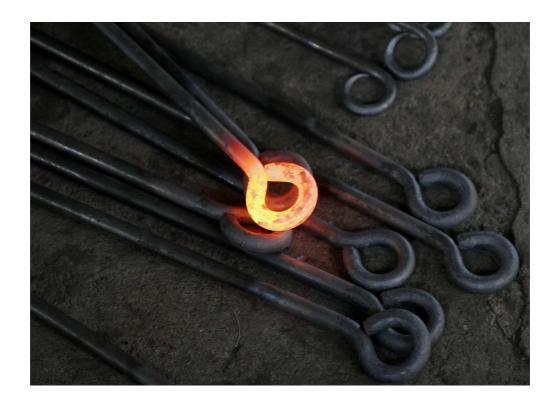
Vorlesung über die Grundlagen der experimentellen Thermodynamik



Experimentalphysik-2-Ferienkurs 04.08.2008 - 08.08.2008 Johannes Burkart

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Thermisches Gleichgewicht und nullter Haupsatz	2
3	Temperaturmessung 3.1 Temperaturdefinition 3.2 Gebräuchliche Temperaturmaße	3
4	Einfache temperaturabhängige Phänomene4.1 Längen, Flächen- und Volumenausdehnung	4 4
5	5.2 Definition der Wärme	5 6 6
6	Wärmetransport 6.1 Strahlung 6.2 Wärmeleitung 6.3 Konvektion	Ć
7	Entropie und der zweite Haupsatz 7.1 Reversible und irreversible Prozesse, "Arrow of time"	
8	Thermodynamische Kreisprozesse 8.1 Der Begriff "Kreisprozess" 8.2 Definition von Bewertungsgrößen 8.2.1 Für Wärmekraftmaschinen 8.2.2 Für Wärmepumpen 8.2.3 Für Kältemaschinen 8.3 Der Carnotsche Kreisprozess	13
9	Kurzer Exkurs in die statistische Mechanik	15
10) Übungsaufgaben	16

1 EINLEITUNG 2

1 Einleitung

Die Thermodynamik ist ein zentrales Teilgebiet der Physik, das in ihrem Kern die Naturgesetze über die Beziehung der verschiedenen Energieformen zueinander enthält. Da besonders dieser Bereich der Physik auf wunderbare Weise viele Phänomene des Alltags erfasst und miteinander in Verbindung bringt, existieren (leider) auch viele Begriffe, die mit jenen des Alltags identisch sind. Dort sind sie nicht exakt erklärt (zum Beispiel die Temperatur), und deshalb werden wir zuerst und im Laufe der Vorlesung zahlreiche Begriffe phyikalisch definieren, sodass sie unseren Ansprüchen genügen.

Es sei darauf hingewiesen, dass in dieser Vorlesung bewusst darauf verzichtet wird, Tatsachen je nach Bedarf durch Rückgriff auf den atomaren und molekularen Aufbau von Materie zu erklären. Stattdessen soll ein konsistenter, phänomenologischer Weg aufgezeigt werden, die Thermodynamik aufgrund experimenteller Befunde logisch konsistent zu entwickeln. Erst nachdem wir diesen Weg nachvollzogen haben erlauben wir uns im letzten Kapitel wieder die Teilchenvorstellung. Im Anschluss an dieses Kapitel befindet sich eine Liste mit Übungsaufgaben, die nach den darin enthaltenen Konzepten thematisch (nach Kapiteln) geordnet ist.

Beginnen wollen wir mit dem Weg zur empirischen Definition der Temperatur.

2 Thermisches Gleichgewicht und nullter Haupsatz

Wir wollen mittels eines experimentellen Zugangs festlegen, was wir unter dem wichtigen Begriff des thermischen Gleichgewichts verstehen:

Zwei Systeme seien im thermischen Gleichgewicht, wenn an ihnen keinerlei makroskopische Veränderungen mehr feststellbar sind.

Ein Beispiel dafür sind ein Eiswürfel in einem von der kompletten Außenwelt isolierten Glas Wasser: Wenn der Eiswürfel aufgehört hat sich aufzulösen und für längere Zeit unverändert im Glas schwimmt, so können wir sagen, dass der Eiswürfel mit dem Wasser im thermischen Gleichgewicht ist.

Mithilfe dieser Begriffsklarstellung können wir eine der fundamentalen Erfahrungstatsachen der Thermodynamik als Postulat formulieren:

0. Hauptsatz:

Wenn zwei Systeme jeweils mit einem dritten System im thermischen Gleichgewicht sind, so sind sie auch im thermischen Gleichgewicht miteinander.

Diese fundamentale Erfahrung aller Menschen und vor allem Experimentatoren ist die entscheidende Grundlage für die sinnvolle Definition der zentralen Größe der Thermodynamik, der Temperatur.

Es ist die Größe, die die Elemente einer Menge von Systemen im thermischen Gleichgewicht (eine Äquivalenzklasse wegen des 0. Hauptsatzes!), gemeinsam haben.

3 Temperaturmessung

3.1 Temperaturdefinition

Die Definition der Temperatur muss wie jene aller physikalischen Größen über eine Messvorschrift erfolgen.

Aus den geraden besprochenen Gründen, reicht es, die Temperatur eines Referenzsystems zu definieren, um ein Temperaturmaß zu haben. Bei der Definition herrscht, wie im folgenden klar werden wird, prinzipiell eine große Willkürlichkeit, man hat also einen großen Spielraum. Um jedoch nahe an der Alltagserfahrung und (historischen) experimentellen Praxis zu bleiben, wählen wir zur Temperaturdefinition ein Flüssigkeitsthermometer. Es besteht aus einem flüssigkeitsgefüllten Hohlraum mit einer angeschlossenen Kapillare konstanten Querschnitts, in die sich die Flüssigkeit bei einer Temperaturänderung ausdehnen oder zusammenziehen kann.

Jeder von uns hat selbst festgestellt: Wenn es "warm" ist, ist die Quecksilbersäule länger als wenn es "kalt" ist. Wir malen äquidistante Striche auf das Glasgefäß (hier wird die Willkürlichkeit exemplarisch deutlich), nennen den untersten Strich x Grad "dein Name" und den obersten Strich y Grad "dein Name" und haben ein Thermometer konstruiert; damit haben wir eine Messvorschrift für die Temperatur. Wir müssen das Thermometer in das System halten, das wir untersuchen wollen, warten bis die Längenausdehnung zum Stillstand gekommen ist (thermisches Gleichgewicht) und dann auf der Skala die Temperatur ablesen. Wenn wir bei einem anderen System auf diese Weise die selbe Temperatur messen, wissen wir bereits: Die beiden untersuchten Systeme sind im thermischen Gleichgewicht (Kernaussage des 0. Hauptsatzes).

3.2 Gebräuchliche Temperaturmaße

Wir wollen sehr kurz gebräuchliche Temperaturmaße (und noch kürzer ungebräuchliche) wiederholen:

- Celsius-Skala: 0° Celsius ist die Temperatur, bei der Wasser gefriert und 100° Celsius ist die Temperatur, bei der Wasser kocht, dazwischen äquidistante Striche. Die Celsiustemperatur hat gewöhnlich das Symbol ϑ .
- Absolute Temperatur: $T = \vartheta \cdot \frac{K}{\circ C} + 273.15 \,\mathrm{K}$. Diese Kelvin-Skala heißt absolute Temperatur, weil sie die oben beschriebenen Willkürlichkeiten bei der empirischen Temperaturdefinition aufhebt. Aus dem zweiten Hauptsatz (Kapitel 7) ergibt sich eine ausgezeichnete, nicht negative, sogenannte thermodynamische Temperatur T, über die man mithilfe der Quantentheorie auch zeigen kann, dass der absolute Nullpunkt $T = 0 \,\mathrm{K}$ die erste Temperatur ist, die nicht mehr erreicht werden kann. Es gilt also in anderen Worten immer T > 0 (diese Tatsache wird auch dritter Hauptsatz genannt).
- Fahrenheit-Skala: in Europa veraltet. $\vartheta_F = \frac{9}{5}\vartheta \cdot \frac{\circ}{\circ} \frac{F}{C} + 32 \circ F$
- Andere Skalen von Newton, Réaumur, Rankine, Delisle ...

Im folgenden werden wir der Einfachheit halber immer die absolute, die thermodynamische Temperatur verwenden (eigentlich müssten wir dafür den Beweis ihrer Äquivalenz zu "unserer" empirischen Temperatur abwarten).

Mit dem bisher erreichten haben wir die wichtigsten begrifflichen Grundlagen gelegt, und können damit beginnen, Phänomene in ihrer Temperaturabhängigkeit zu charakterisieren, also den historischen Wurzeln der Thermodynamik zu folgen.

4 Einfache temperaturabhängige Phänomene

4.1 Längen, Flächen- und Volumenausdehnung

Wir haben unsere Temperaturskala an das thermische Phänomen der Volumenausdehnung von Quecksilber oder Ethanol durch die äquidistante Temperaturskala in einer Kapillare konstanten Querschnitts gekoppelt. Insofern ist klar, dass in dem Bereich, in dem wir die Einteilung vorgenommen haben ein linearer Zusammenhang zwischen dem Volumen des Stoffes und seiner Temperatur gilt,

$$V = V_0 \cdot (1 + \gamma \cdot \Delta T) \tag{1}$$

wobei V_0 das Volumen des Stoffes bei der Temperatur T_0 ist, die über $\Delta T = T - T_0$ in die Formel eingeht.

Wichtig zu beachten ist, dass die Proportionalität der Volumenänderung zur Temperaturänderung nicht in allzu extremen Temperaturbereichen, sondern nur um den Bereich der Temperaturskalendefinition gilt.

Ein linearer Zusammenhang zeigt sich auch für die meisten anderen Stoffe, wobei jeweils die Konstante γ experimentell ermittelt werden muss.

Aus dem Gesetz zur Volumenausdehnung lassen sich die Zusammenhänge für Flächen- und Längenausdehnung herleiten.

Dafür nehmen wir an, dass der dreidimensionale Körper isotrop sei, also keine Vorzugsrichtung besitzt. Unter dieser Bedingung dehnt sich jedes ursprüngliche Volumenelement $dV_0 = dx^3$ zu $dV = (dx + \Delta dx)^3$ aus. Da die Volumenausdehnung klein gegenüber der Ursprungslänge ist, muss auch Δdx klein gegenüber dx sein, und das Ergebnis vereinfacht sich zu $dV = dx^3 + 3dx^2\Delta dx + \mathcal{O}(\Delta dx^2)$. Aus einem Abgleich mit Gleichung 1 ergibt sich für die Ausdehnung jeder Länge ein ebenfalls linearer Zusammenhang mit dreimal so kleiner Steigung α . Aus der Änderung der Länge ergibt sich wiederum die Änderung der Fläche und wir können die Endformeln zusammenfassen:

$$L = L_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \approx V_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{3}\gamma \cdot \Delta T\right)$$
 (2)

$$A = A_0 \cdot (1 + \beta \cdot \Delta T) \approx A_0 \cdot \left(1 + \frac{2}{3}\gamma \cdot \Delta T\right)$$
 (3)

Die temperaturbedingte Ausdehnung von Festkörpern verhält sich aufgrund der Isotropieannahme wie die zentrische Streckung der Geometrie, die Strukturen werden also in ihnen ähnliche übergeführt (das heißt, dass zum Beispiel auch Löcher in Festkörpern größer werden).

4.2 Ideales Gasgesetz

Im siebzehnten, achtzehnten Jahrhundert und frühen neunzehnten Jahrhundert experimentierten zahlreiche Physiker mit Gasen und untersuchten ihre Eigenschaften.

Sie erkannten, dass sich der makroskopische Zustand der Gase im thermischen Gleichgewicht eindeutig durch die sogenannten $Zustandsgr\"{o}eta en$ Druck P, Volumen V, Stoffmenge n und die Temperatur beschreiben ließ. Welcher physikalische Zusammenhang zwischen den Zustandsgr\"{o}eta en im thermischen Gleichgewicht besteht wurde durch die Experimente von Robert Boyle, Edme Mariotte, Jacques Charles, Joseph Louis Gay-Lussac, Gay-Guillaume Amontons und Amadeo Avogadro bekannt. Sie stellten die folgenden Proportionalitäten fest:

- T = const., n = const. (", isotherm") $\Rightarrow PV = \text{const.}$ (Boyle-Mariotte)
- $P = \text{const.}, n = \text{const.} (\text{,isobar''}) \Rightarrow \frac{T}{V} = \text{const.} (\textbf{Gay-Lussac})$
- V = const., n = const. (",isochor") $\Rightarrow \frac{T}{P} = \text{const.}$ (Amontons)
- $P = \text{const.}, V = \text{const.}, T = \text{const.} \Rightarrow n = \text{const.}$ (Avogadro)

Die Gesamtheit dieser im Experiment erkannten Gesetzmäßigkeiten (1, mit 2 oder 3, und 4 reichen aus) implizieren die folgende Gleichung:

$$PV = nRT (4)$$

Dieser Zusammenhang heißt ideale Gasgleichung, enthält die durch die Experiment bekannte universelle Gaskonstante $(R=8.31447\pm2\cdot10^{-5})\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\cdot K}}$, die wegen des Gesetzes von Avogadro für alle Gase gleich ist, und ist die Grundlage für einen großen Teil der Vorhersagen über Gase.

Gase, die diese Bedingung im thermischen Gleichgewicht erfüllen, können wir *ideale Gase* nennen. Bei der Erklärung der thermodynamischen Gesetze durch die statistische Mechanik werden die Bedingungen, unter welchen die ideale Gasgleichung gilt, deutlich, und eine zufriedenstellendere Definition eines idealen Gases möglich.

5 Arbeit, Wärme und der erste Hauptsatz

5.1 Mechanische Arbeit und Arbeitsmaschinen

Mit dem, was wir über ideale Gase erfahren haben, können wir ein einfaches Beispielsystem konstruieren, das Arbeit, also eine Kraft entlang eines Weges, verrichtet.

Wir füllen ein zylindrisches Gefäß mit Querschnitt A mit einer Stoffmenge n eines idealen Gases. Wir verschließen es von oben her durch einen Kolben, der aufgrund seiner Masse

m das Gas bis zu einem Gleichgewicht zusammendrückt. Dies ist die von uns betrachtete Ausgangsposition.

Wenn wir nun durch Kontakt unseres Systems mit einem höherer Temperatur die Temperatur des Gases erhöhen, muss es sich bei konstantem Druck (der Kolben bleibt ja gleich schwer) ausdehnen und dabei die Arbeit $W = P \cdot \Delta V = \frac{mg}{A} \cdot \Delta V$ (siehe unten) verrichten. Dieses Gedankenexperiment auf Basis des Gasgesetzes beinhaltet die Konzeption einer Maschine, die prinzipiell Arbeit leisten kann. Historisch war die Suche nach möglichst guten Arbeitsmaschinen ein wesentlicher Motor bei der Entwicklung der Thermodynamik.

5.2 Definition der Wärme

Wenn aber Arbeit verrichtet wird, wird die mechanische Energie (kinetische oder potentielle) eines Systems erhöht. Die Vermutung liegt also sehr nahe, dass eine Temperaturerhöhung mit einer irgendwie gearteten Energiezufuhr einhergehen muss, da Generationen von Bastlern und Wissenschaftlern daran verzweifelt sind, ein Perpetuum mobile zu bauen.

Um die Herkunft der Energie im obigen Beispiel in ein Wort zu fassen, definieren wir eine weitere zentrale Größe der Thermodynamik, die Wärme:

Wärme sei der Energieübertrag von einem System in ein anderes, der durch eine Temperaturdifferenz beider Systeme bedingt ist.

5.3 Erster Hauptsatz

Die bereits erwähnte (für viele schmerzlich) erkannte Tatsache der Nichterzeugbarkeit und Nichtvernichtbarkeit von Energie formulieren wir nun für Systeme, die in ihrem anfänglichen mechanischen Zustand verharren (also $E_{pot} = \text{const.}, E_{kin} = \text{const.}$) und über deren Grenze kein Stofftransport stattfindet.

In ihnen gilt für die Änderung der inneren Energie des Systems ΔU , der von ihm verrichteten Arbeit W und der in es abgegebenen Wärme Q als das nächste Postulat der Thermodynamik:

1. Hauptsatz:

$$\Delta U = Q - W \tag{5}$$

Dieser Satz ist eine fundamentale Grundlage der Physik. Er hat weitreichende Konsequenzen und Anwendungen, und hat bisher jede experimentelle Anfechtung unbeschadet überstanden. Wenn wir als "System" die ganze existierende Welt wählen, reproduzieren wir aus dem 1. Hauptsatz die vorhin erwähnte Tatsache, dass die innere Energie des Universums für alle Zeiten konstant bleibt und **Energie somit weder erzeugt noch vernichtet werden kann**.

5.4 Quantitativer Zusammenhang von Wärme und Temperatur

Den Schritt zur Quantifizierung des oben erwähnten Zusammenhanges zwischen Wärme und Temperatur leistete James Prescott Joule durch seine Experimente Mitte des neunzehnten Jahrhunderts.

Dabei stellte er unter anderem fest, dass in einem isolierten Wassergefäß die Temperatur um 1 K ansteigt, wenn man pro Gramm Wasser circa 4.1 J zur inneren Energie des Wassers hinzufügt (diese Energiezufuhr erzielte er durch Umrühren). Nicht umsonst ist die makroskopische Standardeinheit der Energie nach ihm benannt.

Die Verallgemeinerung von Joules Experiment führt uns, da die Art der Energiezufuhr keine Rolle spielt, auf unserem phänomenologischen Weg zum Zusammenhang zwischen Wärme und Temperatur: Die einem System (einem Stoff) zugeführte Wärmemenge ist proportional zur Temperaturänderung und zur Masse des Stoffes.

$$Q = mc\Delta T \tag{6}$$

Die Proportionalitätskonstante c heißt spezifische $W\"{a}rmekapazit\"{a}t$ und ist eine Stoffkonstante, die über weite Temperaturbereiche in guter Näherung konstant bleibt.

Auf der grundlegenden Ebene stellen wir also fest: Die Temperatur eines Systems hängt über Gleichung 6 und den ersten Hauptsatz eng zusammen mit seiner inneren Energie.

Für die praktische Arbeit bedeutend sind die spezifischen Wärmekapazitäten der Stoffe. Sie können auf Basis des ersten Hauptsatzes über den Wärmeaustausch zwischen einem zu untersuchenden System der Temperatur T_a , Stoffmasse m_a und einem Referenzsystem bekannter Wärmekapazität c_b , Stoffmasse m_b und Temperatur T_b aus Gleichungen (6) und (5) gemessen werden. Ein solches Referenzsystem nennt man Kalorimeter.

Die aus Gründen, die nur die Ernährungsindustrie kennt, immer noch existierende Einheit Kalorie wurde historisch als Grundlage der oben beschriebenen Kalorimetrie definiert: $1 \, \mathrm{cal} = 4.184 \, \mathrm{J}$ ist die Energie, die benötigt wird um ein Gramm Wasser um ein Kelvin zu erwärmen.

Durch solche Messungen an Gasen stellt man einfache und schöne Zusammenhänge für die molare Wärmekapazität c_V (Wärmekapazität pro Mol) fest: Einatomige Gase haben bei konstant gehaltenem $c_V = \frac{3}{2}R$ und zweiatomige $c_V = \frac{5}{2}R$. Wenn statt des Volumens der Druck konstant gehalten wird ist während des Erhitzens noch Ausdehnungsarbeit zu leisten und es gilt der Zusammenhang $c_P = c_V + R$. Diese molaren Wärmekapazitäten von idealen Gasen lassen sich mithilfe der kinetischen Gastheorie verstehen und man sollte sie zur eigenen Übung einmal aus dem Gleichverteilungssatz (siehe dazu Kapitel 9) und der idealen Gasgleichung einmal hergeleitet haben.

Die Wärmekapazität von Metallen sind sich bei nicht zu niedrigen Temperaturen sehr ähnlich und es gilt für ihre molare Wärmekapazität $\tilde{c}=3R$. Diese Gleichung heißt Dulong-Petitsche Regel, da der Zusammenhang 1819 von Pierre Louis Dulong und Alexis Thérèse Petit erstmals entdeckt wurde.

6 Wärmetransport

Im vorigen Kapitel haben wir die Wärme als die Energieübertragung aufgrund einer Temperaturdifferenz definiert und gesehen, dass der Wärmeübergang von einem heißeren System in unser Modellsystem zu einer Ausdehnung des Gases und damit zum Verrichten von Arbeit führt.

Wir haben dabei die Frage offen gelassen, durch welche Mechanismen Energie bei solchen Vorgängen von einem System zum anderen transferiert wird.

Zum Glück fällt es uns mit unserer Alltagserfahrung nicht schwer, diese Frage qualitativ zu beantworten: Aufgrund dreier grundverschiedener Beispiele werden uns die Mechanismen klar: Die Sonne, die die ganze Erde wärmt; eine heiße Herdplatte an der man sich die Finger verbrennt; und ein hohes Zimmer, in dem man heizen kann so lange man will, und es dennoch nicht warm wird.

6.1 Strahlung

Im ersten Beispiel wird die Wärme ohne mechanische Kopplung der beiden Systeme übertragen. Die Sonne ist unvorstellbar weit von uns weg, getrennt durch Millionen Kilometer Nichts, und dennoch erreichen uns Energiemengen, die so groß sind, dass sie alle unsere Energieprobleme auf einen Schlag lösen könnten.

Diese Eigenschaft von Licht erklärt die Elektrodynamik aufgrund des Modells von Licht als elektromagnetischer Welle, die kein Medium zu ihrer Ausbreitung benötigt.

Wir wollen jedoch unabhängig vom konkreten physikalischen Mechanismus wissen, wieviel Energie ein Körper abstrahlt. Dafür betrachten wir einen idealisierten Körper, der alle auf ihn eingestrahlte Strahlung absorbiert und nennen ihn demnach schwarzen Körper. Die einfachste Methode, ihm recht nahe zu kommen ist eine berußte Platte.

Im neunzehnten Jahrhundert mühten sich Theoretiker wie Rayleigh, Jeans und Wien ein Strahlungsgesetz zu finden, jedoch zeigten Experimente, dass Rayleigh und Jeans für kurze Wellenlängen und Wien für lange Wellenlängen falsch lagen. Erst Max Planck gelang es durch geschickte Interpolation der experimentellen Daten eine analytische Formel zu finden, deren Interpretation ihn zum Pionier der Quantenmechanik machte.

$$M dA d\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} dA d\lambda$$
 (7)

Diese Formel, das *Plancksche Strahlungsgesetz*, gibt an, wieviel Strahlungsleistung (in Watt) von einem Flächenelement dA im Wellenlängenbereich $[\lambda, \lambda + d\lambda]$ abgegeben wird. Aus diesem Grund heißt M spektrale spezifische Ausstrahlung. Die Boltzmannkonstante k_B wird in Kapitel 9 erklärt und das nach Planck benannte, in dieser Formel historisch erstmals auftauchende, Wirkungsquantum ist $h = 6.626... \cdot 10^{-34}$ Js.

Dieses Gesetz beinhaltet auf mustergültige Weise alle bereits vorher bekannten experimentellen Tatsachen. Das Integral über alle Wellenlängebereiche und Flächenelemente gibt den gesamten Strahlungsfluss Φ ($\hat{=}$ Leistung) an, der von einem schwarzen Körper der Oberfläche A und homogener Temperatur abgegeben wird. Er ist:

$$\Phi = \sigma A T^4 \tag{8}$$

Die Konstante $\sigma = \frac{2\pi^4 k_B^4}{15h^3c^2} = 5.67... \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2K^4}$ heißt zu Ehren ihrer Entdecker Stefan-Boltzmann-Konstante, ist aber wie man sieht keine fundamentale Naturkonstante. Es ist für uns entscheidend festzuhalten, dass die von einem Körper emittierte Leistung mit der vierten Potenz der Temperatur steigt. Außerdem wollen wir im Kopf behalten, dass aufgrund des Strahlungsgesetzes Energie in der Bilanz immer vom wärmeren zum kälteren Körper übertragen wird.

Weiterhin können wir aus Plancks Formel durch Ableiten nach λ das Maximum der spektralen spezifischen Ausstrahlung angeben, also die Wellenlänge, die am meisten Energie trägt. Dieser Zusammenhang heißt nach seinem Entdecker Wiensches Verschiebungsgesetz:

$$\hat{\lambda} = \frac{2.898 \,\mathrm{mm} \cdot \mathrm{K}}{T} \tag{9}$$

6.2 Wärmeleitung

Es entspricht der Erfahrung jedes Menschen, dass wenn zwei Körper unterschiedlicher Temperatur in mechanischen Kontakt gebracht werden, sich die Temperaturen angleichen, also der kalte Körper wärmer und der warme Körper kälter wird. Nach Joules Formel (6) bedeutet dies einen Wärmefluss vom warmen ins kalte System, der im Fall des mechanischen Kontakts Wärmeleitung genannt wird.

Im folgenden idealisieren wir diesen Prozess als ein warmes und ein kaltes System, die über ein Material der Fläche A und Dicke d voneinander getrennt sind. Dann stellt man in kalorimetrischen Experimenten fest, dass die pro Zeit vom einem ins andere System übertragene Wärme (der Wärmestrom \dot{Q}) der Temperaturdifferenz ΔT , der Kontaktfläche A und dem Kehrwert der Dicke $\frac{1}{d}$ proportional ist. Diese Zusammenhänge erkannte Joseph Fourier und fasste sie 1822 erstmals in die ihm zu Ehren benannte Gleichung zusammen:

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = \lambda \frac{A}{d} \Delta T(t) \tag{10}$$

Hierbei ist die Wärmeleitfähigkeit λ eine Stoffkonstante und kann aus dem gerade erwähnten Experiment bestimmt werden.

Diese einfache Wärmeleitungsgleichung (lineare Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit t) gilt in guter Näherung nur für einfach konfigurierte Systeme, wo zum Beispiel die leitende Querschnittsfläche konstant, das Material homogen und der Temperaturgradient nicht zu hoch ist. Dennoch bildet sie eine gute Grundlage zur Modellierung von wärmeleitenden Systemen.

6.3 Konvektion

Die Konvektion ist ein Wärmetransportmechanismus, der nur bei frei beweglichen Fluiden (also Flüssigkeiten oder Gasen) auftritt.

Wenn ein solcher Stoff erhitzt wird nimmt in der Regel seine Dichte ab. Dies gilt insbesondere für Gase gemäß dem idealen Gasgesetz. Regionen höherer Temperatur haben geringere

Dichte und steigen gemäß dem archimedischen Prinzip im Schwerefeld der Erde auf, während umgekehrt kalte Regionen höhere Dichte haben und absinken.

Das erklärt, wieso eine Zimmerheizung so ungeschickt funktioniert: Zuerst wird die Decke warm, und erst viel später auch die Bodenregion.

Darüber hinaus können wir in diesem Rahmen über die Konvektion nicht sehr viel aussagen, da sie ein zwischen Fluiddynamik und Thermodynamik verstricktes Phänomen ist, das in seinen (turbulenten) Strömungsstrukturen ungeheuer komplex ist und daher eher schlechter verstanden ist als schwarze Löcher.

In Ingenieursbüchern findet man als mit sehr großer Vorsicht zu genießende Faustregel, dass die Wärmeverluste eines Systems durch Konvektion und Strahlung in der Regel von der selben Größenordnung sind.

Betrachten wir noch einmal das große Bild: Eine Region heißen Fluids schickt aufgrund der temperaturabhängigen Dichte des Fluids warme (höherenergetische) Materie von sich weg und holt kalte (niedrigerenergetische) Materie zu sich her. Folglich wird durch Konvektion Wärme von einer wärmeren in eine kältere Region des Raumes übertragen.

Zusammenfassend stellen wir diese fundamentale Gemeinsamkeit der Mechanismen des Wärmetransports fest: Es ist eine Erfahrungstatsache, dass Wärme in einem freien Vorgang in der Bilanz immer nur vom wärmeren zum kälteren System fließt.

7 Entropie und der zweite Haupsatz

Diese Erfahrungstatsache werden wir zum dritten Postulat der Thermodynamik machen. Es ist sehr ähnlicher Form 1850 vom deutschen Physiker Rudolf Clausius postuliert worden.

2. Hauptsatz:

In einem von selbst ablaufenden Vorgang fließt Wärme immer vom wärmeren zum kälteren System.

Wie es auch Clausius 6 Jahre später gelang, wollen wir diese völlig richtige Aussage zu einer abstrakteren, aber allgemeineren ausbauen.

7.1 Reversible und irreversible Prozesse, "Arrow of time"

Der zweite Hauptsatz in der gerade postulierten Form sagt ganz deutlich, was jeder Mensch intuitiv weiß: Es gibt Vorgänge die von selbst nur in eine Richtung ablaufen können.

Eine Sandburg wird vom Meer zerstört, baut sich aber nicht selbst auf. Wenn man Kartoffeln, Gemüse und Fleisch mit Wasser in einem Topf kocht erhält man Gulaschsuppe, kann aber nicht aus Gulaschsuppe Gemüse und Fleisch wiederherstellen.

Und, ganz thermodynamisch: Ein Liter 100° Celsius warmes Wasser vermischt sich mit einem Liter 0° warmem Wasser zu 50° warmem Wasser, zwei Liter 50° trennen sich jedoch nicht in die vorher genannten Bestandteile auf!

So gibt es offensichtlich ein der Natur eigenes, universelles Prinzip, das das eigenständige

Rückgängimachen mancher Vorgänge unmöglich macht. Es folgt aus dem zweiten Hauptsatz und ist gleichbedeutend damit, dass der Natur eine Zeitrichtung eigen ist:

Die Ablaufrichtung von irreversiblen Prozessen ist die Zeitrichtung. ("arrow of time")

7.2 Entropiedefinition und Umformulierung des zweiten Hauptsatzes

Nach Rudolf Clausius definieren wir eine Zustandsgröße, die charakteristisch für Reversibilität oder Irreversibilität eines Vorgangs ist. Eine solche Größe existiert tatsächlich, und Clausius nannte sie *Entropie* (vom altgriechischen "entrepein" everwandeln).

Es würde den Rahmen dieser Vorlesung sprengen, den Weg zur Entropiedefinition nachzuvollziehen. Sie ist ein faszinierendes theoretisches Konzept, an deren besseren Grundlegung bis heute Wissenschaftler tätig sind. Stattdessen definieren wir die Entropie in einem Zuge mit einer Umformulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, die ihn wie eingangs angekündigt abstrakter, aber allgemeingültiger macht.

Für seine Kernaussage wollen wir uns der Einfachheit halber auf abgeschlossene Systeme beschränken, also Systeme, an denen keine Arbeit verrichtet wird, über deren Grenze keine Wärme und keine Materie strömt. Dies sind Bedingungen, die insbesondere für die Welt als ganzes gelten, und für viele reale Systeme wenn auch nicht exakt, so doch in guter Näherung erfüllt sind.

2. Hauptsatz (alternativ):

Die Entropie S ist eine Zustandsgröße eines Sytems und immer die Summe der Entropien aller Teilsysteme des Systems (Extensitivit at).

Ihre zeitliche Änderung \dot{S} durch einen Wärmestrom \dot{Q} in ein nichtabgeschlossenes System ist für dieses System

$$\dot{S} := \frac{\dot{Q}}{T} \tag{11}$$

Für die zeitliche Entropie
änderung \dot{S} abgeschlossener Systeme gilt:

$$\dot{S} \ge 0 \tag{12}$$

wobei $\dot{S} = 0$ nur für reversible Prozesse erfüllt ist.

7.3 Äquivalenz beider Formulierungen des zweiten Hauptsatzes

An einem Beispiel wollen wir uns überzeugen, dass dieser zweite Hauptsatz den vorigen reproduziert.

Wir betrachten ein von der Außenwelt in jeder Weise isoliertes System, das aus zwei Systemen "a" und "b" im thermischen Kontakt (nicht aber im thermischen Gleichgewicht) besteht, die zeitabhängige Temperaturen T_a und T_b haben. Gemäß der Wärmeleitungsgleichung fließt

ein Wärmestrom \dot{Q}_b in System b und \dot{Q}_a in System a.

Nach dem ersten Hauptsatz muss gelten $\dot{Q}_b = -\dot{Q}_a$. Gemäß der Entropiedefinition gilt für die Entropieströme $\dot{S_{a/b}} = \frac{\dot{Q_{a/b}}}{T_{a/b}}$. Nach dem zweiten Hauptsatz ist die Entropie extensiv und wir können mithilfe des ersten Haupsatzes für die Entropieänderung des Gesamtsystems schreiben $\dot{S} = \dot{Q}_a \cdot \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b}\right) = \dot{Q}_a \cdot \left(\frac{T_b - T_a}{T_a T_b}\right)$.

Jetzt passiert das Entscheidende: $\dot{S} \geq 0$ gemäß dem zweiten Hauptsatz, also ist entweder

 $T_b > T_a$ und $Q_a \ge 0$ oder $T_a > T_b$ und $Q_b \ge 0$.

Dieses "Beispiel" hat insofern allgemeine Gültigkeit, dass jeder Wärmefluss aufgrund einer Temperaturdifferenz in Teilsysteme der obigen Gestalt zerlegt werden kann. Mit der Extensivität der Entropie folgt dann, dass aus der Entropieformulierung des zweiten Hauptsatzes der ursprüngliche Satz folgt: Wärme fließt in einem von selbst ablaufenden Vorgang immer vom wärmeren zum kälteren System.

Ein weiteres, was wir schon wussten, sagt uns der zweite Hauptsatz in der Entropieformulierung voraus: Wenn $\dot{Q}_a \neq 0$, so ist $\dot{S} \neq 0$ - ein Wärmefluss aufgrund einer Temperaturdifferenz ist ein irreversibler Vorgang.

Thermodynamische Kreisprozesse 8

In Kapitel 5.1 hatten wir ein Beispielsystem erdacht, das bei Wärmezufuhr Arbeit verrichten kann: Ein Kolben wird vom sich in einem Zylinder ausdehnenden Gas nach oben gedrückt. Dieses System ist vielleicht das einfachst mögliche und jedenfalls nicht sehr realistisch.

Aber im Verbrennungsmotor eines Autos spielen sich ganz analoge Prozesse ab und die historischen und technischen Wurzeln der Thermodynamik liegen wie oben erwähnt in der Tat darin, eine Maschine zu konstruieren, die bei Wärmezufuhr Arbeit verrichtet.

Unser Beispielsystem ist also nicht schlecht für das prinzipielle Verständnis, hat aber bisher einen wesentlichen Nachteil: Wenn die Arbeit verrichtet worden ist, steht der Kolben oben im Zylinder und wir können keine weitere Arbeit verrichten! Wir müssen also einen Weg finden, zum Ausgangszustand zurückzukehren, ohne dabei die aus dem System gewonnene Arbeit wieder zu verschenken. Dies ist die Grundidee eines Kreisprozesses.

Mit diesem Modell wollen wir auch die Frage antworten, welche prinzipiellen Grenzen der Umwandelbarkeit von Wärme in Arbeit durch den zweiten Hauptsatz existieren.

Der Begriff "Kreisprozess" 8.1

Eine Folge von Zustandsänderungen eines Stoffes (sogenanntes Arbeitsmedium) heißt Kreisprozess, wenn der letzte Zustand der Folge ihrem Ausgangszustand identisch ist und sie beliebig oft wiederholt werden kann.

Die wesentliche Idealisierung bei allen von uns betrachteten Kreisprozessen wird darin bestehen darin, dass sie quasistatisch sind, also alle Zwischenzustände des Arbeitsmediums Gleichgewichtszustände von ihm sind. Bei Ereignissen wie plötzlichen Explosionen oder ähnlichem müssen wir also mit Unzulänglichkeiten des Modells rechnen. Außerdem nehmen wir an, dass bei den Kreisprozessen kein Stofftransport über die Systemgrenze erfolgt.

Eine entscheidende Eigenschaft von Kreisprozessen, die direkt aus der Definition folgt, ist dass *alle* Zustandsgrößen nach durchlaufen wieder zu ihrem Ursprungswert zurückgekehrt sein müssen, also insbesondere

$$\Delta U = 0 \tag{13}$$

8.2 Definition von Bewertungsgrößen

8.2.1 Für Wärmekraftmaschinen

Eine Wärmekraftmaschine ist eine Maschine, die einen Kreisprozess in der Richtung durchläuft, in der in jedem Umlauf Wärme in Arbeit umgewandelt wird ("rechtslaufend"). Entscheidend für den Nutzer dieser Maschine ist das Verhältnis der pro Umlauf investierten Wärme Q_{ein} und der von der Maschine netto geleiteten Arbeit W_{ges} . Diese Größe nennen wir thermischen Wirkungsgrad η einer Wärmekraftmaschine, die mit dem ersten Hauptsatz und (13) auch mit der abgegebenen Wärme Q_{ab} formuliert werden kann:

$$\eta = \frac{W_{ges}}{Q_{ein}} = 1 - \frac{|Q_{ab}|}{Q_{ein}} \tag{14}$$

8.2.2 Für Wärmepumpen

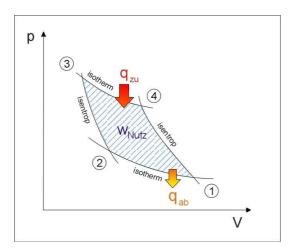
Eine Wärmepumpe ist ist eine Maschine, die einen Kreisprozess in der Richtung durchläuft, in der in jedem Umlauf Arbeit in Wärme umgewandelt wird ("linkslaufend"). Hier will man also ein bereits warmes System mithilfe von Arbeit und Wärme aus einem kälteren System künstlich aufheizen. Folglich ist man interessiert am Verhältnis von von der Maschine abgegebener Wärme Q_{ab} zur investierten Arbeit W_{ein} (beide negativ!), das man Leistungsziffer ϵ nennt:

$$\epsilon = \frac{Q_{ab}}{W_{ges}} \tag{15}$$

8.2.3 Für Kältemaschinen

Eine Kältemaschine funktioniert genau wie eine Wärmepumpe, nur mit umgekehrtem Ziel: Ein bereits kaltes System soll durch Aufwenden von Arbeit und Abführen von Wärme noch kälter gemacht werden. Hier ist entscheidend, wieviel Wärme Q_{ein} das System aufnimmt im Verhältnis zur investierten Arbeit W_{ein} . Diese Zahl wird zur Unterscheidung von der Wärmepumpen-Leistungsziffer mit ϵ_0 bezeichnet:

$$\epsilon_0 = -\frac{Q_{ein}}{W_{ges}} \tag{16}$$



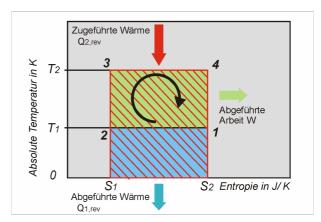


Abbildung 1: Gleichgewichtszustände des Arbeitsfluids, die während des Carnotprozesses durchlaufen werden (links im P-V-Diagramm, rechts im T-S-Diagramm). Die Pfeile dienen zur Illustration der Energietransportvorgänge.

Diese Größen sind gut geeignet, thermodynamische Kreisprozesse hinsichtlich ihrer Effizienz zu beurteilen. Insbesondere würden wir uns für die Wärmekraftmaschine wünschen, dass $\eta=1$, ein sogenanntes Perpetuum mobile 2. Art, mit dem die Erderwärmung ein gelöstes Problem wäre ($\eta>1$, das Standard-Perpetuum-mobile, schließt der erste Hauptsatz bereits aus).

8.3 Der Carnotsche Kreisprozess

Der Kreisprozess, der die gerade geäußerte Hoffnung zunichte macht ist der 1824 vom französischen Ingenieur Sadi Carnot zum ersten mal vorgeschlagene Kreisprozess, den wir aus diesem Grund im Detail beispielhaft besprechen wollen.

Das Arbeitsmedium des Carnot-Prozesses ist ein Fluid, das nicht spezifiziert werden muss, und das zuerst (durch Kontakt mit einem kalten System konstanter Temperatur T_n (kaltes Reservoir) isotherm komprimiert wird (a). Dann wird es adiabatisch, also ohne Wärmefluss ($\Delta Q=0$), weiter komprimiert (b) um dann durch Kontakt mit einem heißen Reservoir T_h isotherm expandiert zu werden (c). Der letzte Schritt (d), der zum Ausgangszustand zurückführt, ist eine adiabatische Expansion zurück zum Ausgangszustand.

Zwei Diagramme, die die Gleichgewichtszustände, die das Fluid im Carnotprozess durchläuft, aufgrund ihrer Zustandsgrößen charakterisieren, sind in Abbildung 1 dargestellt. Wir könnten nun Schritt für Schritt aus den Vorgaben und den Hauptsätzen die in den Schritten (a),(b), (c), (d) zugeführten Wärmen Q_ij , und geleisteten Arbeiten W_ij berechnen und aus deren Summenbilanz den thermischen Wirkungsgrad η_C des Carnotprozesses bestimmen, wollen dies jedoch stattdessen mithilfe der Entropie schnellstmöglich tun:

Nach dem ersten Hauptsatz ist in der Summe über alle vier Schritte $W = Q = Q_{ein} + Q_{ab}$ (erster Hauptsatz, Q_{ab} negativ). In den adiabatischen Prozessen (b) und (d) wird definitionsgemäß keine Wärme über die Systemgrenze transferiert und unser Problem vereinfacht sich zu $W = Q_{34} + Q_{12}$. Die transferierte Wärme ergibt für unsere beiden isothermen Prozesse aufgrund der Konstanz der Temperatur nach Gleichung (11) durch $Q_{12} = T_n \cdot (S_2 - S_1)$

und $Q_{34} = T_h \cdot (S_4 - S_3)$. Da adiabatische Prozesse $(\dot{Q} = 0)$ wiederum wegen (11) automatisch isentrop sind, ist $S_4 = S_1$ und $S_3 = S_2$. Damit können wir zusammenfassen $W = (T_h - T_n) \cdot (S_1 - S_2)$ und über geschicktes Ausnutzen von $(S_1 - S_2) = \frac{Q_{34}}{T_h}$ in Gleichung (14) schreiben

$$\eta_C = \frac{W}{Q_{34}} = 1 - \frac{T_h}{T_n} \tag{17}$$

Der Wirkungsgrad des Carnotprozesses hängt also allein von der Temperatur der beiden Reservoirs T_h und T_n ab. Er kann nie eins werden, da weder ein kaltes Reservoir mit Temperatur null noch ein warmes Reservoir mit unendlicher Temperatur zur Verfügung stellt.

Diese Eigenschaft des Carnotprozesses ist von immenser fundamentaler Bedeutung, da man mit dem zweiten Hauptsatz zeigen kann, dass **der Carnotprozess diejenige Wärme-kraftmaschine mit dem** $h\ddot{o}chstm\ddot{o}glichen$ **Wirkungsgrad** η **ist**, mit allen den Erfolg der Technik beschränkenden Konsequenzen.

Die Anwendungen des Kreisprozessmodells zur Idealisierung realer Systeme sind sehr vielfältig und weitere Beispiele würden den Rahmen dieser Vorlesung sprengen.

Entscheidend ist, dass wir alle Naturgesetze, die einen Kreisprozess bestimmen, ermittelt haben, und sie "nur" noch auf die Situation, die jeweils beschrieben werden soll, anwenden müssen: Die gegebenen Größen müssen über die Naturgesetze Schritt für Schritt in jedem Teilprozess in diejenigen benötigten Größen umgerechnet werden, die schließlich Aufschluss über relevante Größen wie η , ϵ oder ϵ_0 geben.

Der Übung dieser Fertigkeit dienen die Übungen, die in Kapitel 10 aufgelistet sind.

9 Kurzer Exkurs in die statistische Mechanik

Die bisher besprochenen Gesetzmäßigkeiten konnten alle empirisch gewonnen werden und erhalten somit naturgemäß keine tieferliegende Erklärung. Dieser phänomenologische Zugang ist absolut gerechtfertigt, jedoch - wie gelegentlich schon deutlich wurde - nicht vollständig befriedigend.

Durch die statistische Mechanik des neunzehnten Jahrhunderts ließen sich die vielfältigen Phänomene und Konzepte der Thermodynamik in beispielhafter Weise auf einige wenige fundamentale Annahmen zurückführen, aus denen dann die gesamte Thermodynamik folgt. Auf einen ständigen Rückgriff auf die statistische Mechanik wurde in dieser Vorlesung aus logischen Gründen, zugunsten einer konsistenten phänomenologischen Argumentation, verzichtet. Dennoch ist die Vorstellung von Stoffen als System unzähliger Teilchen (Atome oder Moleküle) aus heutiger Sicht unerlässlich für ein anschauliches Verständnis und wir wollen uns auch hier kurz mit den Grundgedanken und -vorstellungen der statistischen Mechanik befassen.

Wir nehmen an, dass die Stoffe aus kleinsten Teilchen, Atomen oder Molekülen zusammengesetzt sind. Diese gehorchen ihrerseits den Gesetzen der klassischen Mechanik (Weltbild des neunzehnten Jahrhunderts) oder der Quantenmechanik (zwanzigstes Jahrhundert). Es

müssen dann nur noch wenige fundamentale Annahme über das statistische Verhalten von Teilchen (also die zu verwendende Mathematik) gemacht werden.

Die so entstandene Theorie erklärt die Gesetze der Thermodynamik auf Basis eines mechanistischen Weltbilds. Zwei zentrale Ergebnisse sollen hier erwähnt werden:

• Jeder thermodynamische Freiheitsgrad eines Systems im thermischen Gleichgewicht trägt im Mittel die Energie $\frac{1}{2}k_BT$. (Gleichverteilungssatz)

$$f(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$
 (18)

(Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Energie in einem idealen Gas)

Mit thermodynamischem Freiheitsgrad ist jeder quadratische Term in der Hamiltonfunktion (vgl. klassische Mechanik) des Systems gemeint. Für ein einzelnes Atom sind dies die drei Freiheitsgrade der Translation, für ein zweiatomiges (eindimensionales!) Molekül sind es fünf, nämlich drei Freiheitsgrade der Translation und zwei der Rotation).

Die in Kapitel 5.4 angegebenen Wärmekapazitäten erhalten durch den Gleichverteilungssatz eine stichhaltige Erklärung: Die molare Wärmekapazitäten ist $\tilde{c_V} = \frac{f}{2}RT$, wobei f die Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade des Systems ist. Für einatomige Kristallgitter zum Beispiel verhält sich jedes Gitteratom wie ein harmonischer Oszillator mit 6 thermodynamischen Freiheitsgraden (3 der kinetischen und 3 der potentiellen Energie), was die

Dulong-Petitsche Regel erklärt. $k_B=1.380...\cdot 10^{-23}\, \tfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \ \mathrm{ist} \ \mathrm{die} \ \mathrm{Boltzmannkonstante} \ \tfrac{R}{N_A} \ (N_A \ \mathrm{ist} \ \mathrm{die} \ \mathrm{Avogadrozahl}).$ Diese nach dem österreichischen Physiker Ludwig Boltzmann benannte Größe ist die zen-

trale Naturkonstante der statistischen Physik.

Die ebenfalls nach Boltzmann (und nach James Clerk Maxwell) benannte Energieverteilung der kinetischen Gastheorie gibt über f(E)dE an, welcher Anteil der Teilchen eines idealen Gases im thermischen Gleichgewicht eine Energie im Intervall [E, E + dE] hat.

Der Anteil der Teilchen mit Energien aus einem Intervall $[E_1, E_2]$ ist damit $\int_{E_1}^{E_2} f(E) dE$.

Diese beiden Gesetze sind Beispiele dafür, zu welch mächtigen Erkenntnissen die atomistische Vorstellung in Kombination mit den statistischen Methoden geführt hat. Sie müssen hier zwar einfach ohne Beweis hingenommen werden, sind aber für ein tieferes Verständnis und zur Anwendung in Aufgaben nützlich.

Übungsaufgaben 10

Auf dem Ubungsblatt zur Vorlesung finden sich Aufgaben, die thematisch nach den Kapiteln angeordnet sind und die Inhalte dieser Kapitel besser verstehen helfen sollen. Die folgende Liste gibt einen Überblick darüber, zu welchen Kapiteln sich welche Übungsaufgabe auf dem Blatt findet:

LITERATUR 17

Kapitel 3 und 4.1 Aufgabe 1, "Bimetallthermometer"

Kapitel 4.2 Aufgabe 2, "Autoreifen"

Kapitel 4.2 und 5 Aufgabe 3, "Gasgemisch"

Kapitel 4.2, 5 und 9 Aufgabe 4, "Molare Wärmekapazität idealer Gase"

Kapitel 4.2 und 5 Aufgabe 5, "Adiabatische Zustandsänderung"

Kapitel 5 und 6 Aufgabe 6, "Thermoskanne"

Kapitel 5 und 6.1 Aufgabe 7, "Solarherd"

Kapitel 5 und 7 Aufgabe 8, "Kaffee mit Milch"

Kapitel 8 Aufgabe 9, "Dieselmotor"

Kapitel 8 Aufgabe 10, "Ottomotor"

Kapitel 8 Aufgabe 11, "Klimaanlage"

Kapitel 9 Aufgabe 12, "Geschwindigkeit von Gasmolekülen"

Literatur

- [1] Tipler, P.A.; Mosca, G.: "Physik für Wissenschaftler und Ingenieure", Spektrum Akademischer Verlag, 2006
- [2] Baehr, H.D.: "Thermodynamik", Springer-Verlag, 2004
- [3] Stephan, P.; Schaber, K.; Stephan, K.; Mayinger, F.: "Thermodynamik", Springer-Verlag, 2007
- [4] Geller, W.: "Thermodynamik für Maschinenbauer", Springer-Verlag, 2006
- [5] de.wikipedia.org (ebenso Quelle der Bilder)