 2 \to 3}$$
(5.68)

$$=\frac{\Delta Q_1}{T_1} \tag{5.69}$$

Für den Weg $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3$, der in der Gegenrichtung verläuft und damit eine Wärmeaufnahme erfordert, ist die Entropieänderung wegen Gl. (5.65):

$$\Delta S' = -\frac{\Delta Q_2}{T_2} + \underbrace{0}_{\text{Adiabate } 1 \to 4}$$
(5.70)

$$= -\frac{\Delta Q_2}{T_2} \tag{5.71}$$

$$=\frac{\Delta Q_1}{T_1} \tag{5.72}$$

Daher ist die Entropieänderung ΔS für reversible Prozesse vom Weg unabhängig.

In einem Temperatur-Entropie-Diagramm entsprechen isotherme Prozesse den horizontalen Linien und isentropische Prozesse den vertikalen Linien.



Durch Integration von (5.53)

$$\Delta Q = \int_{S_1}^{S_2} T \, dS \tag{5.73}$$

können wir die ausgetauschte Wärmemenge im Temperatur-Entropie-Diagramm als Fläche unter der Kurve ablesen.



Im Carnot-Kreisprozess entspricht die in das System für mechanische Arbeit eingespeiste Wärme pro Umlauf der vom Kreisprozess eingeschlossenen Fläche.

5.5.2 Irreversible Prozesse

Um die Entropie bei irreversiblen Prozessen zu verstehen, machen wir folgendes Gedankenexperiment:

Experiment: Wärmeübertrag

Zwei identische Würfel mit den Temperaturen T_1 und T_2 sind zunächst isoliert von ihrer Umgebung (Situation A). Der erste Würfel habe die größere Temperatur $T_1 > T_2$. Die spezifischen Wärmen (4.5) der Würfel sind

$$Q_1 = c M T_1 (5.74)$$

$$Q_2 = c M T_2 (5.75)$$



In der Situation B werden die beiden Würfel in Berührung gebracht, aber isoliert von der weiteren Umgebung gehalten.

In der Folge werden sich die beiden Temperaturen angleichen und eine mittlere Temperatur T_3 erreichen:

$$T_3 = \frac{T_1 + T_2}{2} \tag{5.76}$$

Wir berechnen nun die entsprechenden Entropieänderungen bei dem Gedankenexperiment. Die Entropieänderung für den ersten Würfel ist:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_3} \frac{1}{T} \, dQ \tag{5.77}$$

$$= c M \int_{T_1}^{T_3} \frac{1}{T} dT$$
 (5.78)

$$= c M \ln \frac{T_3}{T_1}$$
(5.79)

Die entsprechende Entropieänderung für den zweiten Würfel beträgt:

$$\Delta S_2 = c \, M \, \ln \frac{T_3}{T_2} \tag{5.80}$$

Die gesamte Änderung der Entropie ist dann:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \tag{5.81}$$

$$= c M \left(\ln \frac{T_3}{T_1} + \ln \frac{T_3}{T_2} \right)$$
(5.82)

$$= c M \ln \frac{T_3^2}{T_1 T_2}$$
(5.83)

Mit dem Temperaturunterschied $T_1 \neq T_2$ können wir unter Verwendung von (5.76) das Vorzeichen der Entropieänderung untersuchen:

$$(T_1 - T_2)^2 > 0 (5.84)$$

$$T_1^2 + T_2^2 - 2T_1 T_2 > 0 (5.85)$$

$$T_1^2 + T_2^2 + 2T_1T_2 > 4T_1T_2$$
(5.86)

$$\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right)^2 > T_1 T_2 \tag{5.87}$$

$$\frac{T_3^2}{T_1 T_2} > 1 \tag{5.88}$$

Da ln (τ) für $\tau \equiv T_3^2/(T_1 T_2) > 1$ positiv ist, ist also bei einer Angleichung der Temperaturen zweier Systeme die Änderung der Entropie (5.83) des Gesamtsystems immer positiv:

$$\Delta S = c M \ln \frac{T_3^2}{T_1 T_2} > 0 \tag{5.89}$$

In anderen Worten, die Entropie des Gesamtsystems nimmt bei einem solchen Prozess zu. Die Erfahrung vieler Experimente zeigt, dass die Temperatur der Körper ausgeglichen bleibt, es findet keine Umkehrung des Prozesses statt.

5.6 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Ein ideales Gas befinde sich zum Zeitpunkt t_1 in einem Volumen V_1 . Dieses Volumen grenzt an ein zweites Volumen V_2 , ist aber zunächst durch eine Tür davon getrennt. Beide Volumina befinden sich in einem Wärmebad, so dass die Temperatur konstant bleibt: T = const.

Zum Zeitpunkt t_2 öffnen wir die Verbindungstür der beiden Volumina und lassen das Gas aus dem kleineren in das größere Volumen diffundieren.



Zum Zeitpunkt t_3 untersuchen wir die Ergebnisse des Diffusionsprozesses. Zum anfänglichen Zeitpunkt t_1 ist die Wahrscheinlichkeit P_1 das Molekül A_1 im Volumen V_1 zu finden

$$P_1 = 1.$$
 (5.90)

Die entsprechende Wahrscheinlichkeit, A_1 zum Zeitpunkt t_3 in V_1 zu finden, beträgt:

$$P_1' = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \tag{5.91}$$

Genauso ist für das Molekül A_2 die Wahrscheinlichkeit sich zum Zeitpunkt t_3 im Volumen V_1 zu befinden:

$$P_2' = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \tag{5.92}$$

Die Wahrscheinlichkeit, beide Moleküle zum Zeitpunkt t_3 im Volumen V_1 zu finden, ist das Produkt beider Wahrscheinlichkeiten:

5 Thermodynamik

$$P = P_1' \cdot P_2' \tag{5.93}$$

Alle *N* Moleküle zur Zeit t_3 in V_1 finden besitzt eine entsprechend geringe Wahrscheinlichkeit:

$$P = \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right)^N \tag{5.94}$$

Beispiel: Zustandswahrscheinlichkeit

Das ursprüngliche Volumen V_1 und das zusätzliche Volumen V_2 für die Ausdehnung seien gleich groß: $V_1 = V_2$. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich 1 mol eines idealen Gases nach Öffnung des Zusatzvolumens komplett im ursprünglichen Volumen V_1 befindet, ist:

$$P = \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right)^{N_A} = \left(\frac{1}{2}\right)^{6 \cdot 10^{23}}$$
(5.95)

$$= \left(10^{\lg 0.5}\right)^{6 \cdot 10^{23}} \approx 10^{-1.8 \cdot 10^{23}} \tag{5.96}$$

Da der Exponent sehr klein wird, ist es übersichtlicher den Logarithmus zu verwenden. Für 1 mol des idealen Gases ergibt sich dann unter Verwendung der Gaskonstanten $R = k N_A$ (2.48) als Maß für die Wahrscheinlichkeit P, alle Moleküle im ursprünglichen Volumen V_1 zu finden:

$$\ln P = N_A \ln \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right) \tag{5.97}$$

$$=\frac{1}{k}R\ln\left(\frac{V_1}{V_1+V_2}\right) \tag{5.98}$$

Über diese Wahrscheinlichkeit werden wir einen alternativen Zugang zum Entropiebegriff erhalten. Dafür untersuchen wir die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten Ω für einen Zustand. Wenn jede Realisierungsmöglichkeit dieselbe Wahrscheinlichkeit *P* besitzt, ist $\Omega = 1/P$. Damit ergibt sich:

$$\ln \Omega = -\ln P \tag{5.99}$$

$$= \frac{1}{k} \underbrace{\left[-R \ln\left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right)\right]}_{=\Delta S}$$
(5.100)

Den rechten Term dieser Gleichung identifizieren wir wegen Gl. (5.57) als Änderung ΔS der Entropie. Damit erhalten wir folgende Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Entropie. Die Entropie gibt ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand von einem System eingenommen wird:

$$S = k \ln \Omega = -k \ln P \tag{5.101}$$

Bei einem thermodynamischen Prozess vom Zustand 1 in den Zustand 2 gibt die Änderung der Entropie

$$\Delta S = S_1 - S_2 \tag{5.102}$$

ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass die Zustandsänderung stattfindet.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt: Die wahrscheinlichsten Vorgänge sind solche, in denen die Entropie zunimmt oder konstant bleibt:

$$\Delta S \ge 0 \tag{5.103}$$

Alternativ kann man formulieren, dass Wärme von selbst immer nur von der wärmeren Zone in die kältere Zone fließt, nie umgekehrt.



Lösung zu Aufgabe 5.1: Entropie

5.7 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Aussage des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik ist: Der absolute Temperaturnullpunkt T = 0 K kann nicht erreicht werden:

$$T > 0 \,\mathrm{K} \tag{5.104}$$

Die Ursache wird in der Quantenmechanik formuliert: Alle mikroskopischen Systeme haben auch im Grundzustand eine von Null verschiedene Energie.

Beispiel: 3. Hauptsatz Thermodynamik

Für die Carnot-Maschine impliziert der 3. Hauptsatz, dass der Wirkungsgrad (5.50) der Maschine, d. h. die Umsetzung der zugeführten Wärme in mechanische Arbeit, wegen $T_1 > T_2$ und $T_2 > 0$ nicht 100 % sein kann:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1 \tag{5.105}$$

Kapitel 6 Thermodynamik realer Gase und Flüssigkeiten

In der Natur finden wir Stoffe in festen, flüssigen oder gasförmigen Zuständen vor. Zur Beschreibung von realen Gasen werden wir in diesem Kapitel eine geeignete Modifikation der idealen Gasgleichung, die Van-der-Waals-Gleichung vorstellen. Außerdem werden wir Übergänge zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Zuständen berechnen und Bedingungen kennenlernen, in denen nebeneinander verschiedene Zustände eines Stoffs koexistieren.

6.1 Van-der-Waals-Gleichung

Bisher haben wir ausschließlich ideale Gase betrachtet, die für unser Grundverständnis thermodynamischer Vorgänge eine gute Näherung darstellen.

Für reale Stoffe kennen wir die drei verschiedenen Aggregatszustände: gasförmig, flüssig, fest. Diese Zustände bezeichnen wir auch als **Phasen**.

Reale Gase haben folgende Eigenschaften, die sich auf die Beschreibung von thermodynamischen Zuständen und Zustandsänderungen auswirken:

- Der Aggregatszustand eines Stoffs ist temperaturabhängig.
- Die Packungsdichte ist durch das Eigenvolumen der Atome bzw. Moleküle limitiert.
- Die einzelnen Teilchen wechselwirken miteinander mit einer Stärke, die vom Abstand zwischen den Teilchen abhängt.

Die ideale Gasgleichung für 1 mol $p V_{mol} = R T$ (2.49) muss deswegen modifiziert werden. Die entsprechende Gleichung heißt **Van-der-Waals-Gleichung**:

$$\left(p + \frac{a}{V_{mol}^2}\right)(V_{mol} - b) = R T$$
(6.1)

Die verschiedenen Zusatzterme haben folgende Bedeutung:

Der Term $b = 4 N_A V_{Molekül}$ bezeichnet das Eigenvolumen der Moleküle.

Der Term a/V_{mol}^2 , der zum äußeren Druck *p* addiert wird, ist ein Maß für den zusätzlichen Binnendruck, der an den Grenzflächen des Volumens entsteht. Wenn die Umgebung eines Moleküls isotrop ist, addieren sich die ausgetauschten Kräfte mit den Umgebungsmolekülen wegen der Symmetrie zu Null. An den Grenzflächen hat die Summe der anziehenden Wechselwirkungskräfte eine resultierende Kraft in Richtung des Mediums.



Im folgenden Druck-Volumen-Diagramm ist die Van-der-Waals-Gleichung für verschiedene Bereiche skizziert. Die ideale Gasgleichung finden wir bei hohen Temperaturen T wieder: Hier ist der Druck p viel größer als das Verhältnis aus dem Parameter a und dem Quadrat des Molvolumens ($p \gg a/V_{mol}^2$), und der Parameter b ist viel kleiner als das Molvolumen des Stoffs ($b \ll V_{mol}$).



Oberhalb der kritischen Temperatur T_K ist der Zustand gasförmig, die kinetische Energie der Moleküle ist größer als die Bindungsenergie zwischen den Molekülen.

Unterhalb von T_K ist der Zustand abhängig vom Druck p und der Temperatur T. Es können gasförmige, flüssige Zustände, oder Mischzustände aus beiden Aggregatszuständen gleichzeitig auftreten. Der geschwungene Verlauf der Van-der-Waals-Gleichung nähert den Übergang zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustand (Verdampfungsprozess bzw. Kondensation) an.

6.2 Verdampfungswärme

Um einen Verdampfungs- bzw. einen Kondensationsprozess (Übergangsprozess zwischen flüssigem und gasförmigem Aggregatszustand) zu verstehen, betrachten wir folgendes Experiment:

Experiment: Sättigungsdampfdruck

Wir füllen in ein geschlossenes Gefäß eine Flüssigkeit, wobei wir einen Teil des Volumens frei lassen. Wir messen die Temperatur T der Flüssigkeit mit einem Thermometer und den Druck p des gasförmigen Zustands mit einem Drucksensor. Bei fester Temperatur T steigt der Druck zunächst an und stabilisiert sich nach einer Weile bei einem festen Wert p_s .



Die Flüssigkeitsmoleküle bewegen sich mit einer Geschwindigkeitsverteilung, die wir durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (3.43) annähern. Falls ein Molekül eine kinetische Energie E_{kin} hat, die größer als die wegen der Oberflächenspannung erforderliche Austrittsenergie $E_{Austritt}$ ist, wird das Molekül ins Gasvolumen gelangen.

Das Gesamtsystem ist dann im Gleichgewicht, wenn genauso viele Moleküle aus der Flüssigkeit austreten und in den gasförmigen Zustand übergehen, wie umgekehrt. Dieser Gleichgewichtszustand stellt sich bei dem **Sättigungsdampfdruck** p_s ein. Der genaue Wert $p_s(T)$ ist temperaturabhängig, da die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung stark von der Temperatur abhängt.

Unser Ziel ist zunächst die Berechung der notwendigen Wärmezufuhr für einen Verdampfungsprozess. Dafür führen wir einen Kreisprozess gerade oberhalb des Sättigungsdampfdrucks p_s durch.



Wir erhöhen die Temperatur T infinitesimal um dT und damit den Druck um dp. Dann führen wir die Wärmemenge $dQ_1 = \Lambda$ zu, um die Flüssigkeit zu verdampfen.

Anschließend senken wir die Temperatur zurück auf T und den Druck auf p_s und führen schließlich die Wärmemenge dQ_2 aus dem System ab, um in den Ausgangszustand zu gelangen.

Die vom System geleistete Arbeit entspricht der von dem Kreisprozess eingeschlossenen Fläche im Druck-Volumen-Diagramm:

$$dW \approx dp_s \left(V_D - V_{Fl} \right) \tag{6.2}$$

Dabei bezeichnet V_D das Volumen des Dampfs mit der Masse M und V_{Fl} das Volumen der Flüssigkeit mit derselben Masse. Der Wirkungsgrad des Prozesses beträgt laut Definition (5.48):

$$\eta = \left| \frac{dW}{dQ_1} \right| \tag{6.3}$$

$$=\frac{dp_s\left(V_D-V_{Fl}\right)}{\Lambda}\tag{6.4}$$

Näherungsweise können wir den Wirkungsgrad auch über die Temperaturänderung ausdrücken (5.50):

$$\eta = \frac{(T+dT) - T}{(T+dT)} \tag{6.5}$$

$$\approx \frac{dT}{T}$$
 (6.6)

Mit diesen beiden Gleichungen erhalten wir folgenden Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck, der Volumenänderung und der Verdampfungswärme einerseits und der relativen Temperaturänderung andererseits:

$$\frac{dp_s \left(V_D - V_{Fl} \right)}{\Lambda} = \frac{dT}{T} \tag{6.7}$$

Die erforderliche Verdampfungswärme Λ beträgt damit

$$\Lambda = \frac{dp_s}{dT} T \left(V_D - V_{Fl} \right)$$
 (6.8)

Diese Gleichung heißt Clausius-Clapeyron-Gleichung.

Für den Verdampfungsprozess muss also Energie in Form der Verdampfungswärme Λ zugeführt werden. Sie wird benötigt, um die Vergrößerung der Molvolumina und die Vergrößerung der Molekülabstände gegen die Anziehungskräfte der Moleküle zu bewirken.

Zur Verallgemeinerung definieren wir die **spezifische Verdampfungswärme** λ als das Verhältnis der benötigten Wärmemenge pro Masse der verdampften Flüssigkeit:

$$\lambda = \frac{\Lambda}{M} \tag{6.9}$$

Beispiel: Spezifische Verdampfungswärme

Die spezifische Verdampfungswärme von Wasser beträgt bei Normaldruck (1 atm)

$$\lambda = 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$
$$= 40, 8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

6.2.1 Phasenübergang

Unter bestimmten Bedingungen können Aggregatszustände (Phasen) eines Stoffs simultan existieren. Wir berechnen im Folgenden den Sättigungsdampfdruck p_s als Funktion der Temperatur. Dieser Druckwert zeigt den Übergang zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase an.

Wir beginnen die Näherung mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung (6.8) und nehmen an, dass das Volumen des gasförmigen Zustands sehr viel größer als das entsprechende Volumen des flüssigen Zustands ist $V_D \gg V_{Fl}$. Wir beziehen die betrachtete Stoffmenge auf 1 mol und verwenden hier entsprechend V_D als das Molvolumen:

6 Thermodynamik realer Gase und Flüssigkeiten

$$\Lambda \approx \frac{dp_s}{dT} T V_D \tag{6.10}$$

Bei ausreichend hoher Temperatur können wir anstelle der Van-der-Vaals-Gleichung die ideale Gasgleichung (2.49) für 1 mol des Dampfs verwenden

$$p_s V_D \approx R T.$$
 (6.11)

Um den funktionalen Zusammenhang $p_s(T)$ zu erhalten, setzen wir in Gl. (6.10) für V_D die ideale Gasgleichung ein. Wir lösen dann die folgende Differenzialgleichung durch Trennung der Variablen:

$$\Lambda = \frac{dp_s}{dT} T \frac{RT}{p_s}$$
(6.12)

$$\frac{dp_s}{p_s} = \frac{\Lambda}{R} \frac{dT}{T^2} \tag{6.13}$$

$$\int_{p_{\circ}}^{p_{s}} \frac{dp_{s}}{p_{s}} = \frac{\Lambda}{R} \int_{T_{\circ}}^{T} \frac{dT}{T^{2}}$$
(6.14)

$$\ln \frac{p_s}{p_o} = \frac{\Lambda}{R} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_o} \right) \tag{6.15}$$

$$p_s = p_\circ e^{\frac{\Lambda}{RT_\circ}} e^{-\frac{\Lambda}{RT}} \tag{6.16}$$

Damit hat also der Sättigungsdampfdruck folgende exponentielle Temperaturabhängigkeit:

$$p_s \propto e^{-\frac{\Lambda}{R}\frac{1}{T}} \tag{6.17}$$



Entlang der exponentiellen Kurve im Druck-Temperatur-Diagramm finden wir sowohl den flüssigen als auch den gasförmigen Zustand. Oberhalb der kritischen Temperatur T_K sind die Moleküle so weit voneinander entfernt, dass nur noch der gasförmige Zustand existiert.

6.2.2 Siedepunkt

Wenn der äußere Druck p kleiner als der Sättigungsdampfdruck p_s ist, können im Inneren der Flüssigkeit Dampfblasen entstehen, d. h. die Flüssigkeit siedet ("kocht").

Die Druckabhängigkeit der Siedetemperatur $T_B(p)$ können wir aus dem physikalischen Zusammenhang (6.15) herleiten. Ist die Siedetemperatur T_B bei dem Druck p_{\circ} gegeben, so erhalten wir bei dem höheren Druck p'_{\circ} die Siedetemperatur T'_B :

$$\ln \frac{p_{\circ}'}{p_{\circ}} = \frac{\Lambda}{R} \left(-\frac{1}{T_B'} + \frac{1}{T_B} \right)$$
(6.18)

$$\frac{1}{T_B'} = \frac{1}{T_B} - \frac{R}{\Lambda} \ln \frac{p_o'}{p_o}$$
(6.19)

$$T'_B = \frac{1}{\frac{1}{T_B} - \frac{R}{\Lambda} \ln \frac{p'_o}{p_o}}$$
(6.20)

Das obige Diagramm lässt sich also auch als funktionale Abhängigkeit der Siedetemperatur vom äußeren Druck darstellen:



Beispiel: Dampfdrucktopf

Die Erhöhung der Siedetemperatur in Abhängigkeit des Drucks wird im Dampfdrucktopf genutzt. Während die Siedetemperatur bei

$$p_{\circ} = 1 \text{ atm} \quad T_B = 100 \,^{\circ}\text{C}$$

beträgt, erhöht sich die Siedetemperatur bei

$$p'_{\circ} = 2 \text{ atm} \text{ auf } T'_{B} = 120 \,^{\circ}\text{C}.$$

6.3 Schmelzwärme

Experiment: Schmelzwärme und Verdampfungswärme

Wir füllen ein Kochgefäß mit einem Wasser-Eis-Gemisch. Wir messen die Temperatur des Wasser-Eis-Gemischs. Mit einem Tauchsieder heizen wir das Gemisch und beobachten dabei die Temperatur als Funktion der Zeit.



Zunächst steigt die Temperatur T an, bis der Schmelzprozess des Eises eintritt. Hier bleibt die Temperatur konstant, bis das Eis geschmolzen ist: Die Wärmezufuhr durch den Tauchsieder wird für das Schmelzen des Eises benötigt.

Nachdem das Eis geschmolzen ist, steigt die Temperatur wieder, bis der Verdampfungsprozess beginnt. Auch hier bleibt die Temperatur konstant, denn die Wärmezufuhr durch den Tauchsieder wird für den Verdampfungsprozess gebraucht.

Den Prozess des Schmelzens können wir analog zum Verdampfungsprozess verstehen. Wir gehen wieder von einem infinitesimalen Kreisprozess aus, der uns zur Clausius-Clapeyron-Gleichung (6.8) geführt hat:

$$\Lambda = \frac{dp}{dT} T \left(V_{Fl} - V_{Fest} \right) \tag{6.21}$$

Dabei bezeichnet V_{Fl} das Volumen des flüssigen Zustands und V_{Fest} das Volumen des festen Zustands bezogen auf dieselbe Masse M des Stoffs. Die Volumenänderung ist hier geringer als beim Verdampfungsprozess. Die erforderliche Schmelzwärme eines Stoffs ist im Allgemeinen geringer als seine Verdampfungswärme. Beispiel: Spezifische Schmelzwärme

Die spezifische Schmelzwärme ($\lambda = \Lambda/M$) von Eis beträgt bei Normaldruck (1 atm):

$$\lambda = 332, 5 \, \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

6.3.1 Phasenübergänge, Tripelpunkt

Für die überwiegende Mehrheit der Stoffe gilt, dass die Volumina ihrer festen Phasen kleiner sind als die ihrer flüssigen Phasen:

$$\Delta V = V_{Fl} - V_{Fest} > 0 \tag{6.22}$$

Damit ist in Gl. (6.21) die Steigung

$$\frac{dp}{dT} > 0. \tag{6.23}$$

Wie bei der Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur (6.17) ergibt sich auch für den Schmelzprozess eine ansteigende Funktion p(T), auf der in diesem Fall die flüssige und die feste Phase simultan existieren können.

Eine Ausnahme bildet Wasser. Wasser hat seine größte Dichte bei T = 4 °C. Das Volumen verringert sich also beim Schmelzen von Eis, so dass die Volumenänderung in (6.21) negativ ist:

$$\Delta V = V_{Fl} - V_{Fest} < 0 \tag{6.24}$$

Damit ist auch die Ableitung des Drucks als Funktion der Temperatur negativ

$$\frac{dp}{dT} < 0. \tag{6.25}$$

Anstelle einer steigenden Funktion ergibt sich demnach hier eine fallende Funktion p(T), auf der die flüssige und die feste Phase gleichzeitig existieren können.



Diese fallende Kurve ermöglicht einen einzigen Phasenraumpunkt, in dem alle Aggregatszustände des Wassers gleichzeitig existieren können. Diesen Phasenraumpunkt bezeichnet man als **Tripelpunkt**. Er ist der zweite Fixpunkt der Kelvinskala

$$T = 273, 16 \,\mathrm{K}.$$
 (6.26)

Mit dieser Temperatur und dem Temperaturnullpunkt wird die Kelvinskala definiert (siehe Abschn. 3.3).

Kapitel 7 Lösungen zu den Aufgaben

Lösung zu Aufgabe 1.1: Druck im Philippinengraben

Der Philippinengraben hat eine Meerestiefe von h = 10000 m. Mit $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$ und $g \approx 10 \text{ m/s}^2$ verursacht das Wasser einen Druck auf den Meeresboden von

$$p = \rho g h$$

= 10³ \cdot 10 \cdot 10⁴ \frac{\kg m}{\mathbf{m}^3 \kg ^2} m
= 10⁸ \frac{\kg m}{\mathbf{s}^2} \frac{1}{\mathbf{m}^2} = 10⁸ \frac{\mathbf{N}}{\mathbf{m}^2} = 10⁸ \mathbf{Pa}.

Lösung zu Aufgabe 1.2: Heißluftballon

Der Heißluftballon hat eine Masse von insgesamt m = 500 kg, die sich aus der Gondel, der Ballonhülle und den Reisenden zusammensetzt. Dazu kommt noch die Masse der erwärmten Luft $m_h = \rho_h V$ in der Hülle:

$$M = m + \rho_h V$$

Damit der Ballon abhebt, muss diese Gesamtmasse M kleiner sein, als die von der Ballonhülle verdrängte Luft $\rho_{\circ} V$:

$$\rho_{\circ} V > M$$

$$\rho_{\circ} V > m + \rho_{h} V$$

$$(\rho_{\circ} - \rho_{h}) V > m$$

$$V > \frac{m}{\rho_{\circ} - \rho_{h}}$$

$$\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 > \frac{m}{\rho_o (1 - 2/3)}$$
$$d > \left(2^3 \frac{3}{4\pi} \frac{3 \cdot 500 \text{ kg}}{1,2 \text{ kg/m}^3}\right)^{1/3}$$

Insgesamt wird ein Ballon mit einem Durchmesser von mindestens

 $d \approx 13, 4 \,\mathrm{m}$

benötigt.

Lösung zu Aufgabe 1.3: Wetterballon

Das Volumen erhalten wir aus dem Gesetz von Boyle-Mariotte $pV = p_{\circ}V_{\circ}$. Die Druckänderung bekommen wir aus der barometrischen Höhenformel $p = p_{\circ}e^{-0,12h}$. Mit beiden Gleichungen ergibt sich:

$$\frac{p}{p_{\circ}} = e^{-0.12h}$$
$$= \frac{V_{\circ}}{V}$$
$$= \left(\frac{d_{\circ}}{d}\right)^{3}$$

Für den Durchmesser d in der Höhe h = 25 km erhalten wir dann

$$\frac{d}{d_{\circ}} = e^{\frac{0.12}{3}h} = e^{0.04h}$$
$$d (h = 25 \text{ km}) = d_{\circ} \cdot e^{1}$$
$$= 2, 7 \text{ m}$$

Der Ballondurchmesser steigt also um den Faktor drei. Die Außenhaut wird dabei so stark gedehnt, dass der Ballon platzt.

Lösung zu Aufgabe 4.1: Reibungswärme

Die verrichtete Arbeit ist $\Delta W = 2\pi r N m g$. Die erzeugte Wärmemenge beträgt $\Delta Q = c M \Delta T$. Die Masse des Zylinders berechnen wir aus seiner

Dichte und den Abmessungen

$$M = \rho V = \rho \pi r^2 h \approx 8000 \text{ kg} \cdot 3 \cdot 0,0004 \cdot 0,05 \approx 0,5 \text{ kg}.$$

Damit können wir die Zahl der Umdrehungen N berechnen:

$$\Delta W = \Delta Q$$

$$2\pi r N m g = c M \Delta T$$

$$\Rightarrow N = \frac{c M \Delta T}{2\pi r m g} \approx \frac{0,45 \, 10^3 \cdot 0, 5 \cdot 10}{2 \cdot 3 \cdot 0, 02 \cdot 1 \cdot 10} \approx 2000$$

Roland muss 2000 mal kurbeln, um die Temperatur des Zylinders um 10 K zu erhöhen.

Lösung zu Aufgabe 5.1: Entropie

- 1. In A gibt es 4 Möglichkeiten, in B gibt es $\binom{4}{2} = \frac{4!}{2!(4-2)!} = 6$ Möglichkeiten.
- 2. Damit ist die Entropie $S = k \ln \Omega$ von Situation B größer als in Situation A: $S_B > S_A$.
- 3. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik finden nur Prozesse mit $\Delta S \ge 0$ statt (5.103). Deswegen wird der Zustand A in den Zustand B übergehen, aber nicht der umgekehrte Prozess.

Literaturverzeichnis

- 1. Alonso, M., Finn, E.: Physik. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA (1977)
- 2. Bronstein, I., Semendjajev, K.: Taschenbuch der Mathematik, 19. Auflage. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt (1981)
- 3. Demtröder, W.: Experimentalphysik 1, Mechanik und Wärme, 3. Auflage. Springer Verlag, Berlin (2002)
- 4. Hebbeker, T., Reuter, T.: Versuchsbeschreibungen Physik I–III, RWTH Aachen Universität, Aachen (2003)
- 5. Stöcker, H.: Taschenbuch der Physik, 4. Auflage. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt (2000)
- 6. Mohr, P.J., Taylor, B.N., Newell, D.B.: CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006, Reviews of Modern Physics, Vol. 80 (2008) 633
- 7. Plag, R.: Internetbasierter Rechner für u-Werte, www.u-wert.net, Forst (2010)

Sachverzeichnis

A

Absolute Temperatur, 39 Adiabatenkoeffizient, 50 Adiabatischer Prozess, 60, 63, 66, 71 Archimedisches Prinzip, 4, 52 Atom Freiheitsgrade, 40, 49 Geschwindigkeitsverteilung, 42 Aufgabe Druck Philippinengraben, 3 Entropie, 79 Heißluftballon, 5 Reibungswärme, 47 Wetterballon, 11 Auftrieb. 3 Archimedisches Prinzip, 4, 52 Dynamischer, 18–20 Kraft, 4 Ausdehnungskoeffizient Festkörper, 26 Flüssigkeit, 26 Gas, 27, 42 Avogadro-Konstante, 32

B

Barometrische Höhenformel, 9 Beispiel Ausdehnung Flüssigkeiten, 26 Ausdehnung Gase, 29 Dampfdrucktopf, 87 Doppelt verglaste Fenster, 57 Einfachverglaste Fenster, 56 Eisenbahnschiene, 24 Freiheitsgrade, 40 Gasflasche, 16 Hauptsatz 3 Thermodynamik, 80 Kühlschrank, 71 Komprimieren eines Gases, 60 Konvektion, 52

Längenausdehnung, 24 Molmasse eines Gases, 31 Spezifische Schmelzwärme, 89 Spezifische Verdampfungswärme, 85 Spezifische Wärme, 46 Wärmeisolierung Wände, 55 Wärmeleitvermögen, 54 Wassersäule, 2 Zustandswahrscheinlichkeit, 78 Bernoulli-Gleichung, 16 Gesamtdruck, 17 Statischer Druck, 17 Staudruck, 17 Bimetallschalter, 25 Boltzmann-Konstante, 33, 40 Boyle-Mariotte-Gesetz, 8, 10, 39

С

Carnot-Kreisprozess, 66 Wirkungsgrad, 68 Celsiusskala, 41 Clausius-Clapeyron-Gleichung, 85

D

Divergenz, 15 Druck, 1 Barometrische Höhenformel, 9 Gas, 38 Gesamtdruck, 17 Luftdruck, 7 Philippinengraben, 3, 8 Quecksilbersäule, 7 Sättigungsdampfdruck, 83 Statischer Druck, 17 Staudruck, 17 Wassersäule, 2 Zustandsgröße, 59 Dulong-Petit-Gesetz, 51 Dynamischer Auftrieb, 18

Sachverzeichnis

E

Energie 1. Erster Hauptsatz, 60 Innere, 41 Entropie, 72 2. Zweiter Hauptsatz, 77 Irreversibler Prozess, 75 Reversibler Prozess, 72 Zustandsgröße, 59 Experiment Auftriebskraft, 5 Bernoulli-Gleichung, 18 Bimetallschalter, 25 Bolzensprenger, 25 Boyle-Mariotte-Gesetz, 8 Gasthermometer, 27 Größe eines Gassystems, 33 Hydrodynamisches Paradoxon, 19 Konvektion, 51 Längenausdehnung, 24 Reibungswärme, 45 Sättigungsdampfdruck, 83 Schmelzwärme, 88 Stirling-Motor, 70 Torricelli'sche Röhre, 7 Verdampfungswärme, 88 Wandstöße von Atomen, 37 Wärmeübertrag, 75 Wärmeleitung, 53

F

Festkörper Dulong-Petit, 51 Freiheitsgrade, 51 Längenausdehnung, 23 Spezifische Molwärme, 50 Flüssigkeit Reale, 81 Freiheitsgrade, 40 Rotation, 40, 49 Translation, 40, 48 Vibration, 40, 49, 50

G

Gas Ausdehnungskoeffizient, 27, 29, 42 Gaskonstante, 33 Geschwindigkeitsverteilung, 42 Ideales Gas, 35 Ideales Gasgesetz, 32 Innere Energie, 41 Reale Gase, 81 Spezifische Molwärme, 48

Van-der-Waals-Gleichung, 81 Volumenausdehnung, 27 Gaskonstante, 33 Gaußscher Integralsatz, 15 Gay-Lussac-Gesetz, 28, 30, 41 Gesamtdruck, 17 Geschwindigkeitsverteilung, 42 Gesetz Boyle-Mariotte, 8, 10, 39 Dulong-Petit, 51 Gay-Lussac, 28, 30, 41 Ideales Gasgesetz, 32 Stefan-Boltzmann, 54 Gleichung Bernoulli-Gleichung, 16 Clausius-Clapeyron-Gleichung, 85 Kontinuitätsgleichung, 12, 15 Van-der-Waals-Gleichung, 81

H

Hauptsatz Thermodynamik 1. Erster, 60 2. Zweiter, 77 3. Dritter, 80 Hydrodynamisches Paradoxon, 19

I

Ideales Gas, 35 Ideales Gasgesetz, 32 Innere Energie, 41 Integral Geschlossene Oberfläche, 14 Geschlossener Weg, 14 Integralsatz von Gauß, 15 Irreversibler Prozess, 65 Isentroper Prozess, 60, 74 Isobarer Prozess, 60 Isochorer Prozess, 60, 61, 69 Isothermer Prozess, 60, 62, 66, 69, 71, 72

K

Kelvinskala, 41 Nullpunkt, 41, 80 Tripelpunkt, 41, 90 Kinetische Gastheorie, 35 Kompressibilität Gase, 8, 9 Wasser, 2 Kontinuitätsgleichung, 12, 15 Konvektion, 51 Kraft Auftrieb, 4, 51 Dynamischer Auftrieb, 19, 20 Wandstöße, 36 Kreisprozess, 65 Carnot, 66 Irreversible, 65 Reversible, 65, 66, 72 Stirling-Motor, 69 Wärme-Kraft-Maschine, 68, 69 Wärmepumpe, 71 Wirkungsgrad, 68

L

Längenausdehnung, 23 Luftdruck, 7 Barometrische Höhenformel, 9

М

Massenstromdichte, 14 Maxwell-Boltzmann-Verteilung, 42 Mol Anzahl, 32 Avogadro-Konstante, 32 Masse, 31 Spezifische Molwärme, 48, 50 Stoffmenge, 31 Teilchenzahl, 32 Volumen. 32 Molekül Freiheitsgrade, 40, 49 Geschwindigkeitsverteilung, 42 Molmasse, 31 Molwärme Spezifische, 48, 50

0

Oberflächenintegral, 14

P

Phase, 81 Prozess Adiabatisch, 60, 63, 66, 71 Irreversible, 65 Isentrop, 60, 74 Isobar, 60 Isochor, 60, 61, 69 Isotherm, 60, 62, 66, 69, 71, 72 Kreisprozess, 65 Reversible, 65

R

Reale Flüssigkeit, 81 Reale Gase, 81 Reversibler Prozess, 65 Ringintegral, 14

S

Sättigungsdampfdruck, 83 Schmelzwärme, 88 Spezifische, 89 Siedepunkt, 87 Spezifische Molwärme Festkörper, 50 Gas, 48 Konstanter Druck, 50 Konstantes Volumen, 48 Spezifische Schmelzwärme, 89 Spezifische Verdampfungswärme, 85 Spezifische Wärme, 46 Stationärer Zustand, 59 Statischer Druck, 17 Staudruck, 17 Stefan-Boltzmann-Gesetz, 54 Stirling-Motor, 69 Stoffmenge, 31 Mol, 31 Stromlinien, 13

Т

Teilchenzahl Avogadro-Konstante, 32 Mol. 31 Temperatur 3. Dritter Hauptsatz, 80 Absolute, 39 Celsiusskala, 41 Kelvinskala, 41 Zustandsgröße, 59 Temperaturnullpunkt, 41, 80, 90 Thermische Ausdehnung, 23 Thermodynamik, 59 1. Erster Hauptsatz, 60 2. Zweiter Hauptsatz, 77 3. Dritter Hauptsatz, 80 Tripelpunkt, 90

V

Van-der-Waals-Gleichung, 81 Verdampfungswärme, 83 Spezifische, 85 Verteilung Maxwell-Boltzmann, 42 Volumen Mol, 32 Zustandsgröße, 59 Volumenausdehnung, 25, 27 Volumenausdehnungskoeffizient, 26, 27 Vorzeichenkonvention Thermodynamik, 60
W

Wärme, 45 Isolierung, 55 Konvektion, 51 Schmelzwärme, 88 Spezifische Molwärme, 48, 50 Spezifische Schmelzwärme, 89 Spezifische Verdampfungswärme, 85 Spezifische Wärme, 46 u-Wert, 55 Verdampfungswärme, 83 Wärmeleitung, 53 Wärmeleitvermögen, 53 Wärmestrahlung, 54 Wärmetransport, 51 Wärme-Kraft-Maschine, 68 Carnot, 66 Stirling-Motor, 69 Wärmeisolierung, 55 u-Wert, 55 Wärmeleitung, 53 Wärmeleitvermögen, 53 Wärmepumpe, 71 Wärmestrahlung, 54 Wärmetransport, 51

Konvektion, 51 Wärmeleitung, 53 Wärmestrahlung, 54 Wirkungsgrad, 68

Z

Zustand Stationär, 59 Zustandsänderung, 59, 61 Adiabatisch, 60, 63, 66, 71 Irreversible, 65 Isentrop, 60, 74 Isobar, 60 Isochor, 60, 61, 69 Isotherm, 60, 62, 66, 69, 71, 72 Kreisprozess, 65 Reversible, 65 Zustandsgröße, 59 Chemische Zusammensetzung, 59 Druck, 59 Entropie, 59, 72 Temperatur, 59 Volumen, 59 Zustandswahrscheinlichkeit, 77