



## 3.1 Druck und Temperatur: Das ideale Gas

### 3.1.1 Einleitende Bemerkungen

Es sollen die Eigenschaften von „einfachen Materieformen“ untersucht werden. Dabei werden im Folgenden hauptsächlich die Eigenschaften von Gasen diskutiert.

**Materie**  $\Rightarrow$  sehr viele Teilchen !!

Wie groß ist die Zahl der Teilchen ?

#### SI-Basiseinheit der Stoffmenge:

**1 Mol** ist die Stoffmenge eines Systems, das so viele Teilchen enthält, wie Atome in 12 Gramm  $^{12}\text{C}$  enthalten sind.

Generell enthält 1 Mol einer Substanz also *immer gleich viele* Teilchen.

Die Anzahl der Teilchen pro Mol ist durch die *Avogadro Konstante*  $N_A$  (auch als Loschmidt-Zahl bekannt) gegeben. Die Avogadro Konstante lautet:

$$N_A = 6.022045 \cdot 10^{23} \text{ Moleküle/Mol}$$

□ 1

Die Stoffmenge 1 Mol einer Substanz ist durch die jeweilige Massenzahl in Gramm gegeben.

#### Beispiele:

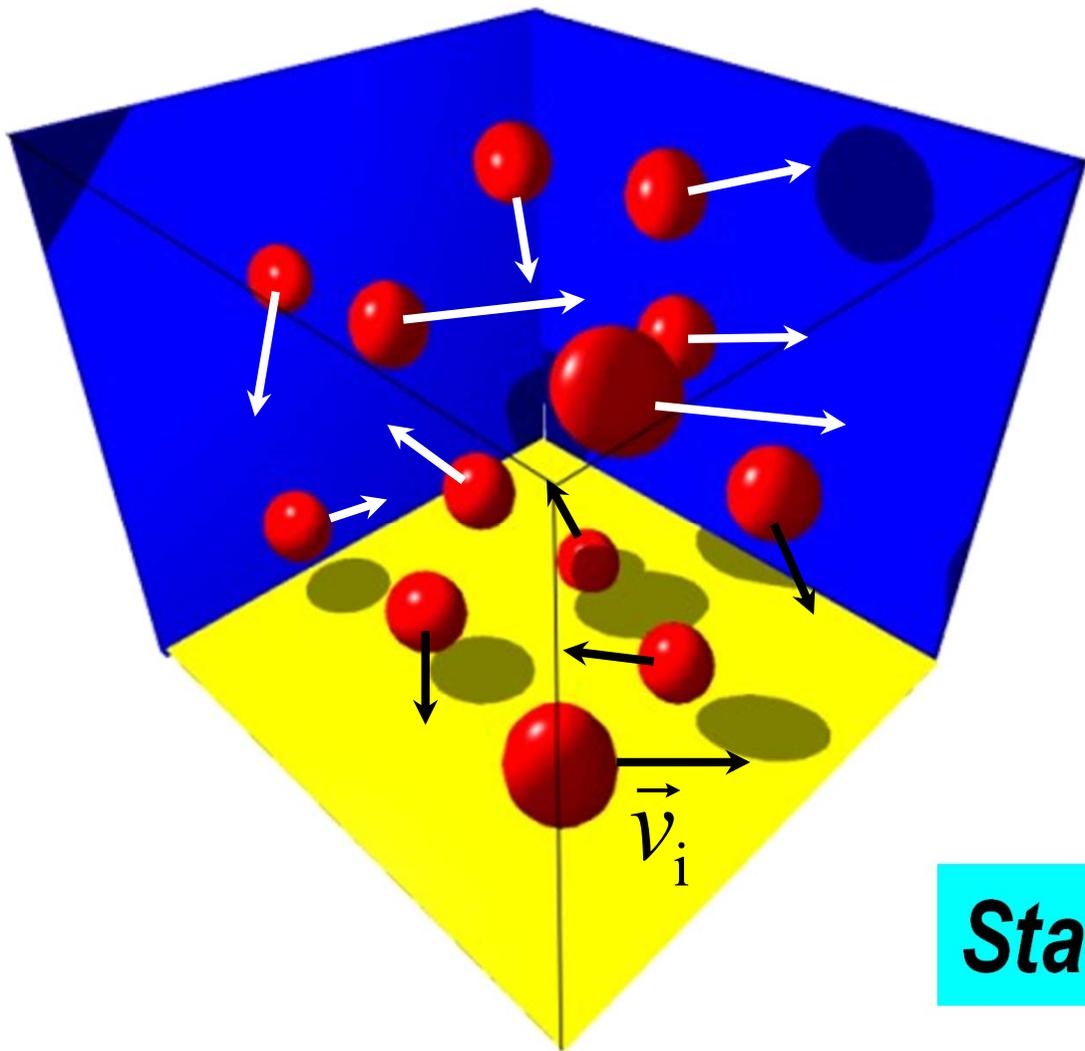
$^4\text{He} \Rightarrow 4\text{g Helium}$  entsprechen 1 Mol  
 $\Rightarrow N_A$  Teilchen

$^{238}\text{U} \Rightarrow 238\text{g Uran}$  entsprechen 1 Mol  
 $\Rightarrow N_A$  Teilchen



**Starrer Körper:**  $N_A$  Teilchen in **festen** Abständen.

➡ für Bewegung keine Statistik notwendig (nur 6 Freiheitsgrade).

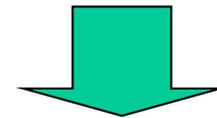


**Gas:**  $N_A$  Teilchen führen **statistisch unabhängige** Bewegungen aus.

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\vec{\nabla} V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

$$i = 1, \dots, N$$

$$N \approx N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$$



***Statistische Beschreibung!***

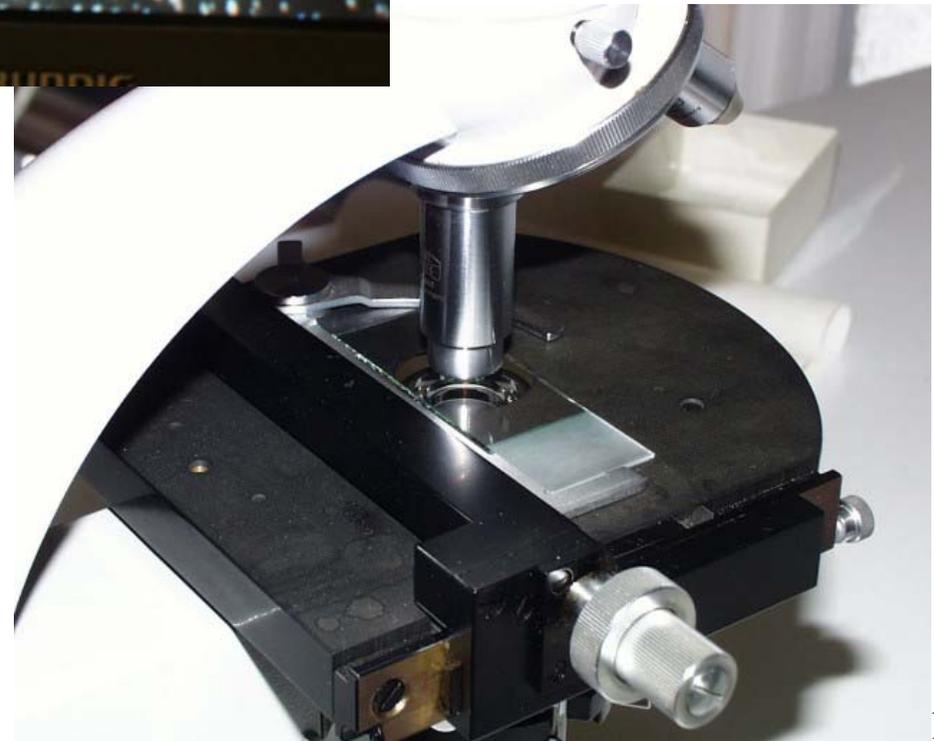
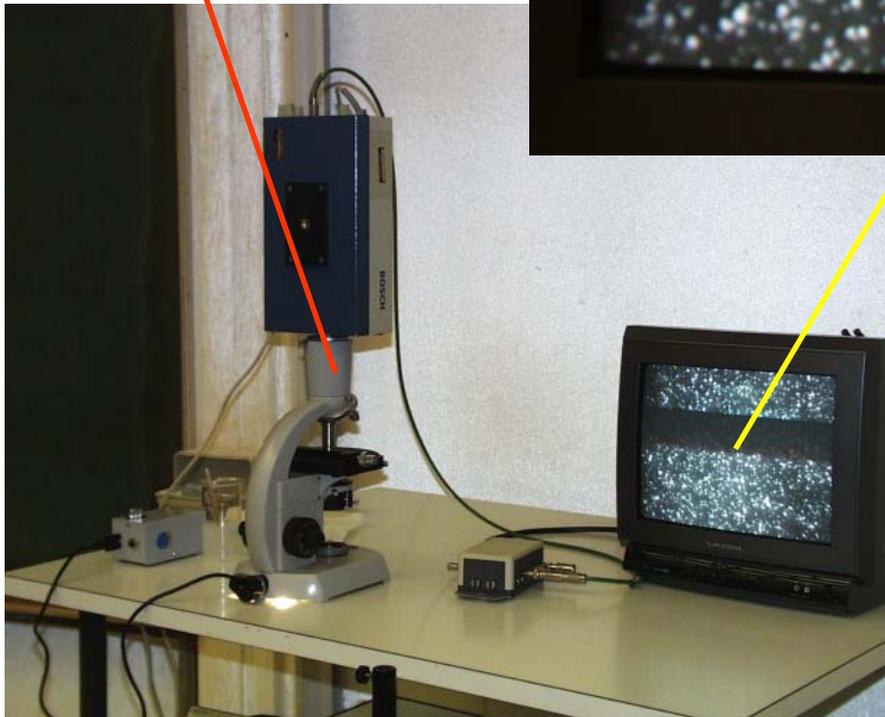


# Versuch: Brown'sche Molekular- bewegung

Mikroskop (x400)



Die in einer Lösung  
schwimmenden  
TiO<sub>2</sub> Partikel führen  
Zitterbewegungen  
aus

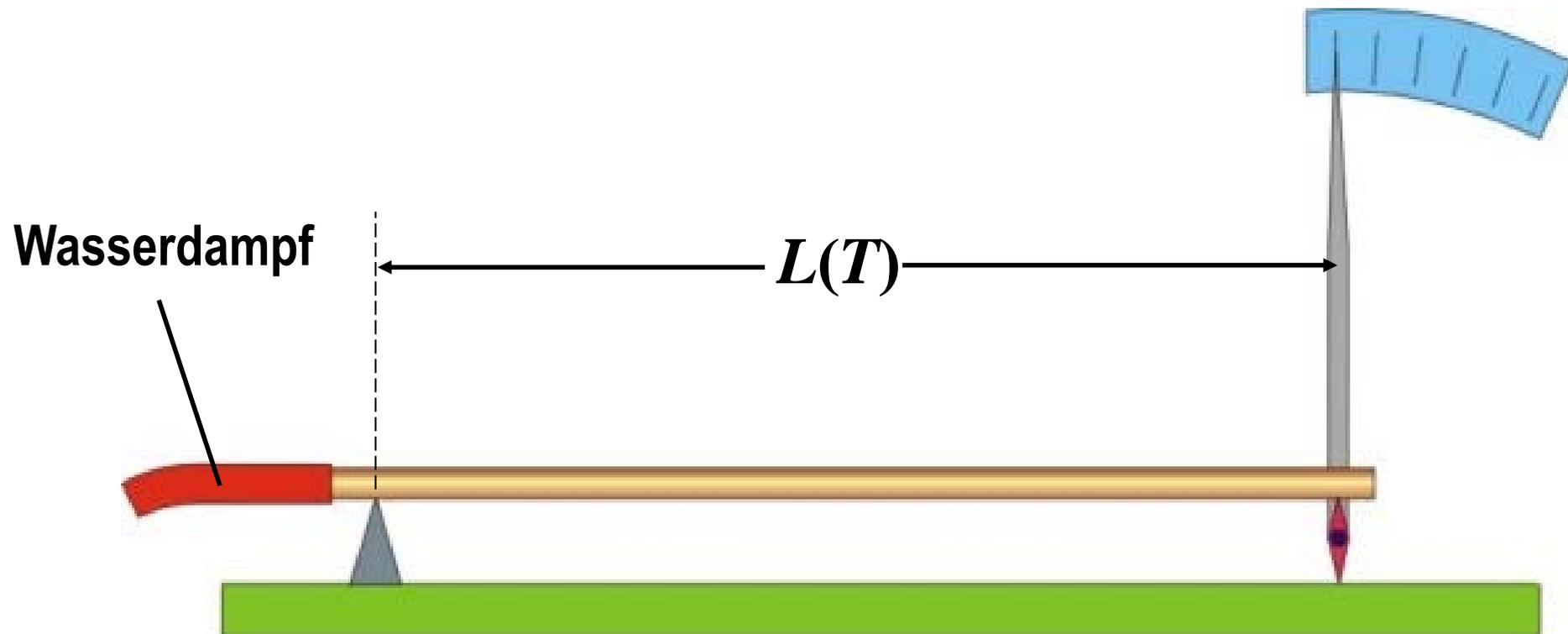




### 3.1.3 Die Temperatur – Temperaturmessung

Größen, die von der Temperatur abhängen, können zur Definition der Temperaturskala verwendet werden:

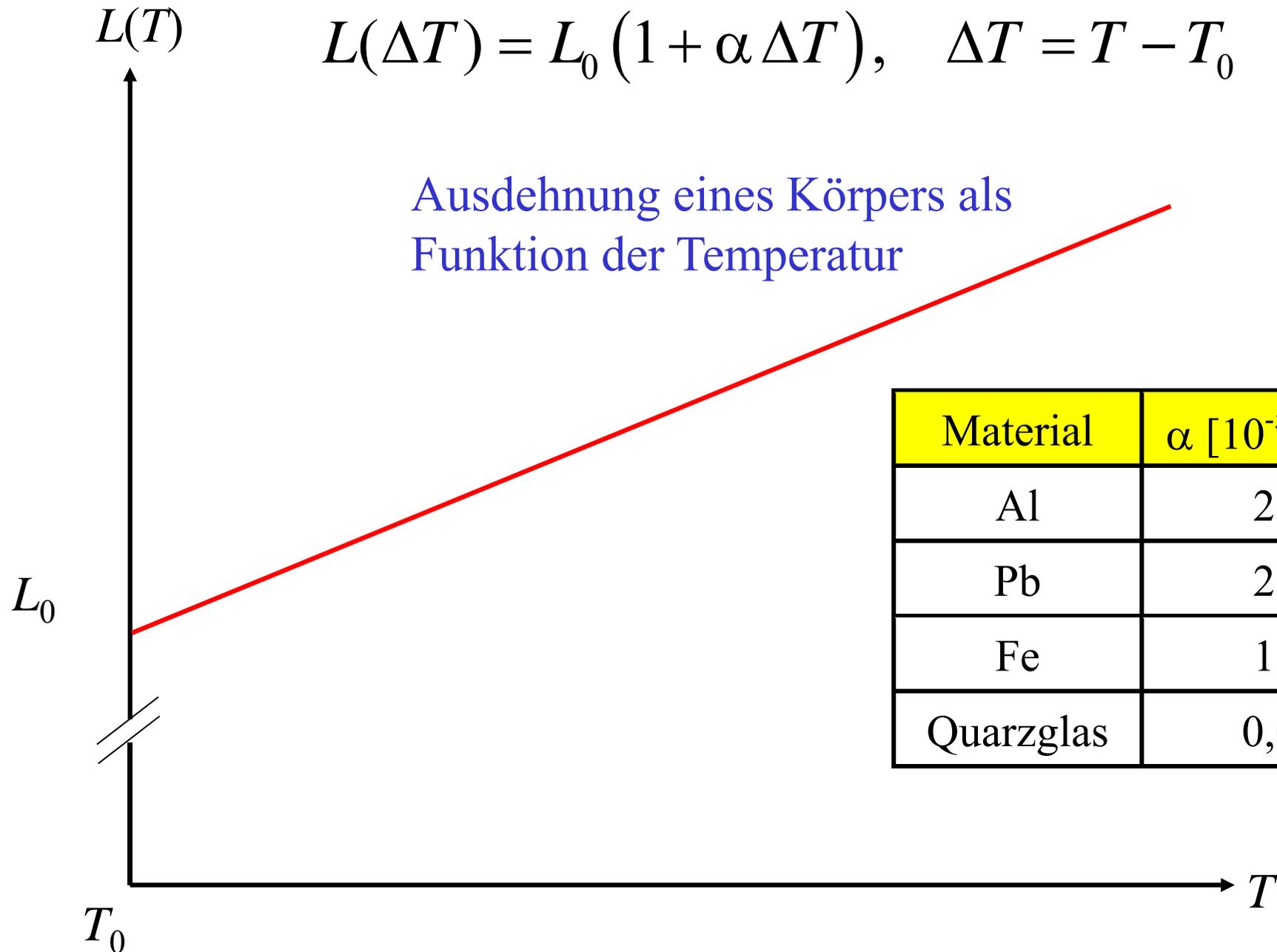
- Länge eines Stabes
- Volumen eines Gases
- Volumen einer Flüssigkeit
- elektrischer Widerstand eines Leiters
- elektrische Spannung an Lötstellen (Thermoelement)





$$L(\Delta T) = L_0 (1 + \alpha \Delta T), \quad \Delta T = T - T_0$$

Ausdehnung eines Körpers als  
Funktion der Temperatur



Material	$\alpha$ [ $10^{-5}/\text{grad}$ ]
Al	2,4
Pb	2,7
Fe	1,2
Quarzglas	0,05

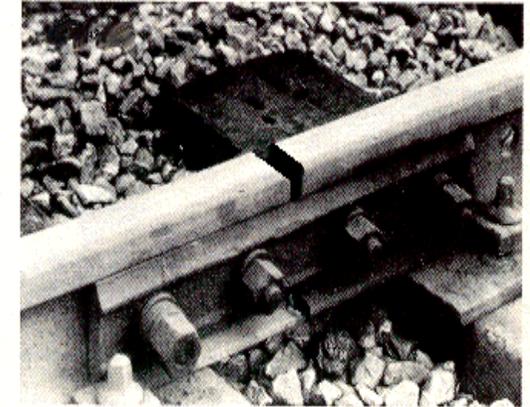
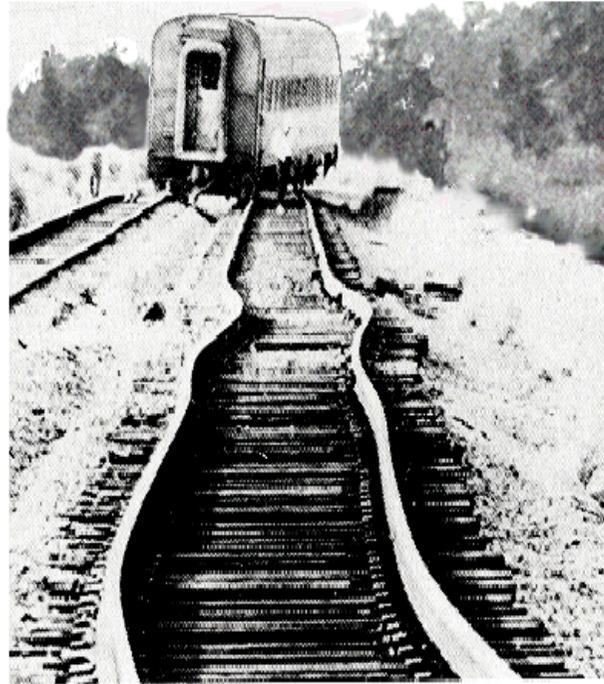
# Beispiel 1: Unerwünschte Ausdehnungen



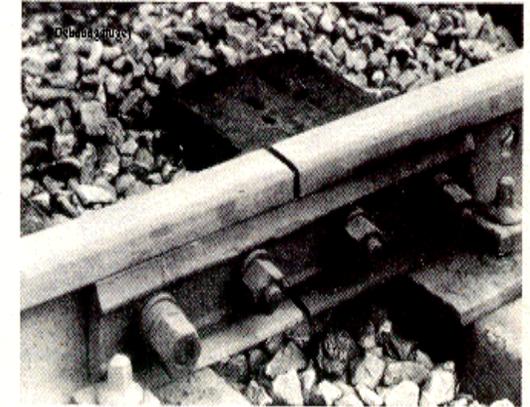
## Ausdehnung fester Stoffe bei Erwärmung

**Interzonenzug entgleist** (dpa) Hannover, 28. Juli

Wie von Geisterhand verbogen



Schienenstoß (Dehnungsfuge im Winter)



Schienenstoß (Dehnungsfuge im Sommer)

So stand es am 28. 7. 1969 in der Zeitung



## Beispiel 2: Ausdehnung des Eiffelturms

**Im Sommer ist  
der Eiffelturm  
ca. **50 cm höher** als  
im Winter !  
(Gesamthöhe 324 m)**

$$L(\Delta T) = L_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

$$\alpha \approx 3 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{C}, \quad \Delta T \approx 50^\circ\text{C}$$

$$L_0 \approx 300 \text{ m}$$

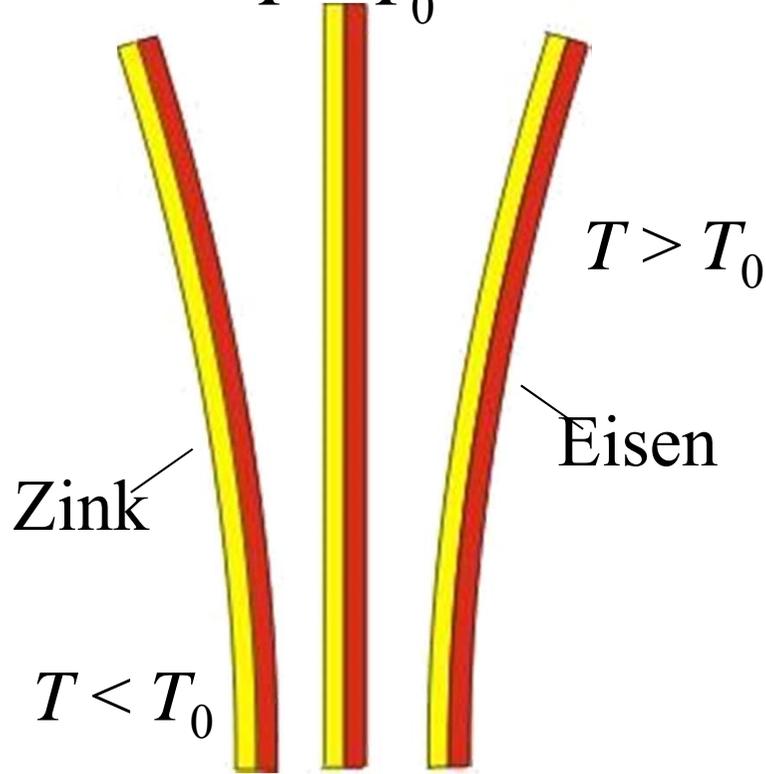
$$\Rightarrow L(\Delta T) = 300.45 \text{ m}$$

$$\Rightarrow L(\Delta T) - L_0 = 45 \text{ cm}$$

Anwendungen:

$$T = T_0$$

Bimetallthermometer:

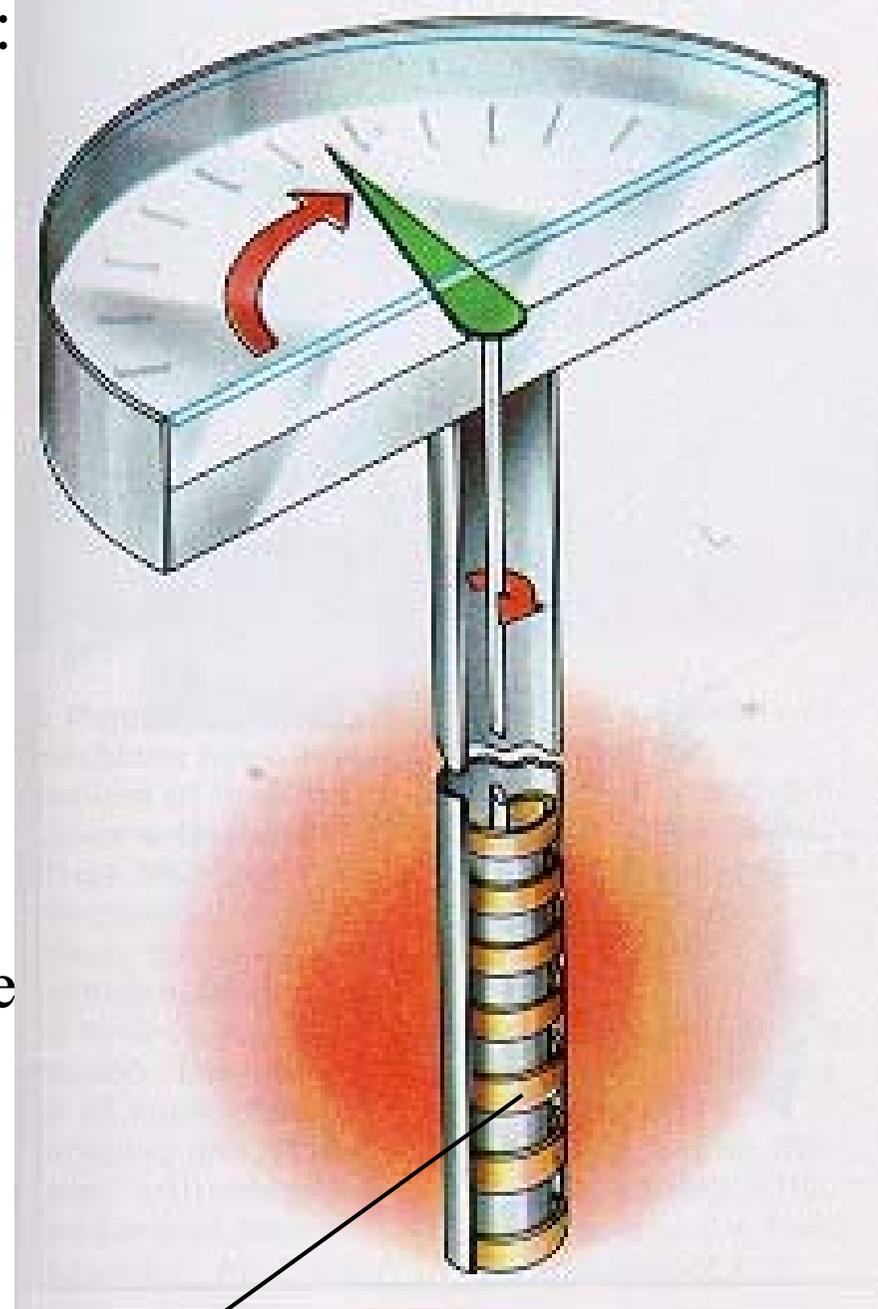


Doppelstreifen:

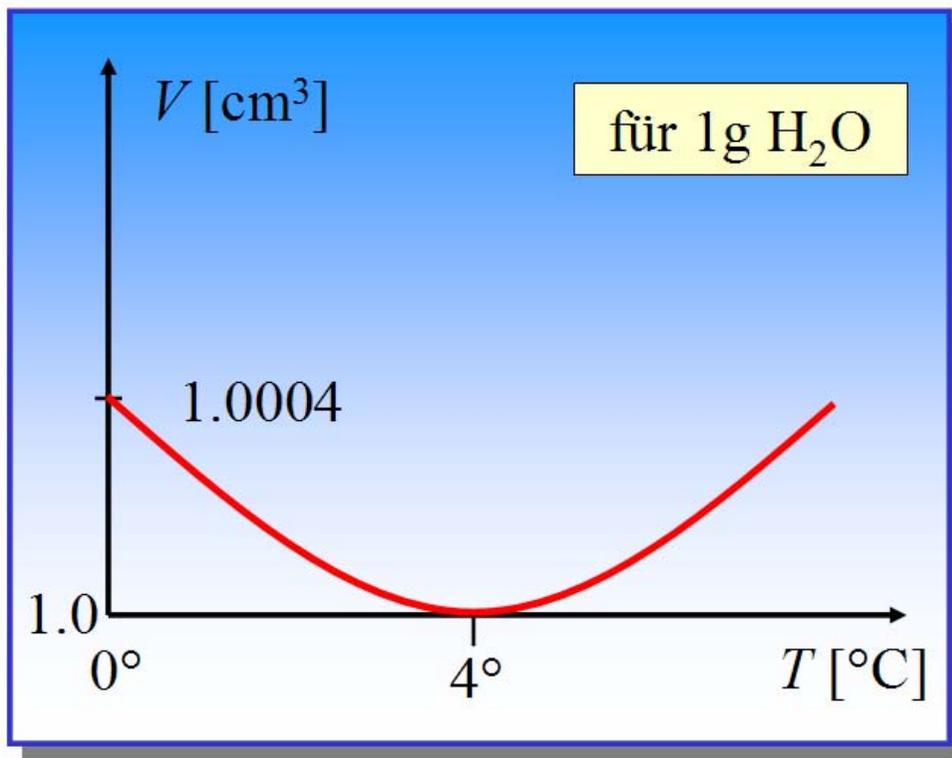
2 fest miteinander verbundene Metalle  
mit unterschiedlichen  
Längenausdehnungskoeffizienten  
 $\Rightarrow$  Krümmung bei  
Temperaturänderungen

Hier:  $\alpha_{\text{Eisen}} < \alpha_{\text{Zink}}$ 

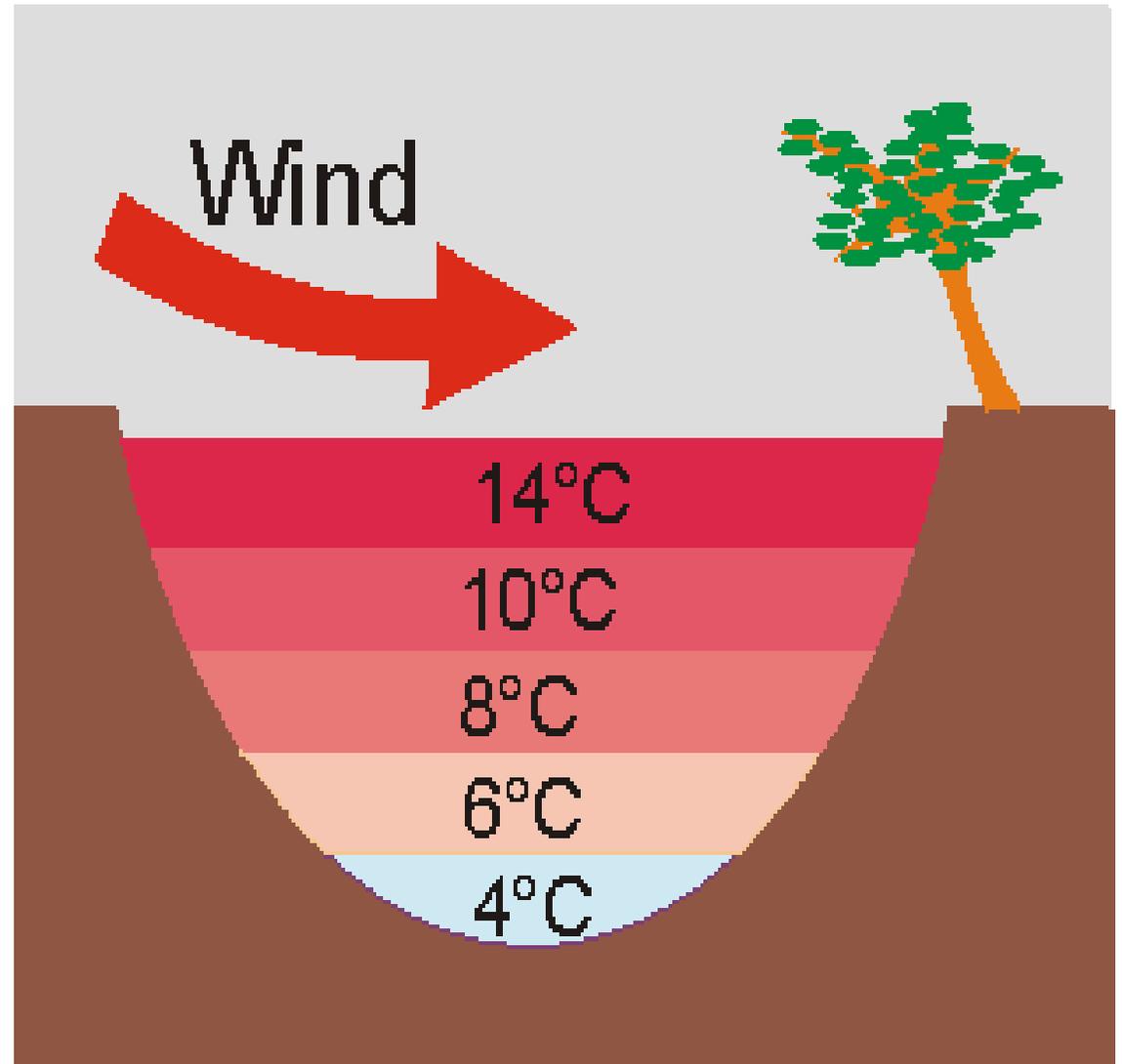
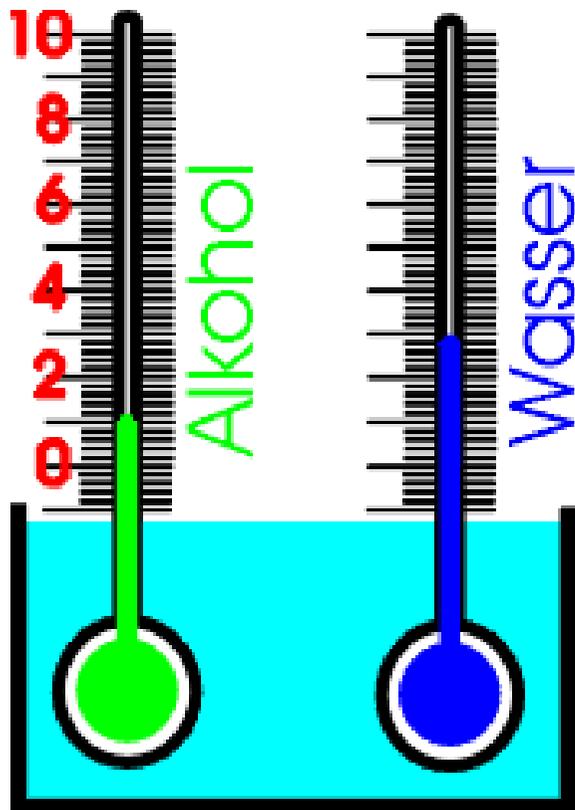
Bimetall







**Achtung: Wasser ist eine Ausnahme!**  
 („Anomalie des Wassers“)





### 3.1.4 Die Temperatur – Wichtige Temperaturskalen

Die im Alltag gebräuchlichste Temperaturskala ist die **Celsius-Skala**. Sie ist linear und hat folgende Fixpunkte (Einheit: Grad Celsius):

$$T_1 = 0^\circ\text{C} \quad \text{schmelzendes Eis}$$

$$T_2 = 100^\circ\text{C} \quad \text{siedendes Wasser}$$

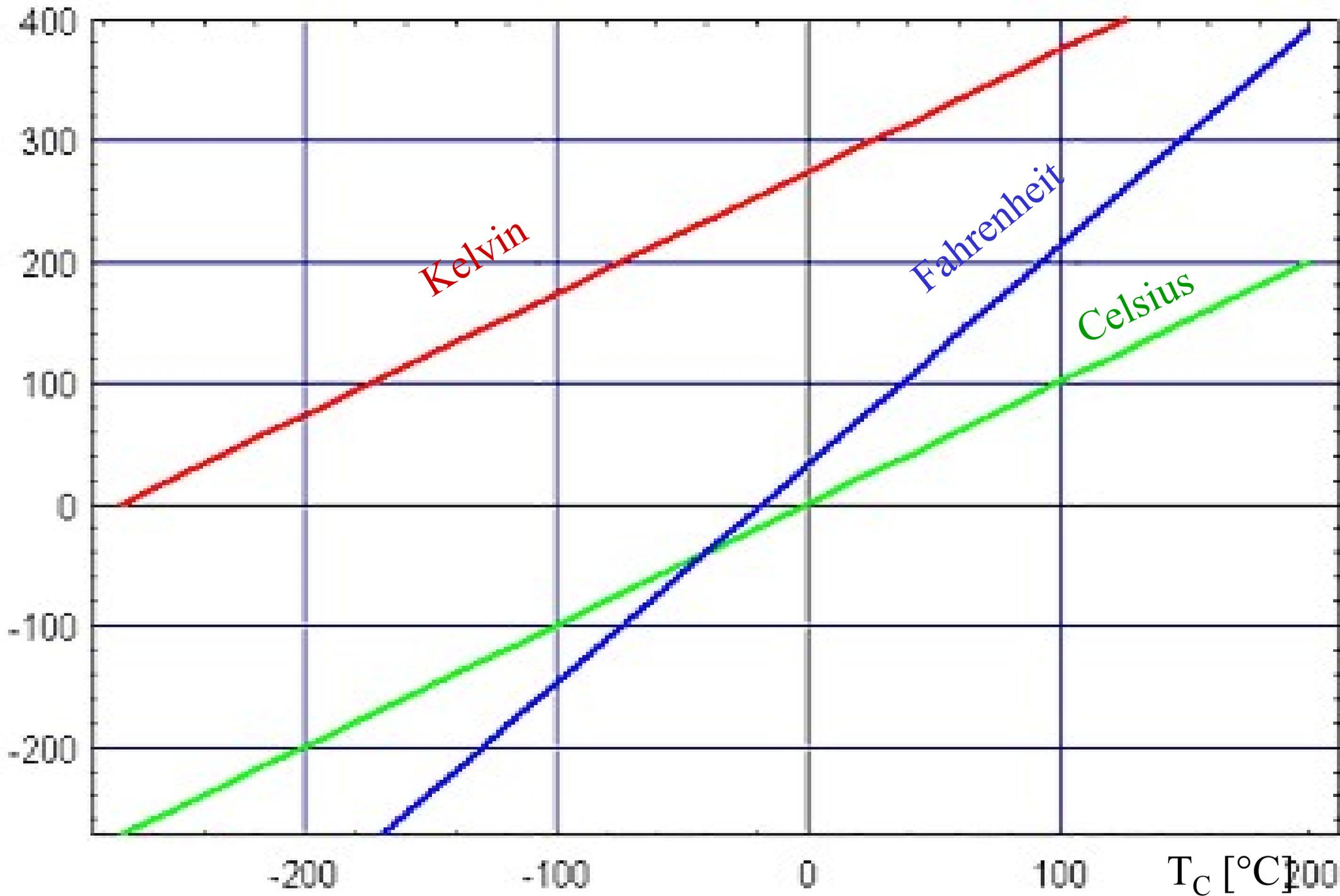
Die in der Physik gebräuchliche Temperaturskala ist die **Kelvin-Skala**. Der Grund wird später klar werden. Eine Temperatur in Grad Kelvin [K] ergibt sich aus einer Celsius-Temperatur durch die folgende Umformung:

$$T [\text{K}] = 273.15 + T [^\circ\text{C}]$$

Es gibt keine negativen Kelvin-Temperaturen. Bei  $T = 0 \text{ K}$  liegt der sog. „*absolute Nullpunkt*“.

In den USA ist die **Fahrenheit-Skala** gebräuchlich [F]. Der Zusammenhang zwischen  $^\circ\text{C}$  und F ist:

$$T[^\circ\text{C}] = \frac{5}{9}(T[\text{F}] - 32) \Leftrightarrow T[\text{F}] = \frac{9}{5}T[^\circ\text{C}] + 32$$



### 3.1.5 Das ideale Gas

Bei der Behandlung des *idealen Gases* werden folgende Annahmen gemacht:

1. Es gelten die Gesetze der klassischen Mechanik (Newton-Axiome).

Insbesondere sind alle auftretenden Geschwindigkeiten sehr klein gegen die Lichtgeschwindigkeit:

$$v \approx 1000 \text{ m/s}$$

$$c = 300000 \text{ km/s}$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{v}{c} \approx 3 \cdot 10^{-6} \ll 1$$

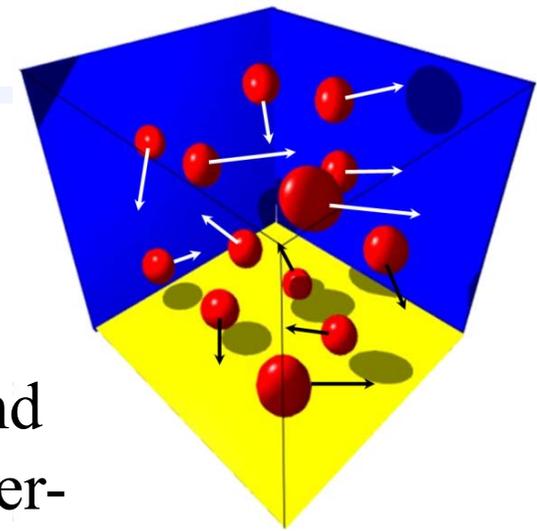
2. Die Teilchenzahl ist sehr groß  $N \gg 1$

3. Der mittlere Abstand der Teilchen ist untereinander groß gegen den Durchmesser der Teilchen, d.h. die Ausdehnung der Teilchen ist vernachlässigbar.

4. Die Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen kann ebenfalls vernachlässigt werden. Für jedes Teilchen gilt:

$$\langle E_{\text{kin}}^{\text{Teilchen}} \rangle \gg \langle E_{\text{pot}}^{\text{Teilchen}} \rangle$$

Die Gasteilchen führen also im wesentlichen nur elastische Stöße untereinander und mit den Wänden ihrer Umgebung aus.





### 3.1.2 Der Druck – mikroskopisch betrachtet

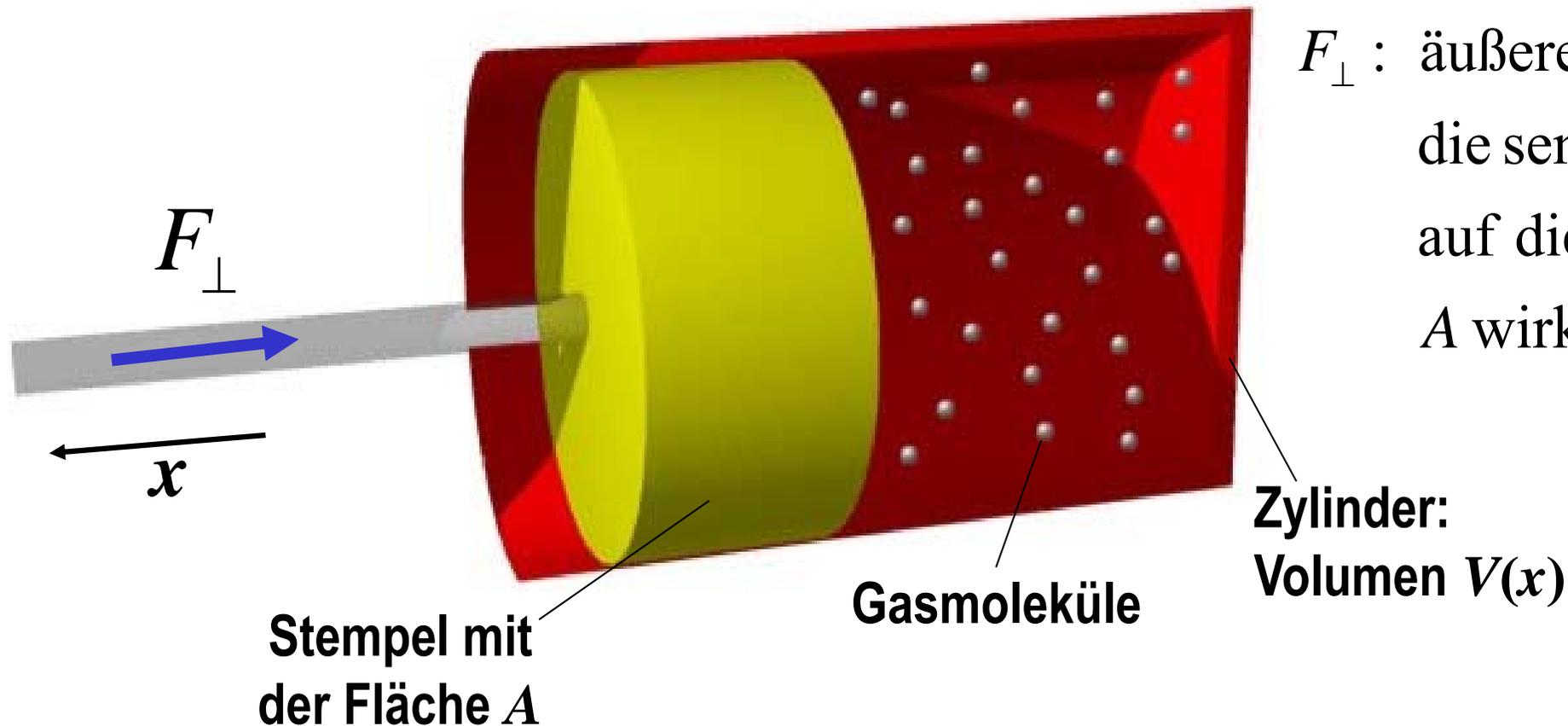
Der Druck entsteht durch den Aufprall der Gasmoleküle auf die Wandflächen des abgeschlossenen Volumens.

$$p = \frac{F_{\perp}}{A}$$

(siehe  
Abschnitt  
2.9.1)

$A$ : Fläche

$F_{\perp}$ : äußere Kraft,  
die senkrecht  
auf die Fläche  
 $A$  wirkt.



Die Kraft  $F_{\perp}$ , die benötigt wird, um den Kolben im Gleichgewicht zu halten, wächst mit ansteigender kinetischer Energie der Gasteilchen.



## Impulsübertrag bei Stoß gegen Wand/Stempel

$$\Delta v_y = 0, \Delta v_x = 2v_x$$

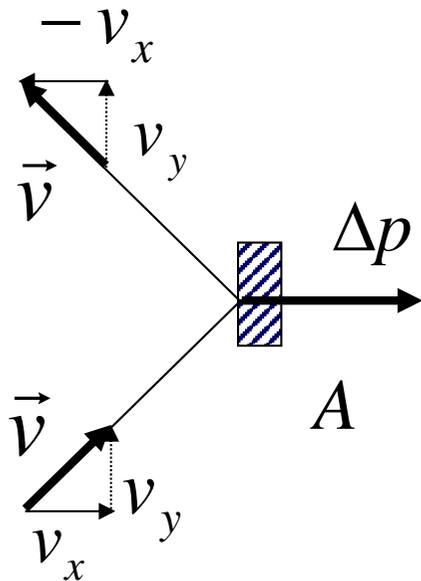
$$\Rightarrow \Delta |\vec{p}| = 2mv_x$$

(N Moleküle im Gefäß mit Volumen V)

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

$$d|\vec{p}| = Z \cdot 2mv_x$$

$$Z = n_x \cdot v_x A \Delta t$$



Z: Zahl der Moleküle, die im Intervall  $\Delta t$  auf Fläche A treffen

$$\left( n = \frac{N}{V}, n_x = \frac{n}{2} \right)$$

$$\langle v_x \rangle = 0,$$

$\Rightarrow$  50% bewegen sich in +x-Richtung

$$\Rightarrow p = \frac{|\vec{F}|}{A} = \frac{1}{A} \left| \frac{d\vec{p}}{dt} \right| = \frac{1}{A} \frac{d(Z 2mv_x)}{dt} = 2m \cdot n_x \cdot v_x^2$$

Druck p

$$\Rightarrow p = n \cdot m \cdot v_x^2$$



Geschwindigkeit ist nicht konstant!

$\Rightarrow$  betrachten Mittelwert!  $\langle v_x^2 \rangle \longrightarrow p = n \cdot m \cdot \langle v_x^2 \rangle$

Druck wirkt allseitig!

$$\Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \Rightarrow p = n \cdot m \cdot \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

$$(\vec{v} = (v_x, v_y, v_z) \Rightarrow v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

Mittlere kinetische Energie:

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

$$\Rightarrow p = n \cdot m \cdot \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \cdot \frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \cdot \langle E_{kin} \rangle$$

Ideales Gas: innere Energie:

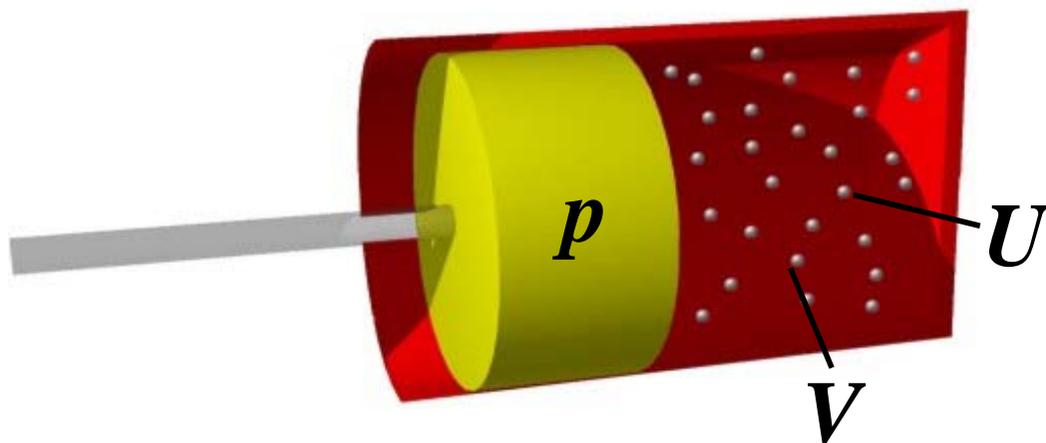
$$U = N \langle E_{kin} \rangle$$

$$\Rightarrow p = \frac{2}{3} n \cdot \langle E_{kin} \rangle \Rightarrow \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E_{kin} \rangle \Rightarrow p \cdot V = \frac{2}{3} U$$



Da im idealen Gas keine Kräfte der Teilchen untereinander wirken, ist die gesamte gemittelte potentielle Energie des Gases vernachlässigbar. Damit ist die sog. *innere Energie*  $U$  des Systems gleich der kinetischen Gesamtenergie aller Teilchen im Gas, also:

$$U = N \left\langle E_{\text{kin}}^{\text{Teilchen}} \right\rangle = E_{\text{kin}}$$



Es gilt sicher:

$$p \propto U \quad \text{und} \quad V \propto U \Rightarrow pV \propto U$$

Es folgt jetzt die *Zustandsgleichung* des idealen Gases (Faktor 2/3 später):

$$pV = \frac{2}{3}U$$

Diese Gleichung gilt in guter Näherung nur für .....

- einatomige Gase (z.B. Edelgase wie He, Ne, Xe)
- mittlere Temperaturen, d.h. etwa Zimmertemperatur. Beim absoluten Nullpunkt verflüssigen Gase, bei Temperaturen  $> 1000^\circ\text{C}$  ionisieren sie.

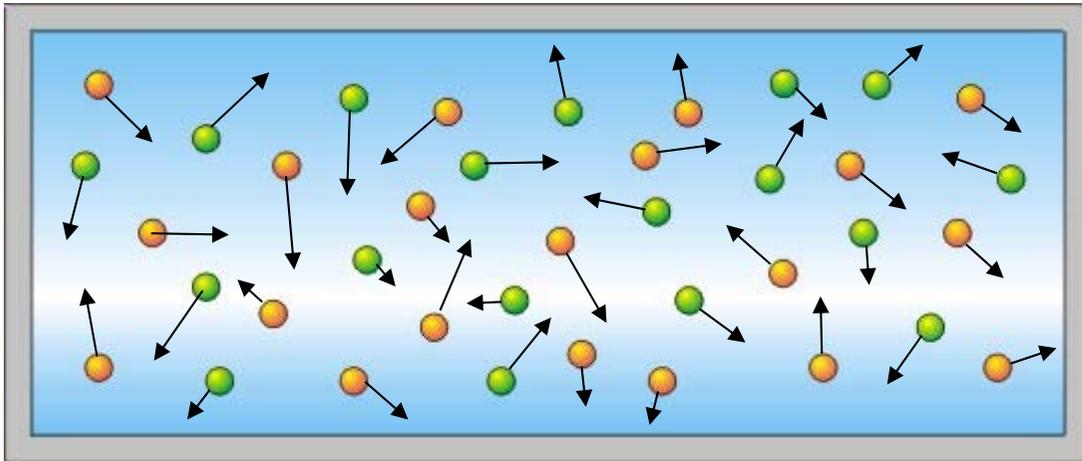


### 3.1.6 Mikroskopische Definition der Temperatur – Gleichverteilung

Mikroskopisch ist die Temperatur folgendermaßen definiert:

Die Temperatur  $T$  ist proportional zur *mittleren kinetischen Energie* der Gasmoleküle, also:

$$T \propto \left\langle E_{\text{kin}}^{\text{Teilchen}} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right\rangle$$



Man kann zeigen, dass sich für Gase aus mehreren Atomsorten eine *Gleichverteilung* der kinetischen Energie einstellt:

$$\left\langle \frac{1}{2} m_1 \vec{v}_1^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_2 \vec{v}_2^2 \right\rangle$$

Diese Tatsache ist die Begründung für die Definition der Temperatur  $T$  durch:

$$\left\langle \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Der Faktor  $3/2$  ergibt sich aus der Tatsache, dass im Mittel die Energie  $1/2 k_B T$  pro Freiheitsgrad von einem System aufgenommen wird ( $\Rightarrow$  statistische Physik  $\Rightarrow$  Physik Studium!).



### 3.1.7 Die Zustandsgleichung des idealen Gases

Es wurde bereits gezeigt, dass:

$$pV = \frac{2}{3}U = \frac{2}{3}N \langle E_{\text{kin}}^{\text{Teilchen}} \rangle$$

Die Temperatur  $T$  ist proportional zur mittleren kinetischen Energie der Gasmoleküle, also

$$T \propto \langle E_{\text{kin}}^{\text{Teilchen}} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right\rangle$$

und wurde mikroskopisch folgendermaßen definiert:

$$\langle E_{\text{kin}}^{\text{Teilchen}} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Dabei ist  $k_B$  die *Boltzmann-Konstante*:

$$k_B = 1.380662 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Daraus folgt jetzt sofort die **Zustandsgleichung für ideale Gase**:

$$pV = N k_B T$$

Es sei  $\tilde{n} = N/N_A$  die Anzahl der Mole im Gasvolumen. Dann folgt:

$$pV = \tilde{n} N_A k_B T = \tilde{n} RT$$

Hier ist mit der Avogadro-Zahl  $N_A$  die *allgemeine Gaskonstante*  $R$  definiert worden:

$$R = N_A k_B = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{Mol} \cdot \text{K}}$$



Die Zustandsgleichung für ideale Gase war:

$$pV = N k_B T$$

Die Temperatur  $T$  ist hier die *absolute Temperatur*, d.h. bei

$$T = 0 \text{ K}$$

verschwindet die kinetische Energie des Gases und damit auch das Produkt aus Druck und Volumen. Daher ist  $T < 0$  unmöglich !

Man beachte, dass die Zustandsgleichung für ideale Gase nur dann gilt, wenn die in Abschnitt 3.1.5 aufgeführten Voraussetzungen erfüllt sind.

## Beispiele für Temperaturen:

Absoluter Nullpunkt:	0 K
$^4\text{He}$ flüssig:	4.2 K
$\text{H}_2$ flüssig:	20 K
Hochtemp.-Supraleiter:	93 K
Eis (Schmelzpunkt):	273.15 K
Mensch & Tier:	$\approx 310 \text{ K}$
siedendes Wasser:	373.15 K
Sonnenzentrum:	$10^7 \text{ K}$
höchste Temperatur: (Urknall)	$10^{12} \text{ K}$



## 3.2 Wärmemenge, spezifische Wärme

Durch Reibung verschwindet in einem mechanischen System die Energie. Dabei erwärmt es sich entsprechend.

### Erweiterter Energiesatz:

*Mechanische Arbeit, die an einem System verrichtet wird, kann durch Reibung in Wärmeenergie umgewandelt werden.*

Die an einen Körper übertragene Wärmemenge  $\Delta Q$  ist .....

- proportional zu seiner Masse  $m$
- prop. zur Temperaturdifferenz  $\Delta T$

Also ist die zugeführte Wärmemenge

$$\Delta Q = C \Delta T = c m \Delta T$$

mit der Wärmekapazität  $C$ .

Weiterhin wird durch

$$c = \frac{\Delta Q}{m \Delta T}$$

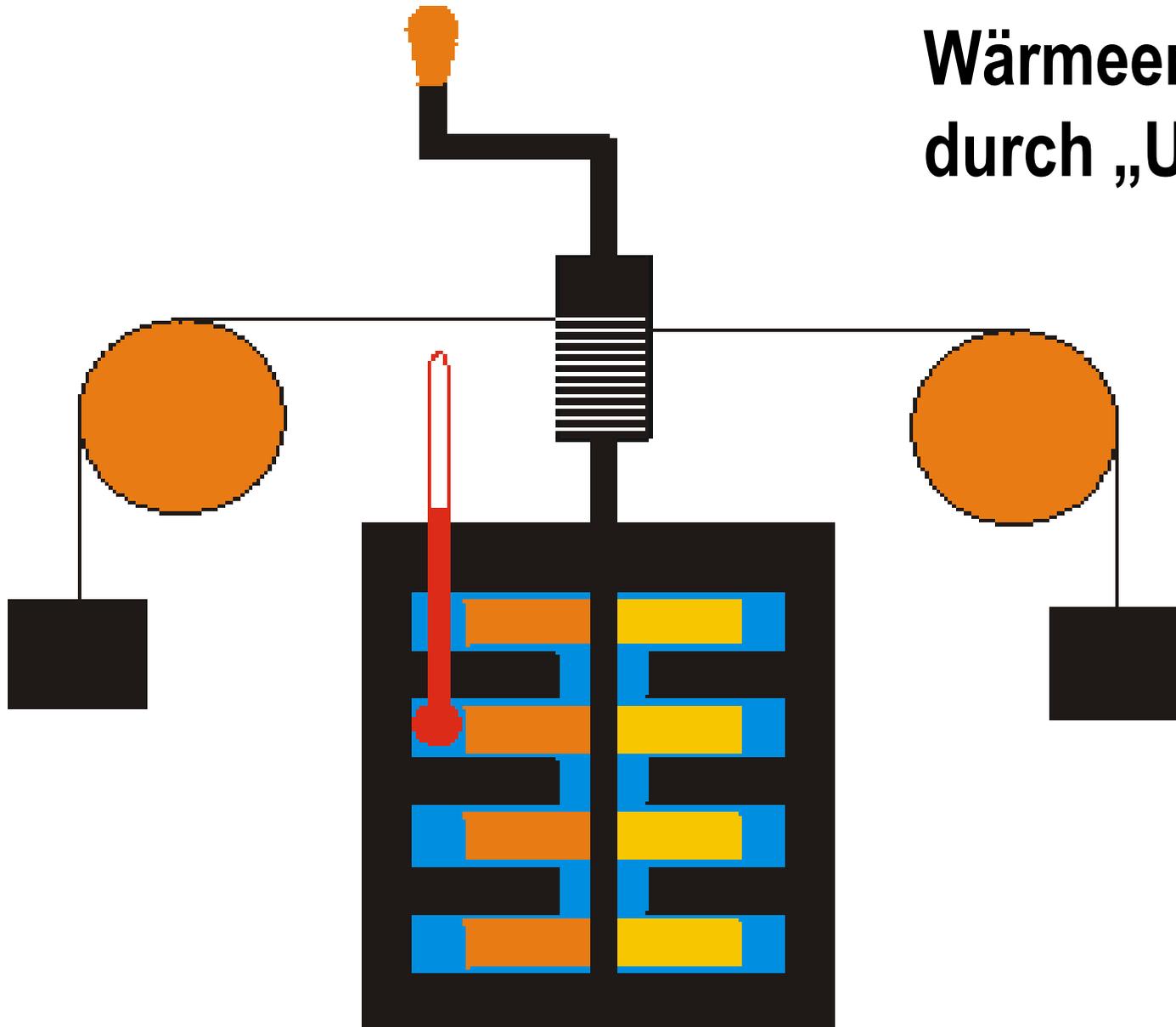
die *spezifische Wärmekapazität* definiert. Sie hängt von dem verwendeten Material ab. Die Einheit der Wärmemenge ist *Joule* (= Einheit der Energie).

Die Tatsache, dass mechanische Arbeit in Wärme umgewandelt wird, kann direkt im Experiment nachgewiesen werden.

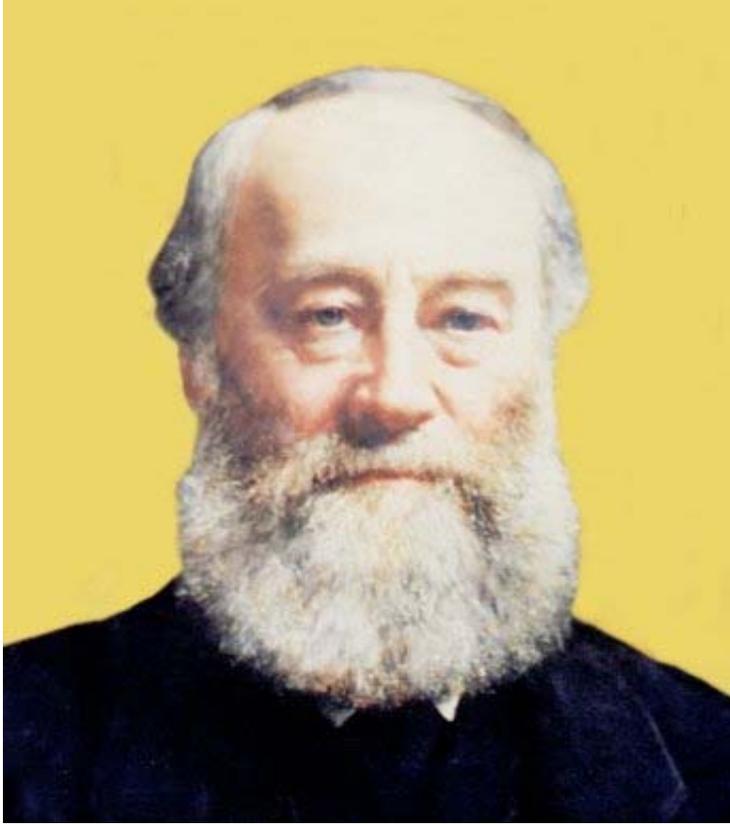


## 3.3 Die Hauptsätze der Wärmelehre

### 3.3.1 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik



**Wärmeerzeugung  
durch „Umrühren“**

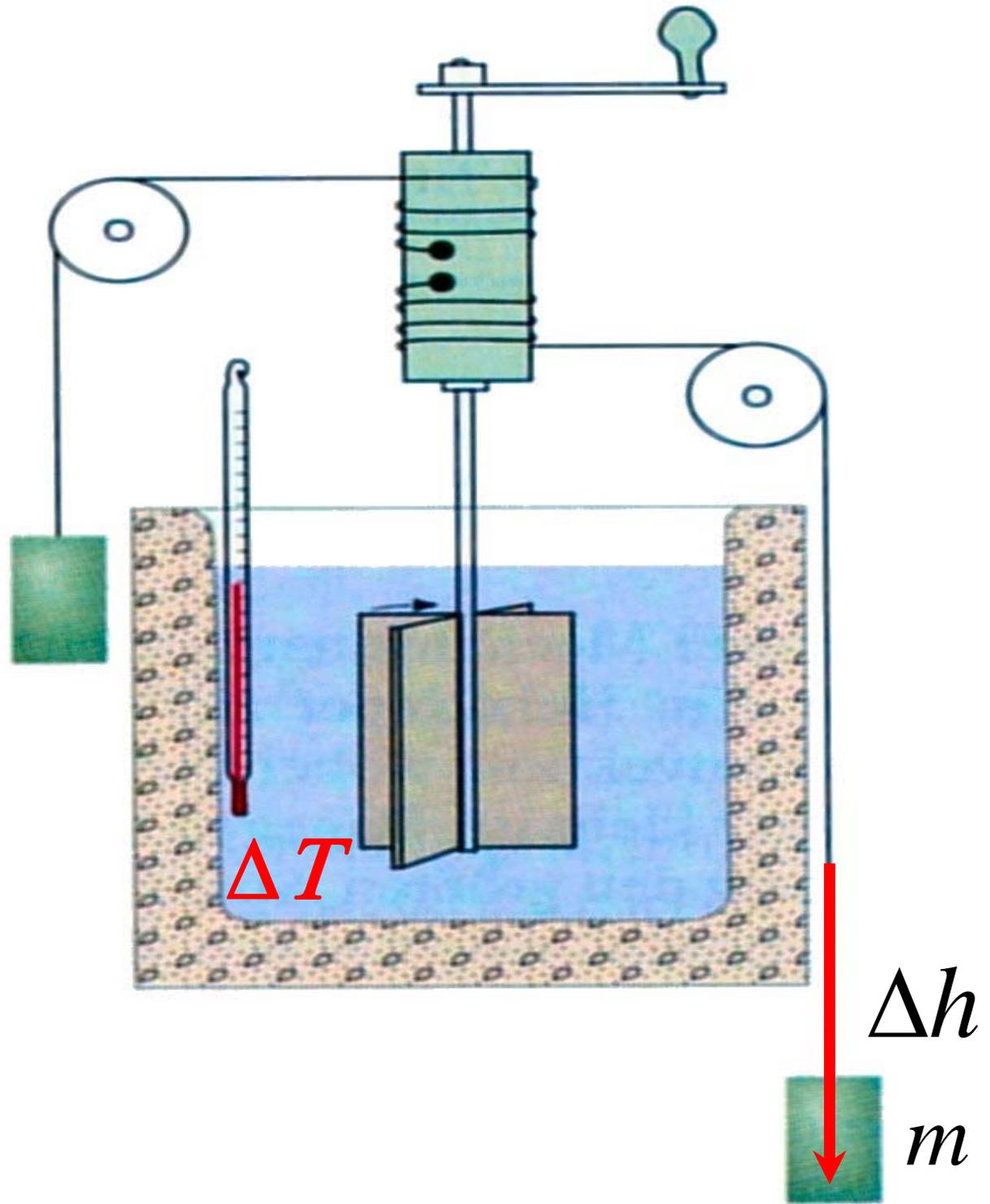


James Prescott Joule  
(1818 – 1889)

Messungen ergeben :

$$\frac{mg\Delta h}{m_{\text{Fl.}} c_{\text{Fl.}} \Delta T} \approx 1$$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{pot}} = \Delta Q$$



# Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

*Die totale Energie  $U$  (innere Energie) eines abgeschlossenen Systems ist konstant. Sie kann nur durch Zufuhr von Energie (Wärme oder mechanische Arbeit) erhöht werden.*

$$dU = \delta Q + \delta W$$

*Technische Konsequenz:*

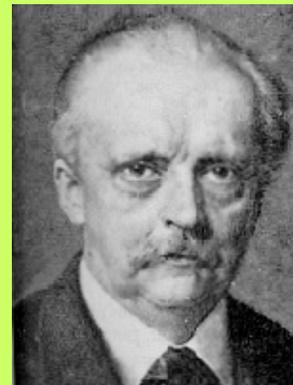
*Ein Perpetuum Mobile 1. Art ist unmöglich, d.h. es gibt keine Maschine, die Energie aus dem Nichts gewinnt !*



James Joule  
(1818 – 1889)



Julius Mayer  
(1814 – 1878)

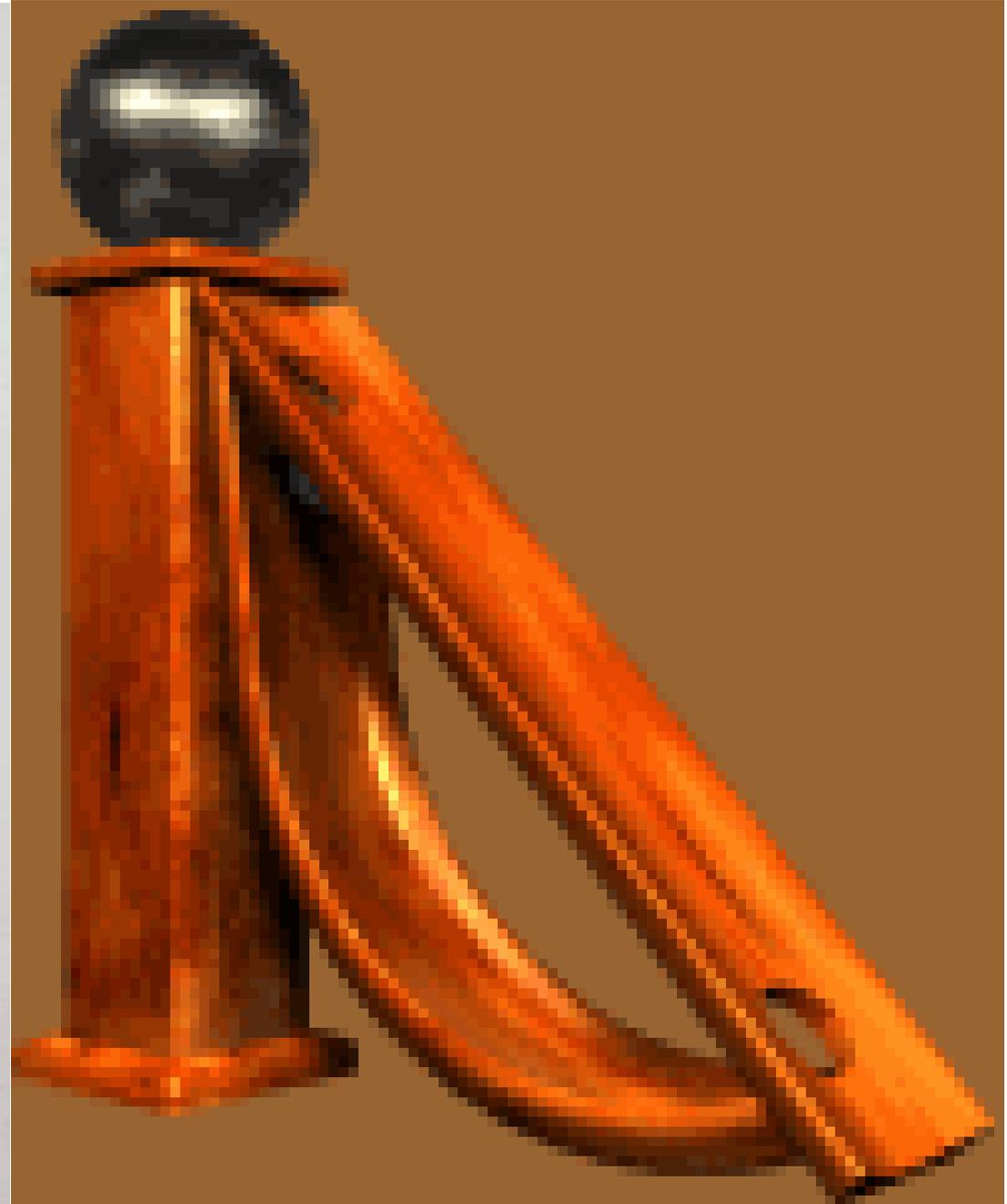
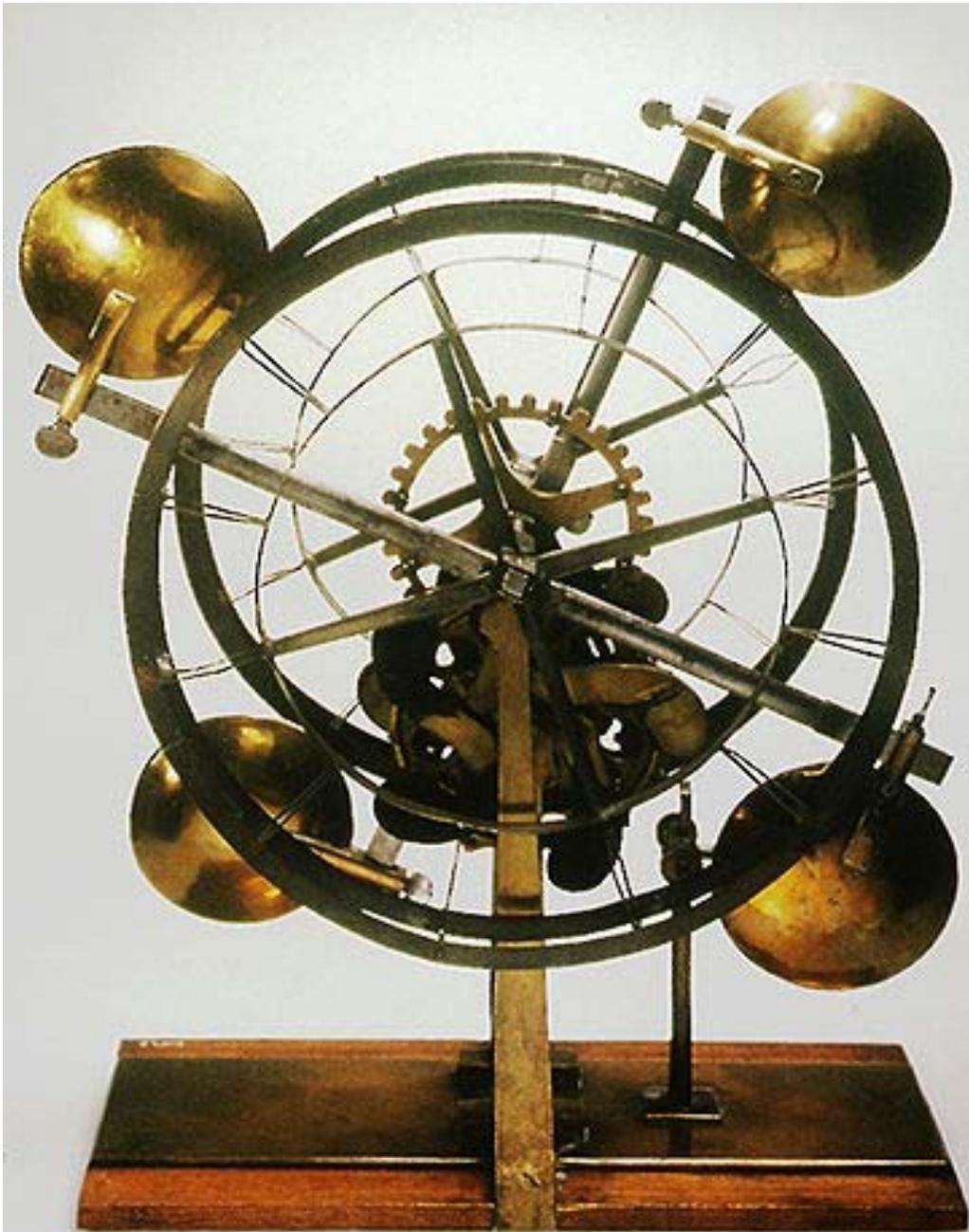


Hermann  
von Helmholtz  
(1821 – 1894)

# Bemerkungen zum 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

- Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik entspricht dem Satz von der Erhaltung der Energie. Äquivalent wäre also die Formulierung:  
$$E_{\text{ges}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + Q = \text{const.}$$
Dies „repariert“ den Energiesatz für z.B. den gedämpften harmonischen Oszillator oder den inelastischen Stoß.
- Man beachte, dass von abgeschlossenen Systemen die Rede ist!
- Die folgende Vorzeichenkonvention soll gelten: Alles, was *in das System hineingeht*, wird *positiv* gezählt, alles was *rauskommt negativ*. Wenn am System Arbeit geleistet oder Wärme hineingesteckt wird, dann gilt  $\delta W > 0$ ,  $\delta Q > 0$ . Leistet das System Arbeit oder gibt es Wärme ab, dann ist  $\delta W < 0$ ,  $\delta Q < 0$ .
- Die **Energieerhaltung** wird als *fundamentales Prinzip* in der Natur angesehen. Sie gilt sowohl im Mikrokosmos als auch makroskopisch. Sie gilt auch für Energieformen, die wir noch nicht kennengelernt haben (z.B. Energie des elektromagnetischen Feldes etc.).
- Es steht dort  $\delta Q$  und  $\delta W$  anstelle von  $dQ$ ,  $dW$ , weil  $Q$  und  $W$  keine Zustandsgrößen sind ( $\Rightarrow$  Physik Studium!).

# Perpetuum Mobiles 1. Art von Leonardo da Vinci





## Beispiel 3: Der Brennwert verschiedener Materialien

Stoff	Heizwert in kJ/g	Dichte in g/cm <sup>3</sup>
Steinkohle	30	0,80*
Braunkohle	20	0,75*
Holzkohle	31	0,35*
Holz trocken	15	0,50
Esbit	28	1,25
Spiritus	26	0,80
Heizöl	42	0,85
Benzin	45	0,80
Diesel	38	0,85
Erdgas	44	0,00080
Propangas	46	0,0020
Wasserstoff	120	0,00009



Beispiel 4: Was ist ein Joule?

Masse einer Tafel Schokolade :  $m = 100 \text{ g}$

(a) Gewichtskraft :  $F = mg = 0.1 \text{ kg} \cdot 10 \text{ m/s}^2 = 1 \text{ N}$

(b) Potentielle Energie :  $E_{\text{pot}} = mgh \Rightarrow h = \frac{E_{\text{pot}}}{mg} = \frac{1 \text{ J}}{0.1 \text{ kg} \cdot 10 \text{ m/s}^2} = 1 \text{ m}$



Dem Heben einer Tafel Schokolade um einen Meter entspricht 1 Joule.

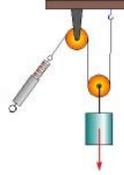
(c) Kinetische Energie :  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2$  **Nahrung ist konzentrierte Energie!**  $v = 1 \text{ m/h}$

Eine Tafel Schokolade hat eine kinetische Energie.  
**Es ist leicht 2000 kJ zu sich zu nehmen,  
 aber schwer sie durch „mechanische Arbeit“  
 (Training) wieder loszuwerden!**

(d) **Brennwert** :  $E \approx 2000 \text{ kJ} !!!$

Wenn Sie die Tafel essen, dann führen Sie Ihrem Körper

2000 kJ = 2 Millionen Joule chemische Energie zu!



## Beispiel 5: Der Nährwert verschiedener Nahrungsmittel

Stoff	Nährwert in kJ/100g
Apfel	210
Weintrauben	310
Kabeljau	325
Kartoffeln	360
Joghurt	700
Ei	900
Pommes frites	1000
Marmelade	1000
Rindfleisch	1000
Mischbrot	1000
Schinken gekocht	1170
Semmel	1180
Camembert (45%)	1250

Stoff	Nährwert in kJ/100g
Teigwaren	1630
Bockwurst	1630
Salzstangen	1525
Sachertorte	1800
Kartoffelchips	2136
Schokolade	2300
Butter	3160
Wasser	---
Buttermilch	145
Orangensaft	200
Bier	200
Milch (3,5%)	270

### 3.3.2 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

## Könnte die Energie des Dampfes aus dem Meerwasser genommen werden ?

Energie zum Antrieb der Titanic

ok

?

Energie im Meerwasser

Pro Einzelreaktion gilt:



6500 Tonnen Kohle entsprechen damit einer Energie von

$$Q = 200 \cdot 10^{12} \text{ Joule}$$

Dies entspricht einer Absenkung der Ozeantemperatur um :

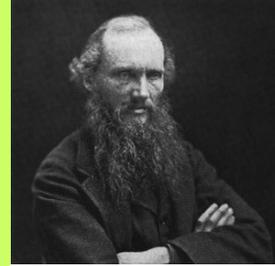
$$\Delta T = \frac{Q}{m_{\text{Ozean}} \cdot c_{\text{Wasser}}}$$

Für eine Überfahrt bräuchte man eine Energiemenge, die das Ozeanwasser um  $\Delta T \approx 10^{-10} \text{ C}^\circ$  abkühlen würde !

# Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik



Sadi Carnot  
(1796 – 1832)



Lord Kelvin  
(1824 – 1907)

## Formulierung nach Carnot und Kelvin:

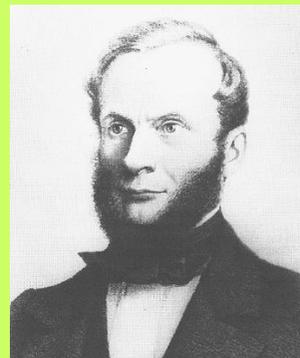
*Es gibt keine zyklische thermodynamische Zustandsänderung, deren **einzig**e Wirkung darin besteht, dass eine Wärmemenge einem Energiespeicher entzogen und **vollständig** in Arbeit umgewandelt wird.*

## Formulierung nach Clausius:

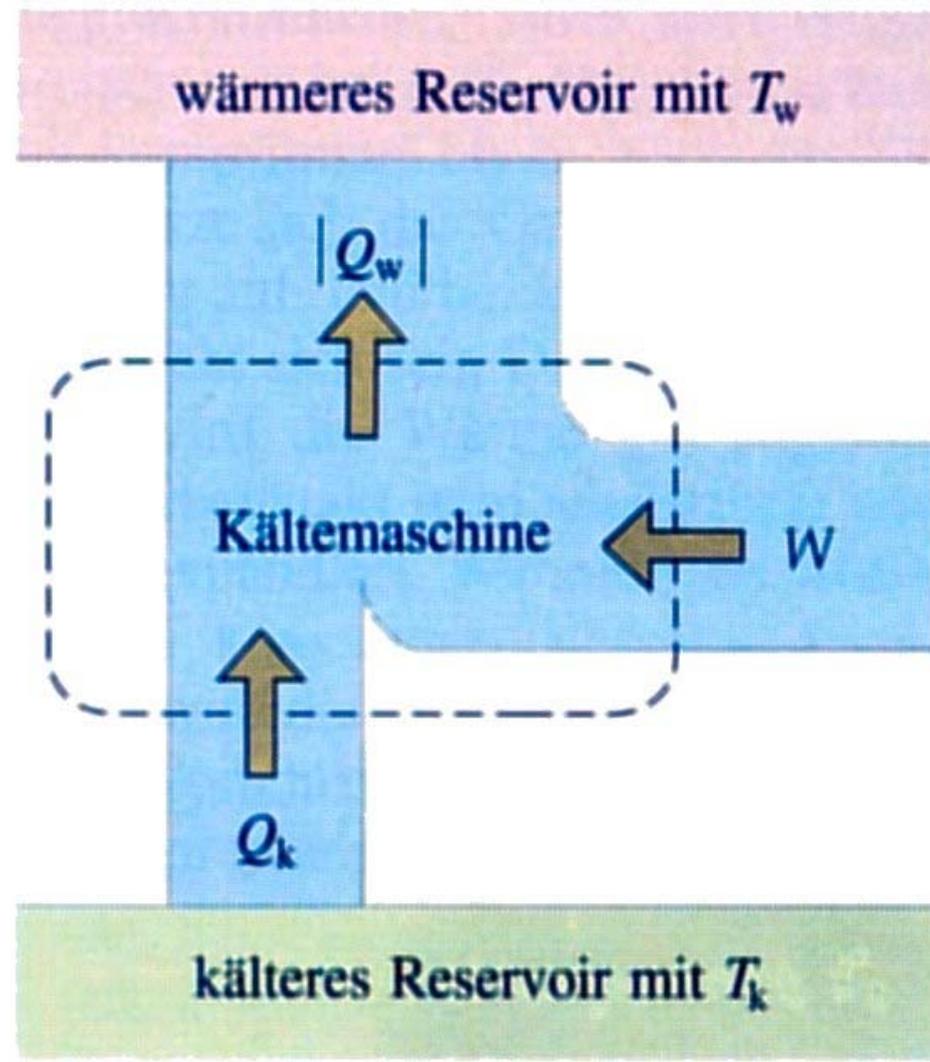
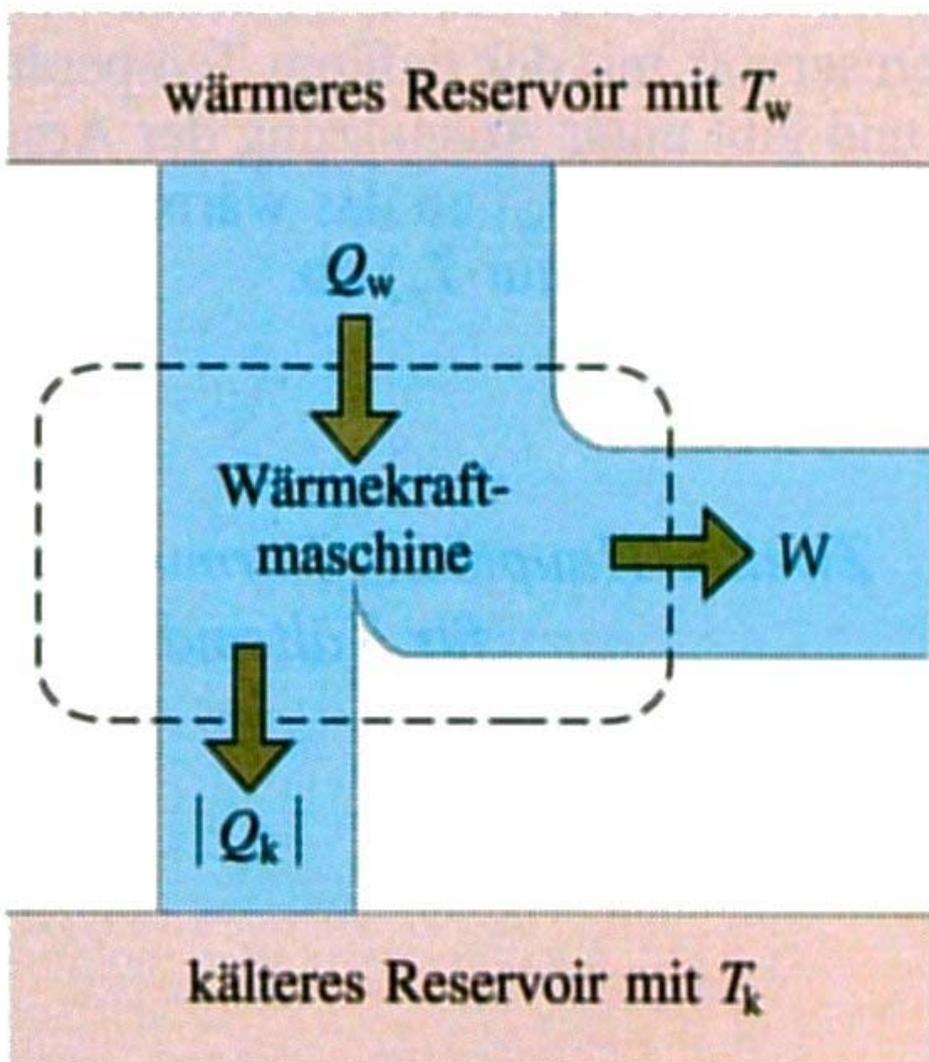
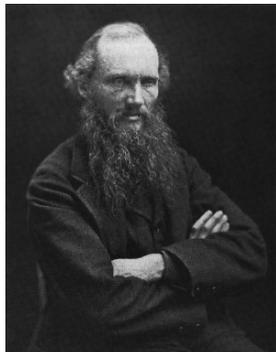
*Es gibt keine zyklische thermodynamische Zustandsänderung, deren **einzig**e Wirkung darin besteht, dass Wärme einem kälteren Wärmespeicher entzogen und an einen wärmeren abgegeben wird.*

## Oder:

*Es gibt kein Perpetuum Mobile 2. Art !*



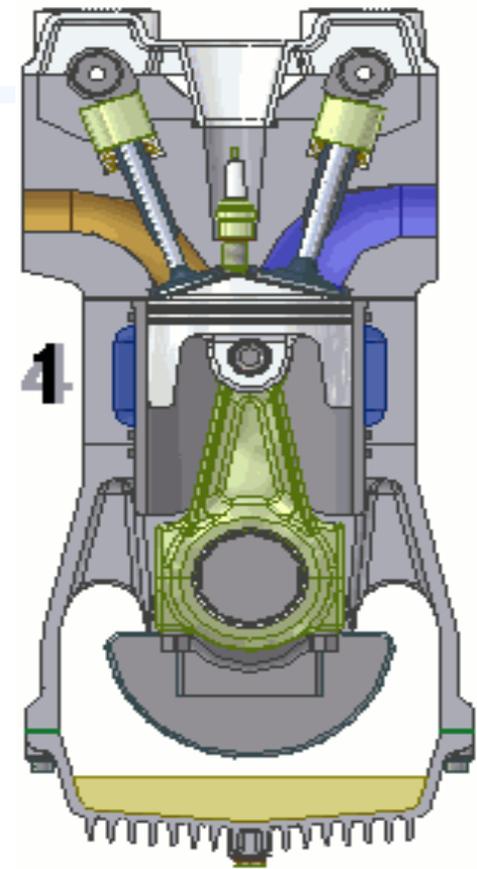
Rudolf Clausius  
(1822 – 1888)



## Bemerkungen zum 2. Hauptsatz der Thermodynamik:

- Eine „zyklische thermodynamische Zustandsänderung“ wird beispielsweise in Motoren, Dampfmaschinen oder Kühlschränken durchgeführt.
- Man kann also die Energie des Meerwassers nicht nutzen, um ein Schiff mit einem Motor anzutreiben, denn es würde Wärmemenge dem kälteren Wärmespeicher (Meerwasser) entzogen und an die wärmere Umwelt unter Gewinnung von Arbeit abgegeben werden.
- Der 2. Hauptsatz gilt natürlich nur für **abgeschlossene Systeme**.
- Der 2. Hauptsatz sagt somit, dass Wärmekraftmaschinen nie verlustfrei arbeiten können. Es ist sogar noch deutlich schlimmer, da folgendes für alle Wärmekraftmaschinen gilt, die bei einer Temperatur  $T_W$  arbeiten und ihre Abwärme an die Umwelt mit der Temperatur  $T_K$  abgeben:  
Der Wirkungsgrad  $\eta$  einer Wärmekraftmaschine ist immer kleiner als

der sog. "Carnot-Wirkungsgrad": 
$$\eta = 1 - \frac{T_K}{T_W}$$



# Könnte die Energie des Dampfes aus dem Meerwasser genommen werden ?

Energie zum Antrieb  
der Titanic

ok

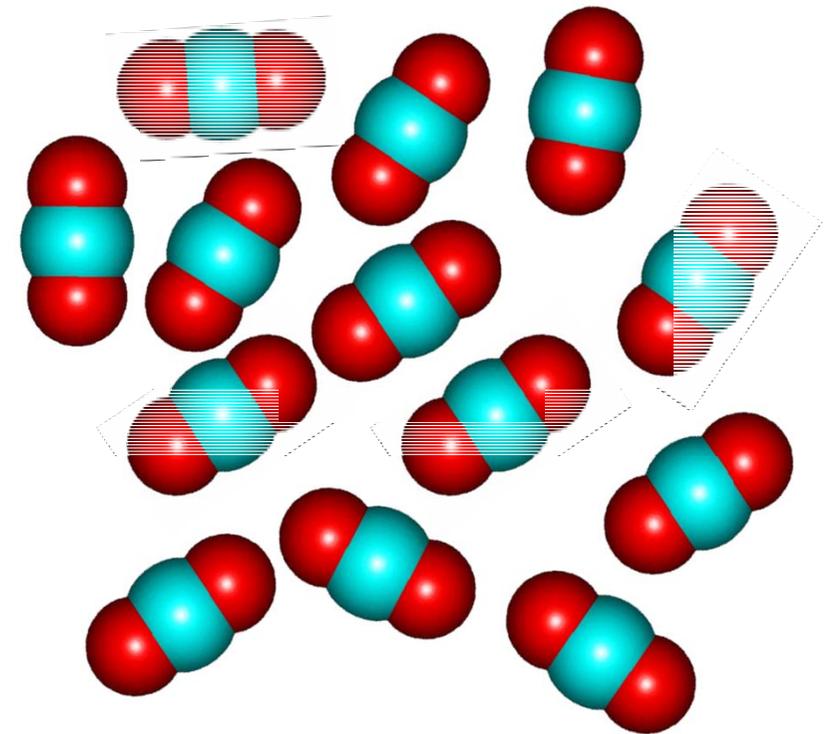
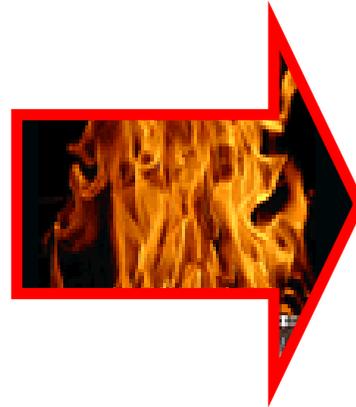
?

Energie im Meerwasser

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik verhindert dies !  
Wieso ?



# Die „Unordnung“ (Entropie) von Kohle nimmt durch die Verbrennung sehr stark zu !



„geordnet“

„ungeordnet“

# Wieviel Energie benötigt die Titanic zur Überfahrt und wieviel steckt in der Kohle ?

Energie zum Antrieb der Titanic

ok

Energie im Meerwasser

Leistung der Maschinen der Titanic :

$$51000 \text{ PS} = 37.5 \text{ MW}$$

⇒ Energie : Rundreise

Southampton - New York :

$$W_{\text{Dampf}} = 37.5 \text{ MW} \cdot 140 \text{ h} \cdot 2$$

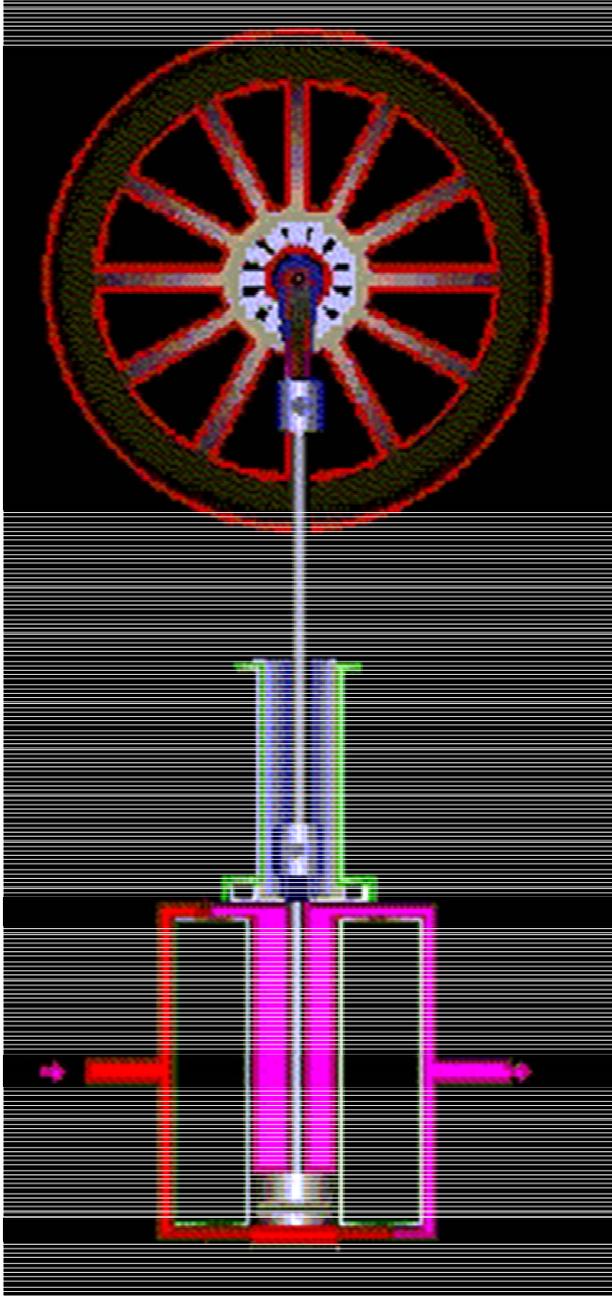
$$\Rightarrow W_{\text{Dampf}} \approx 40 \cdot 10^{12} \text{ Joule}$$

6500 Tonnen Kohle liefern aber :

$$Q = 200 \cdot 10^{12} \text{ Joule}$$

Warum nimmt man 5 Mal mehr Energie mit als für die Überfahrt benötigt wird ?

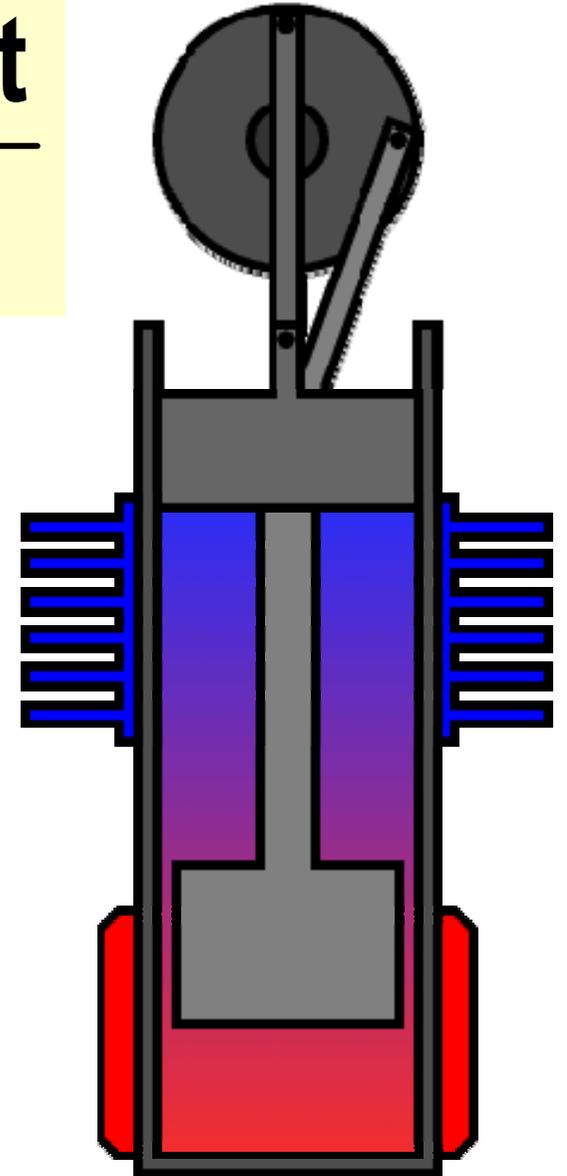
# Der 2. Hauptsatz limitiert den Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine ganz beträchtlich



$$\eta = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{Wärmeenergie}}$$

Theoretisches  
Maximum :

$$\eta = 1 - \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{Warm}}}$$



# Der Wirkungsgrad der Dampfmaschinen der Titanic

**65% der Energie, die in der Kohle steckt, hätte die Titanic sowieso nicht nutzen können!**

$$W_{\text{Dampf}} = 40 \cdot 10^{12} \text{ Joule}$$

$$Q = 200 \cdot 10^{12} \text{ Joule}$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{W_{\text{Dampf}}}{Q}$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{40 \cdot 10^{12} \text{ Joule}}{200 \cdot 10^{12} \text{ Joule}}$$

$$\Rightarrow \eta = 0.20 = 20\%$$

**Theoretisches  
Maximum :**

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}}$$

**Zahlen :**

$$T_{\text{kalt}} \approx 373 \text{ K}, \quad T_{\text{warm}} \approx 573 \text{ K}$$

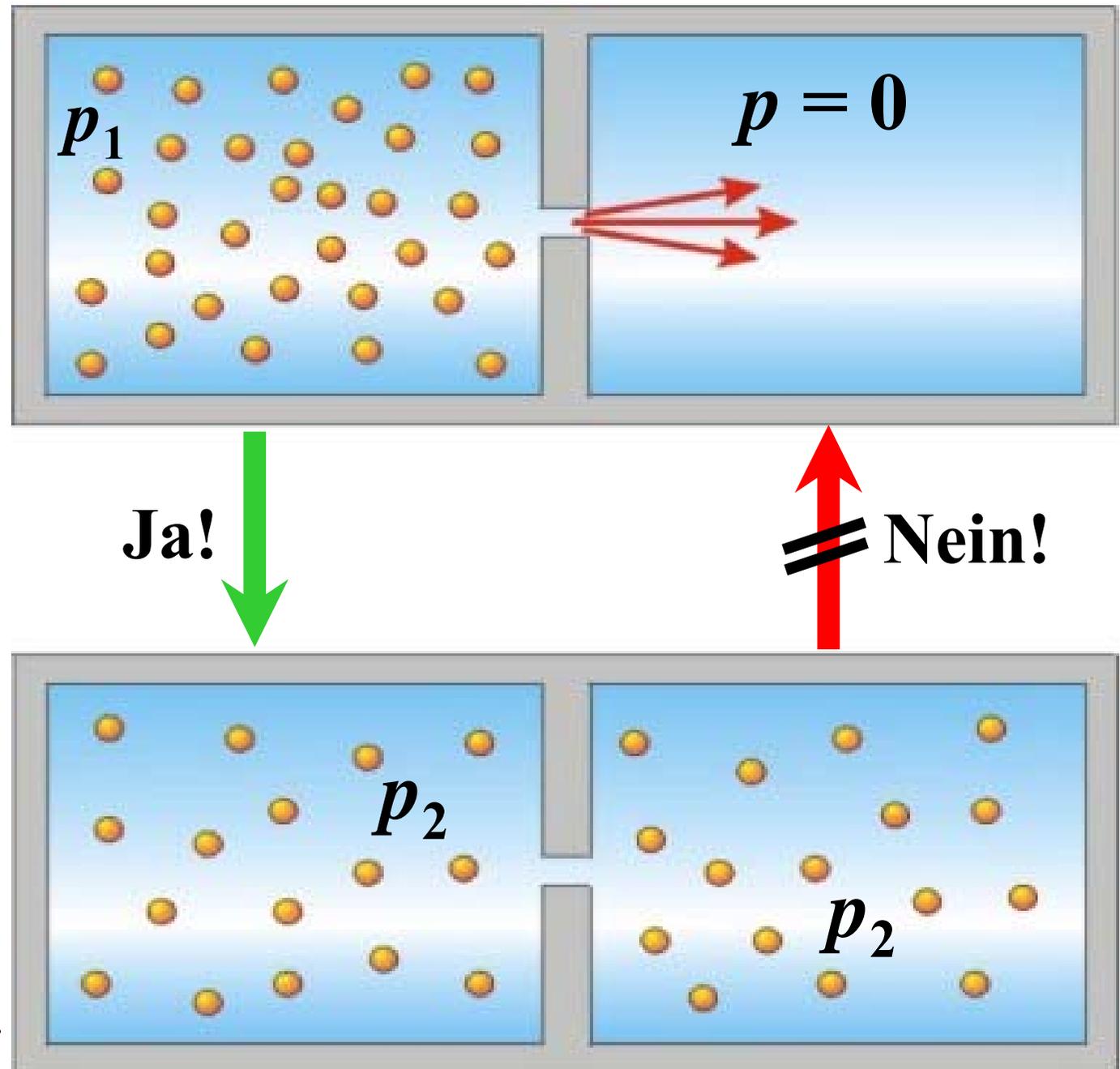
$$\Rightarrow \eta_{\text{max}} = 0.35 = 35\%$$



### 3.3.3 Reversible und irreversible Prozesse

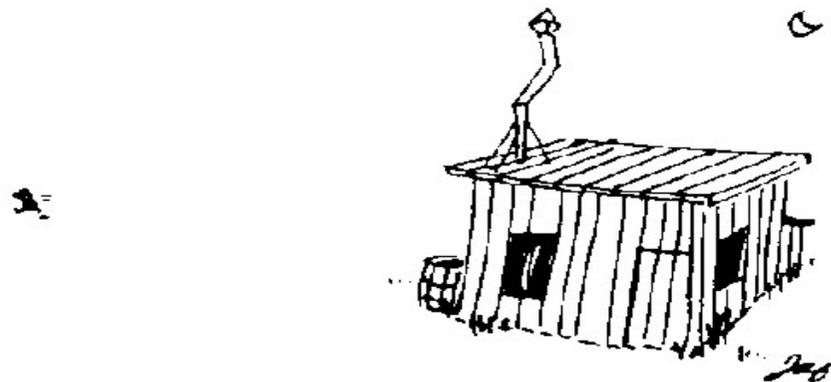
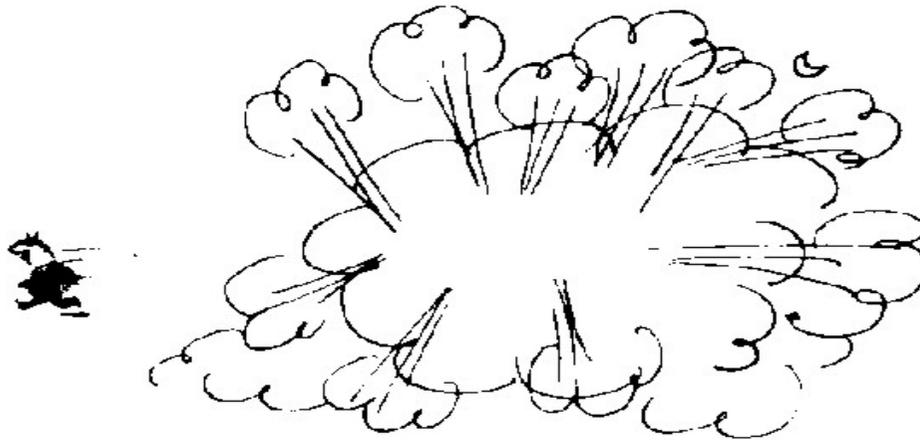
Bisher haben wir Zustände nur makroskopisch betrachtet. Dabei ist das folgende „Detail“ übersehen worden.  $\Rightarrow$

Offensichtlich läuft das Ausströmen eines Gases in einen Hohlraum immer nur in eine Richtung ab. Der Vorgang ist *irreversibel*, d.h. er würde nicht von alleine rückwärts ablaufen.



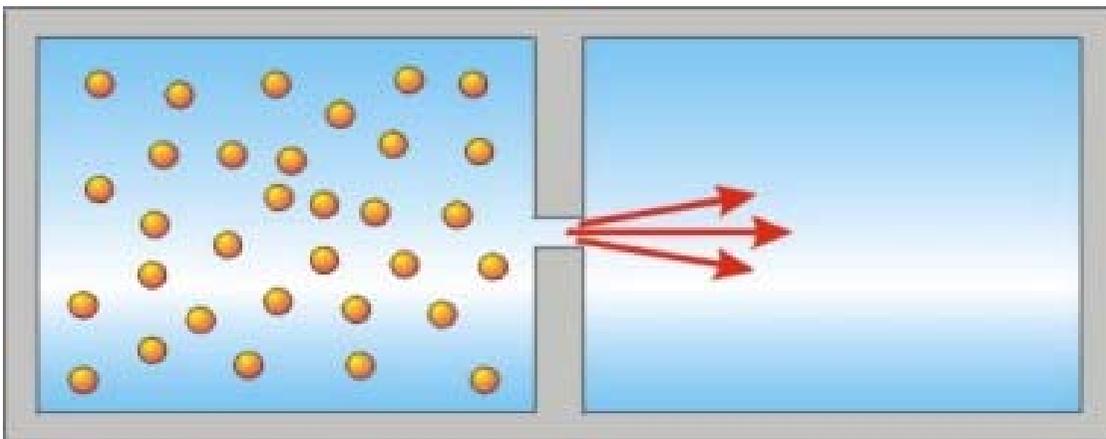


## Beispiel 2: Ein (unmöglicher) reversibler Prozeß

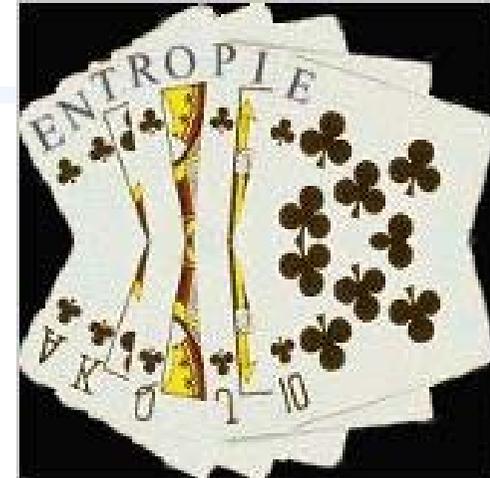
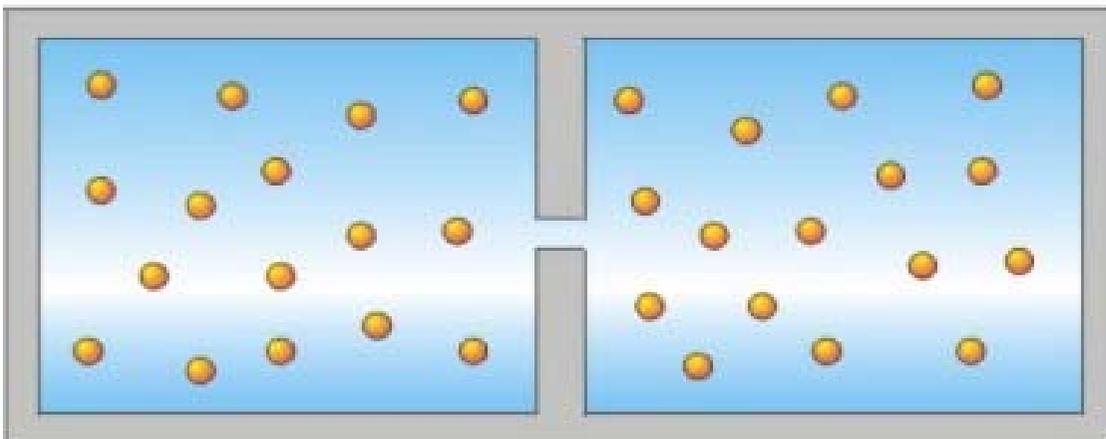


### 3.3.4 (Mikroskopische) Definition der Entropie

Wir betrachten ein System aus  $N$  Teilchen, die sich in der linken Hälfte eines Volumens befinden.



$N$  Teilchen in linker Hälfte. Was ist die wahrscheinlichste Verteilung nach dem Öffnen der Trennwand ?



Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ohne Trennwand ein Teilchen in der rechten Hälfte befindet, ist  $p = 1/2$ .

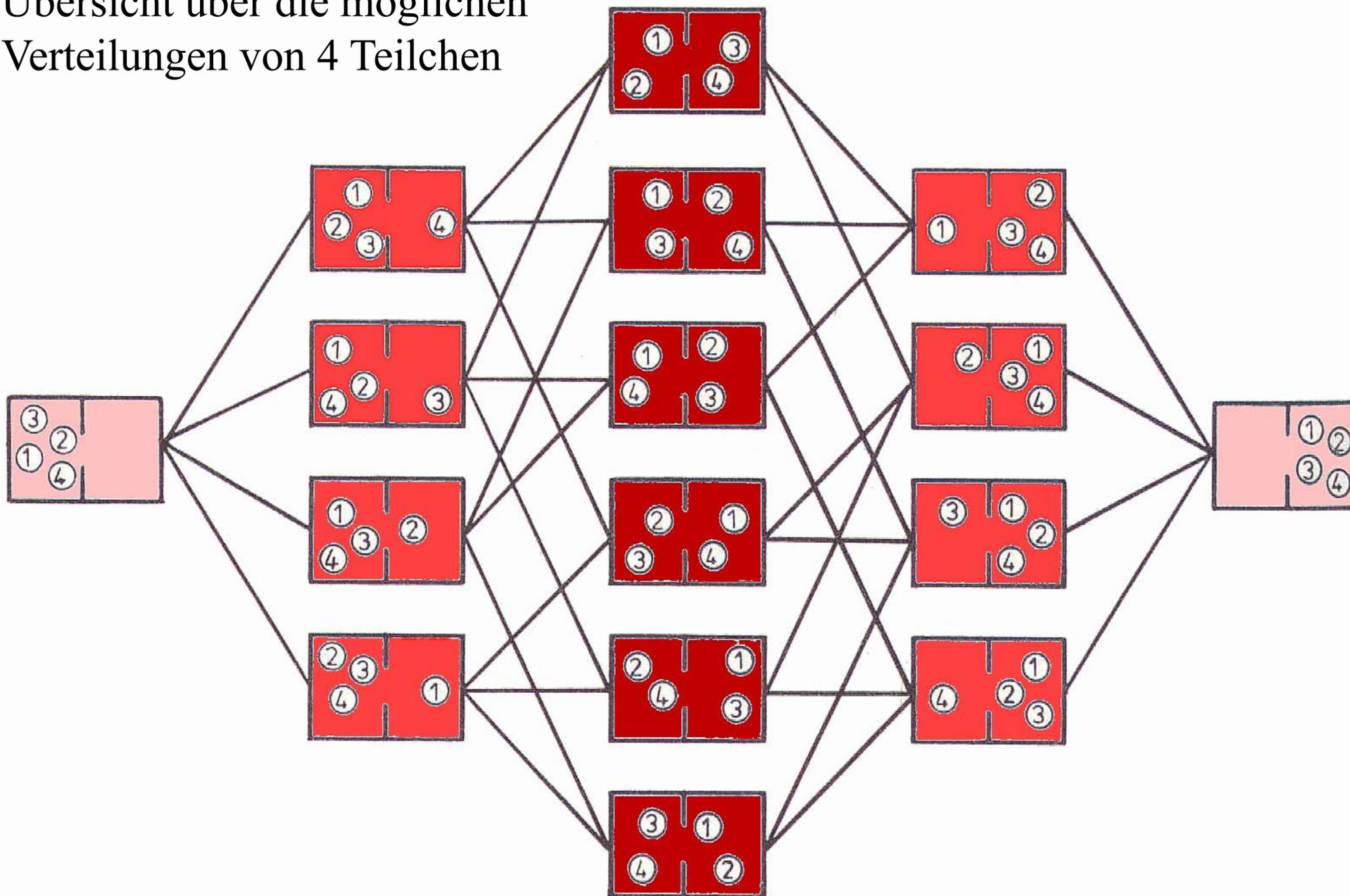
Alle  $N$  Teilchen befinden sich mit der Wahrscheinlichkeit

$$p_N = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

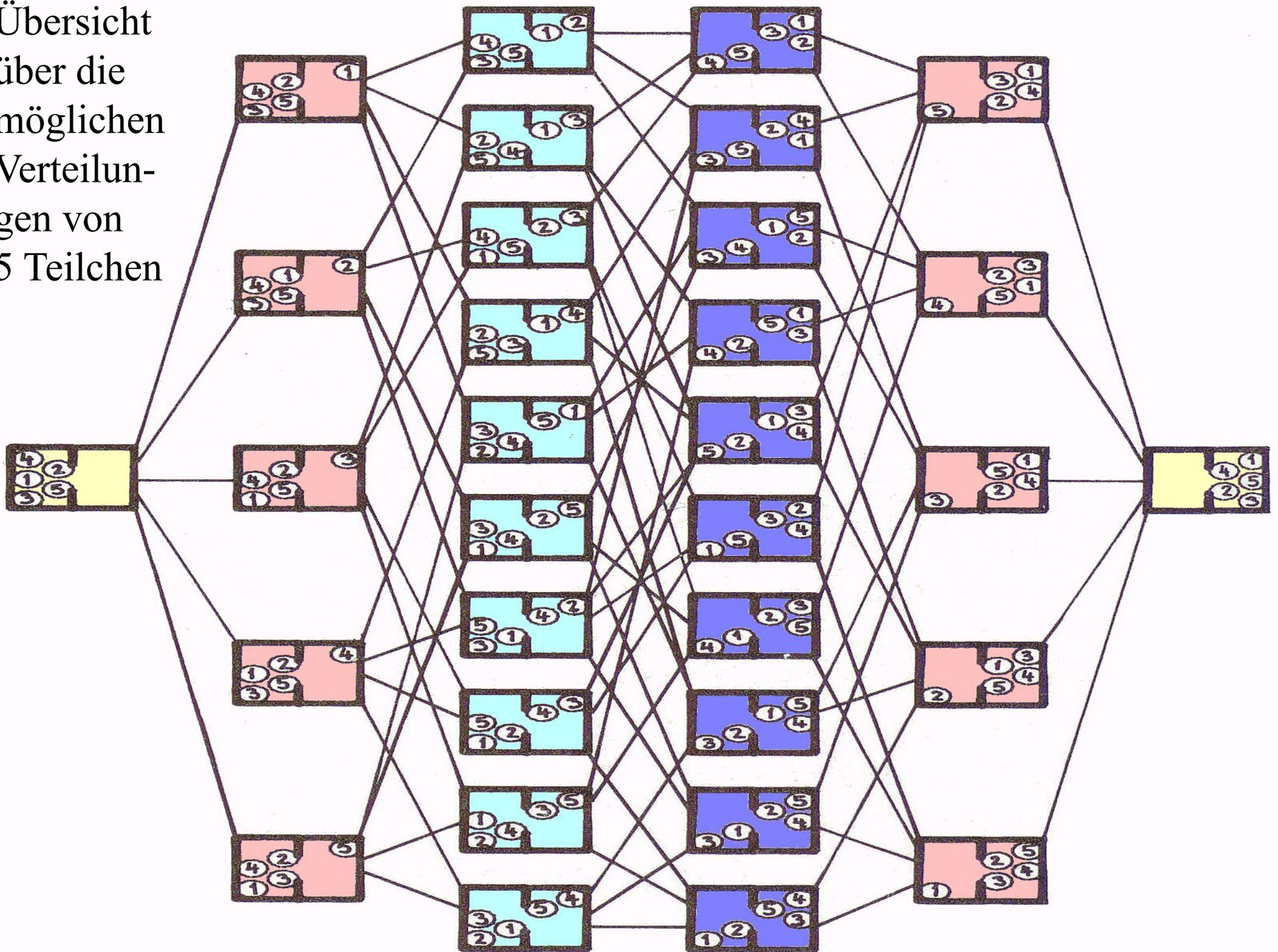
gleichzeitig in der rechten Hälfte. Schon für  $N = 100$  Teilchen ist dies mit  $p_N \approx 10^{-30}$  quasi ausgeschlossen.



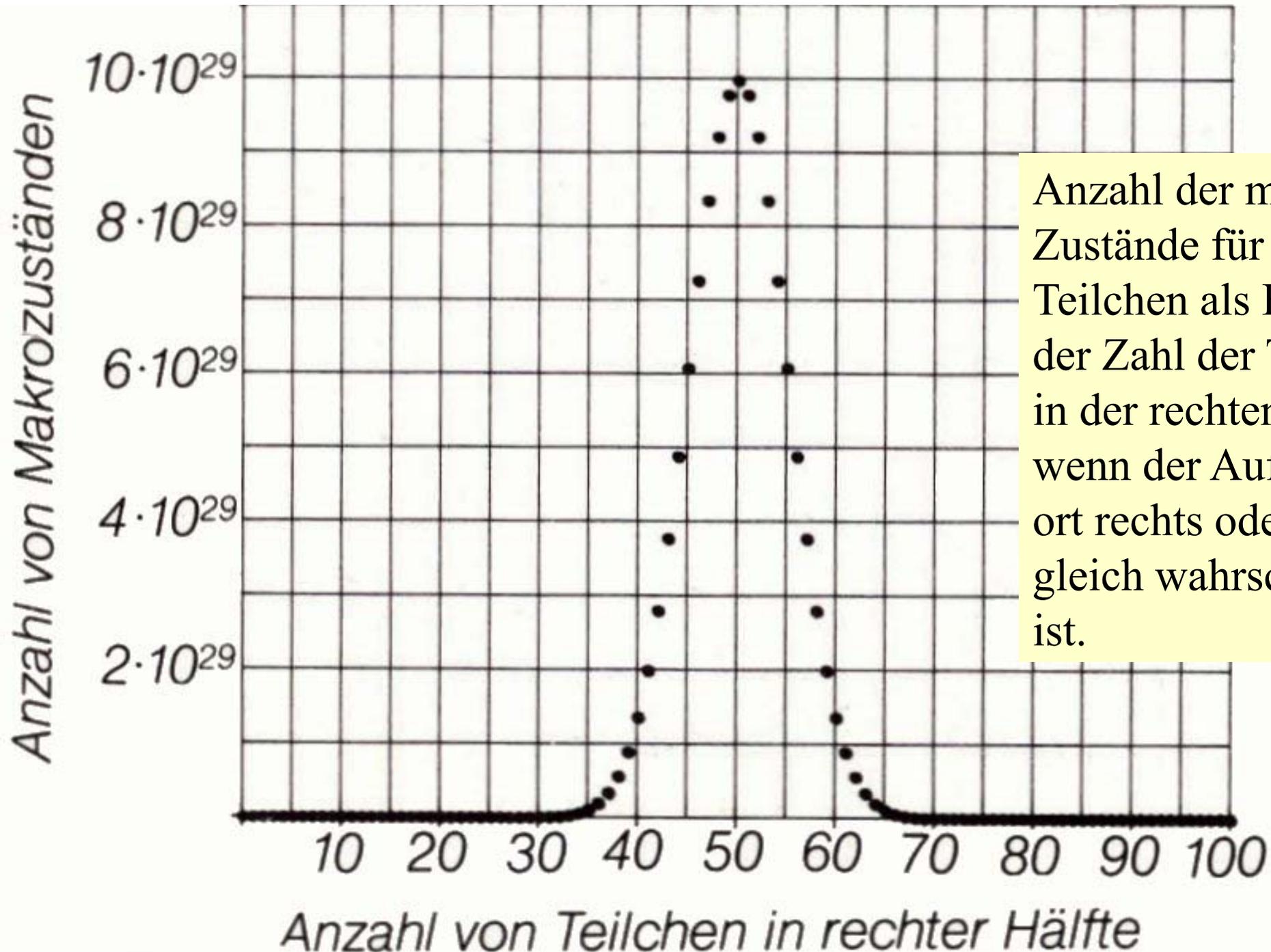
# Übersicht über die möglichen Verteilungen von 4 Teilchen



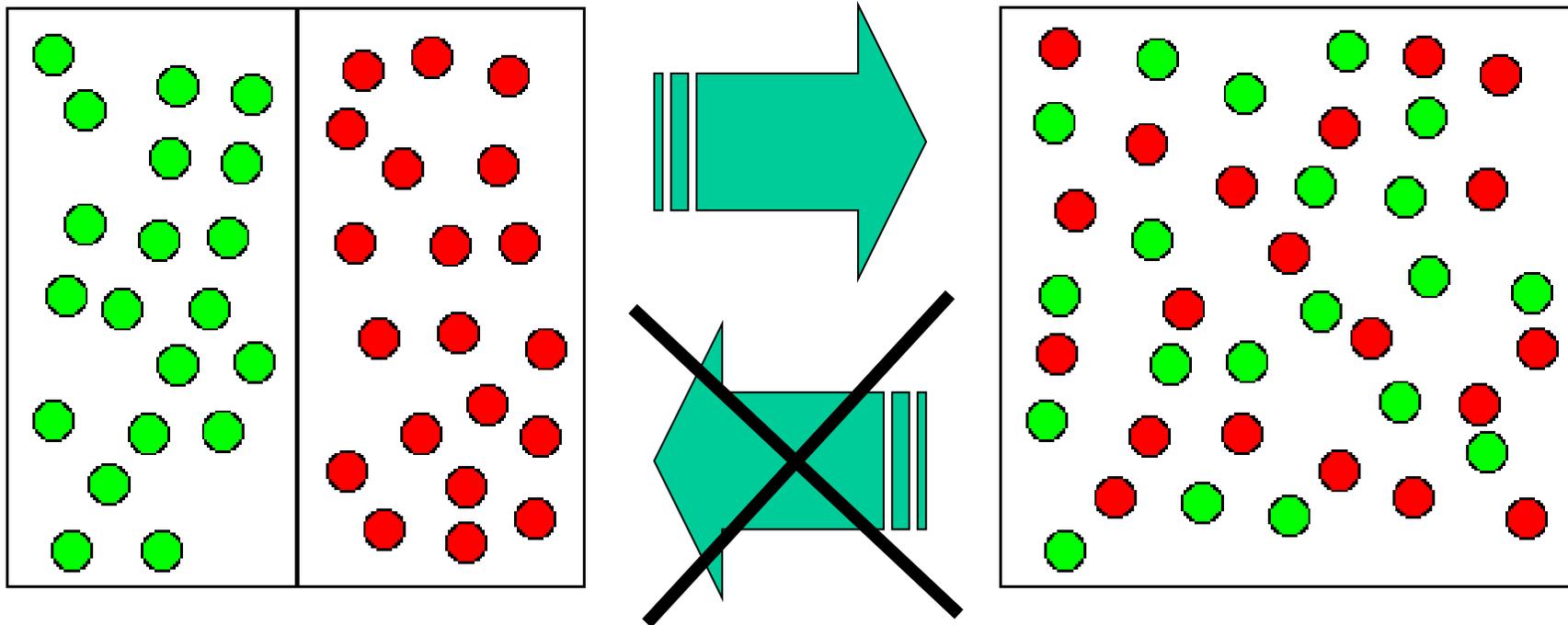
Übersicht  
über die  
möglichen  
Verteilun-  
gen von  
5 Teilchen



$$p_N = \frac{\text{Anzahl der Zustände mit } N \text{ Teilchen in rechter Hälfte}}{\text{Gesamtanzahl der Zustände}}$$



Anzahl der möglichen Zustände für  $N = 100$  Teilchen als Funktion der Zahl der Teilchen in der rechten Hälfte, wenn der Aufenthaltsort rechts oder links gleich wahrscheinlich ist.



Die Gleichverteilung kann durch die größte Anzahl von Zuständen realisiert werden. Damit ist die **Gleichverteilung** die Verteilung eines Vielteilchensystems mit der **größten Wahrscheinlichkeit**.

Prinzipiell könnte der obige Prozeß auch rückwärts ablaufen, d.h. nach dem Öffnen der Trennwand könnten alle grünen Teilchen nach links und alle roten nach rechts zurückwandern.

Dieser Vorgang wäre allerdings schon bei wenigen Teilchen wie etwa  $N = 100$  so unwahrscheinlich, dass er nicht eintritt. Für  $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$  Teilchen ist ein solcher Vorgang damit ausgeschlossen.



Da jeder Zustand mit einer Wahrscheinlichkeit versehen werden kann, ist es sinnvoll dafür eine Bezeichnung einzuführen. Diese Wahrscheinlichkeiten sind in der Regel recht klein, so dass der natürliche Logarithmus der Wahrscheinlichkeit der Realisierung eines Zustandes gewählt wird.

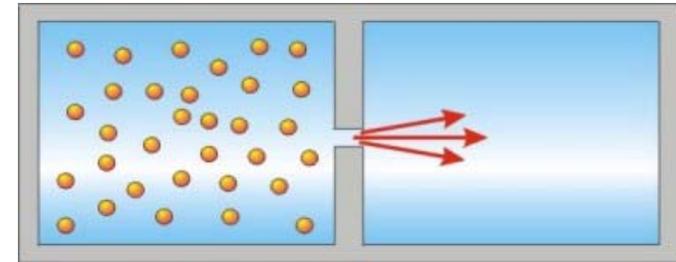
Es wird daher folgendes definiert:

Wenn  $p$  die *Wahrscheinlichkeit* ist, mit der ein System einen bestimmten Zustand einnimmt, dann ist die *Entropie*  $S$  mikroskopisch definiert als:

$$S = k_B \ln p$$

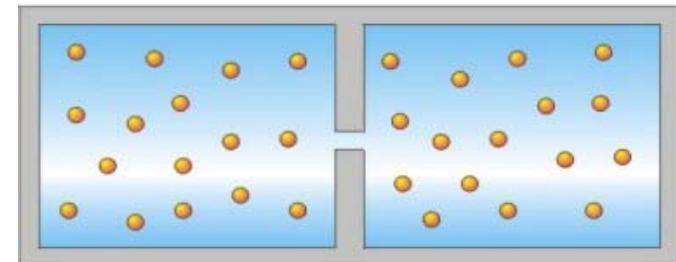
Beispiel:

$$p_1 = \frac{1}{2^N}$$



$$p_2 \approx 1$$

(Gleichg.)



$$\begin{aligned} S_1 &= k_B \ln p_1 = k_B \ln \left( 2^{-N} \right) \\ &= -k_B N \ln 2 \end{aligned}$$

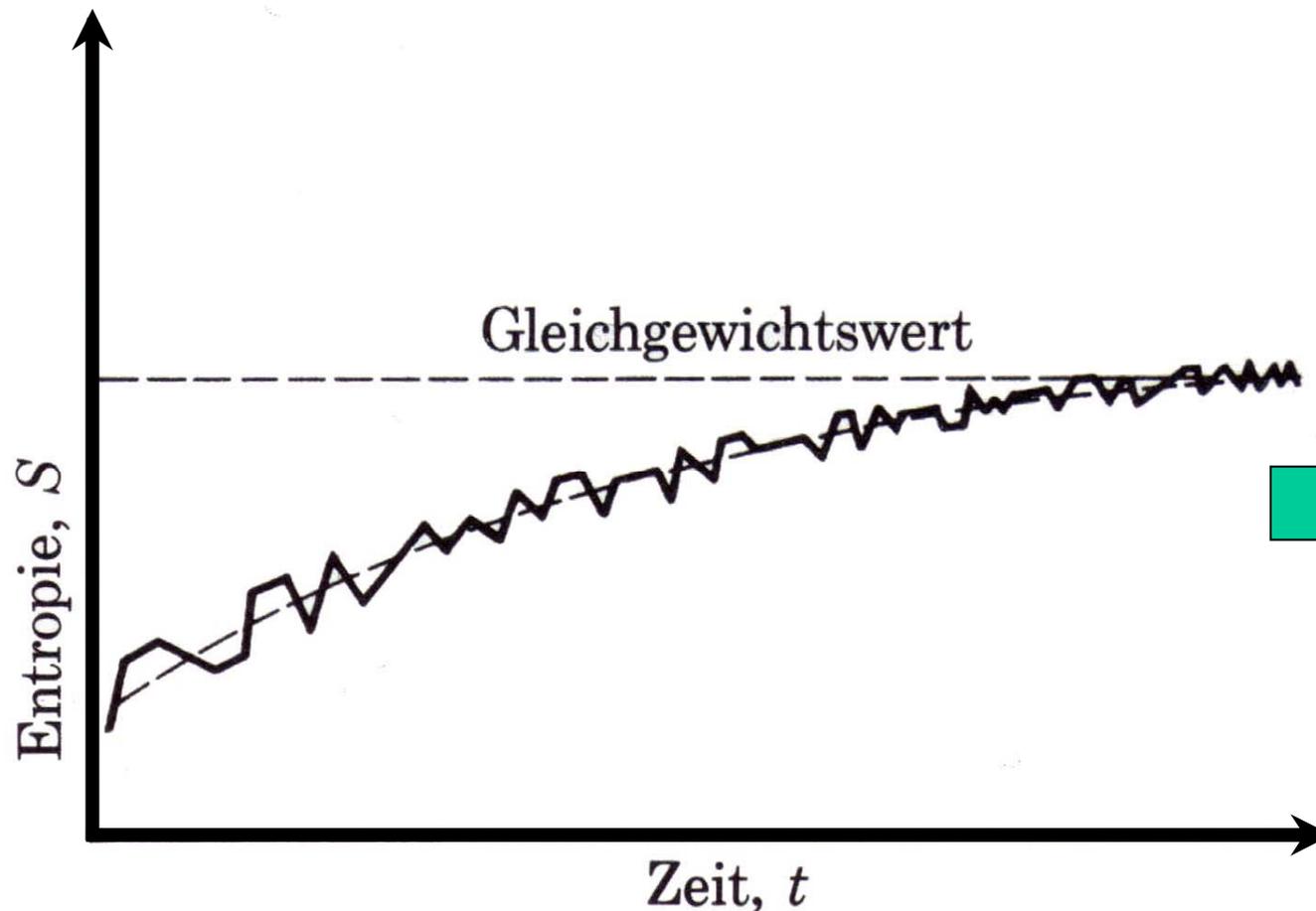
$$S_2 = k_B \ln p_2 = k_B \ln (1) = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B \ln p_2 - k_B \ln p_1 \\ &= k_B N \ln 2 \end{aligned}$$

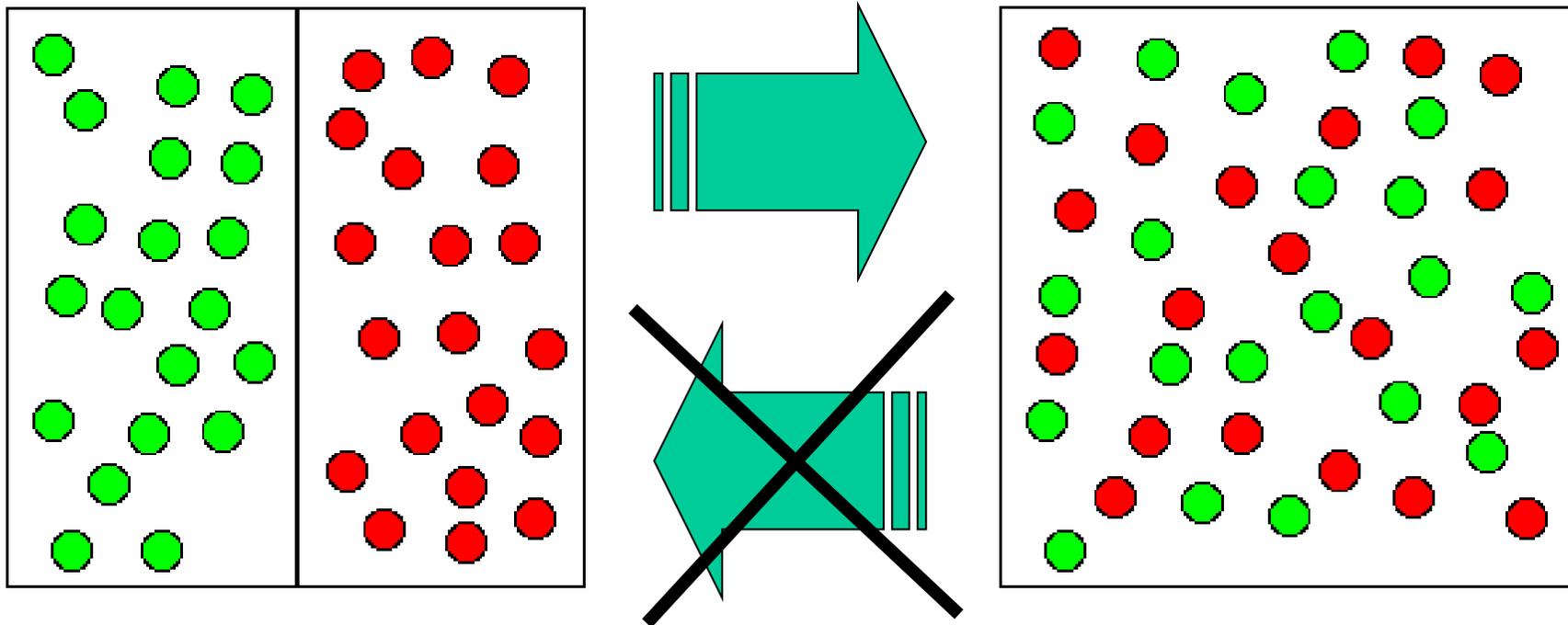


### 3.3.5 Alternative Formulierung des 2. Hauptsatzes

Das vorige Kapitel hat gezeigt, dass ein *abgeschlossenes System* nie von selbst in einen bedeutend unwahrscheinlicheren Zustand übergeht, d.h. in einen Zustand mit geringerer Entropie. Abgesehen von kleinen Fluktuationen nimmt die Entropie daher immer bis zu einem Gleichgewichtswert zu. Dieser Gleichgewichtswert entspricht dem Zustand maximaler Unordnung.



**Diese Aussage ist äquivalent zum 2. Hauptsatz der Thermodynamik.**



Nun läßt sich umgekehrt das thermodynamische Gleichgewicht folgendermaßen mikroskopisch charakterisieren:

- (i) **Abgeschlossenes System:** Das Gleichgewicht ist der Zustand maximaler Entropie. Jeder benachbarte Zustand entwickelt sich im Sinne steigender Entropie zum Gleichgewicht hin; dieses ist daher stabil.
- (ii) **Offenes System:** Bei einem offenen System laufen alle Vorgänge von selbst ab, für die  $\Delta S_{\text{System}} + \Delta S_{\text{Umg.}} \geq 0$  gilt, wobei die beiden Größen die Entropieänderungen des Systems *und* der Umgebung bezeichnen. Das Gleichgewicht liegt bei  $S_{\text{System}} + S_{\text{Umg.}} = \max$  oder  $\Delta S_{\text{System}} + \Delta S_{\text{Umg.}} = 0$ .

A photograph of a large pile of garbage, including plastic bags, cardboard, and other debris, under a cloudy sky. A yellow diamond-shaped sign with a black border is overlaid on the center of the image. The sign contains the text "ENTROPY AT WORK" in black, bold, sans-serif capital letters.

ENTROPY  
AT  
WORK



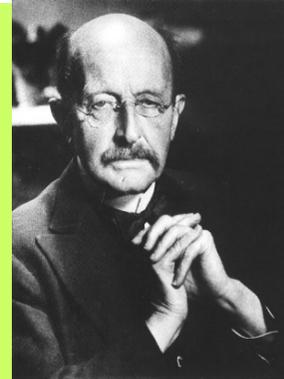
Walter Nernst  
(1864 – 1941)

## Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

*Der thermodynamische Gleichgewichtszustand am absoluten Nullpunkt ist ein Zustand maximaler Ordnung, der nur eine Realisierungsmöglichkeit hat.*

$$\text{Es ist also: } \lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

*Technische Konsequenz:  
Es ist prinzipiell unmöglich den absoluten  
Nullpunkt zu erreichen !!*



Max Planck  
(1858 – 1947)