

TU-München, 18.08.2009

# Experimentalphysik II - Ferienkurs

Andreas Schindewolf

17. August 2009

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Grundlagen der Thermodynamik</b>	<b>3</b>
1.11. Kreisprozesse . . . . .	3
1.12. Carnot-Maschine . . . . .	4
1.13. 2. Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	5
1.14. Entropie . . . . .	5
1.15. Joule-Thomson-Effekt . . . . .	7
1.16. Latente Wärme . . . . .	8
1.17. 3. Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	9
<b>A. Größen und Konstanten</b>	<b>10</b>
<b>B. Literatur</b>	<b>10</b>

### 1.11. Kreisprozesse

Ein Kreisprozess ist ein Folge von thermodynamischen Zustandsänderungen, die sich periodisch Wiederholen, da sie in festen Abständen die gleichen thermodynamischen Zustände reproduzieren. Zur Darstellung eignet sich insbesondere ein  $p$ - $V$ -Diagramm (siehe Abbildung 1.11.1). Das Integral der umschlossenen Fläche im Diagramm gibt an, wie viel Arbeit der Kreisprozess effektiv umsetzt. Der Drehsinn bestimmt dabei das Vorzeichen des Integral, an dem man sieht, ob es sich bei dem Kreisprozess um eine Wärmekraftmaschine (im Uhrzeigersinn) oder eine Kraftwärmemaschine, auch Wärmepumpe bzw. Kältemaschine genannt, (gegen den Uhrzeigersinn) handelt.

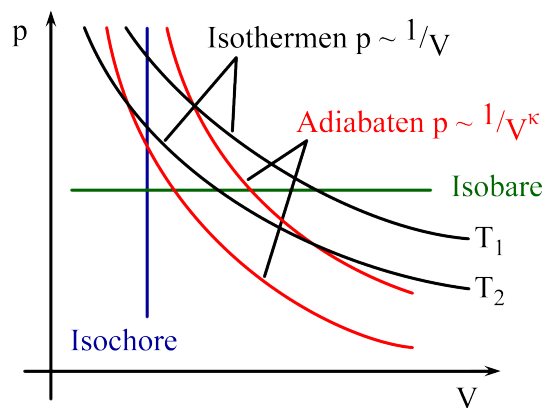


Abbildung 1.11.1: Zustandsänderungen im  $p$ - $V$ -Diagramm.

Da sich die innere Energie nach einem Umlauf nicht ändern darf  $\Delta U = 0$  gilt nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik (1.3.1)

$$\Delta W = -\Delta Q. \quad (1.11.1)$$

Der Wirkungsgrad  $\eta$  ist für eine Wärmekraftmaschine gegeben als Quotient aus gewonnener Arbeit  $\Delta W$  pro Zyklus und aufgenommener Wärme  $\Delta Q_{in}$

$$\eta = \left| \frac{\Delta W}{\Delta Q_{in}} \right|, \quad (1.11.2)$$

für eine Wärmepumpe  $\varepsilon_{WP}$ <sup>1</sup> als Quotient aus abgegebener Wärme und investierter Arbeit

$$\varepsilon_{WP} = \left| \frac{\Delta Q_{out}}{\Delta W} \right| \quad (1.11.3)$$

und für eine Kältemaschine als Quotient aus aufgenommener Wärme und investierter Arbeit

$$\varepsilon_K = \left| \frac{\Delta Q_{in}}{\Delta W} \right|. \quad (1.11.4)$$

Eine Wärmekraftmaschine hat stets einen Wirkungsgrad  $\eta < 1$  während für den Wirkungsgrad einer Wärmepumpe oder Kältemaschine der Wirkungsgrad größer als Eins sein kann.

<sup>1</sup>Siehe Demtröder, Wärmelehre, in: Experimentalphysik 1 - Mechanik und Wärme, 4. Auflage, Springer, S. 316.

### 1.12. Carnot-Maschine

Carnot (1796 - 1832), der Begründer der Thermodynamik erdachte einen Kreisprozess (Abbildung 1.12.1), der den größtmöglichen Wirkungsgrad hat. Er besteht aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Prozessen.

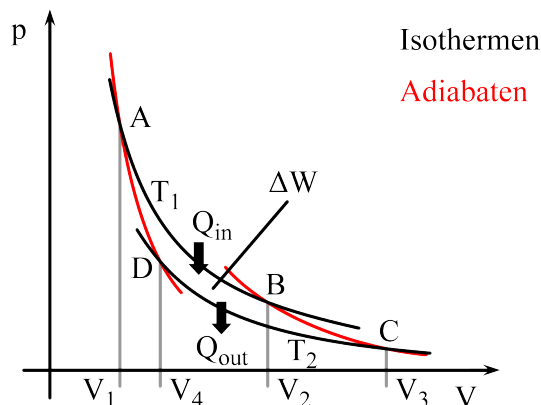


Abbildung 1.12.1: Carnot-Prozess im  $p$ - $V$ -Diagramm.

Das Verhältnis der Volumina lässt sich aus den Adiabentengleichungen (vergleiche (1.10.14)) ableiten

$$T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}, \quad (1.12.1)$$

$$T_2 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1}, \quad (1.12.2)$$

$$\xrightarrow[\substack{(1.12.1), \\ (1.12.2)}]{(1.12.2)} \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (1.12.3)$$

Die umgesetzte Arbeit  $\Delta W$  ergibt sich aus der verrichteten Arbeit der einzelnen Zustandsänderungen

$$\Delta W = \Delta W_{AB} + \Delta W_{BC} + \Delta W_{CD} + \Delta W_{DA} = \quad (1.12.4)$$

$$= -RT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + C_V (T_2 - T_1) + RT_2 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) + C_V (T_1 - T_2) \stackrel{(1.12.3)}{=} -R(T_1 - T_2) \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) < 0. \quad (1.12.5)$$

Mit der aufgenommenen Wärme  $\Delta Q_{in}$  ergibt sich der Wirkungsgrad  $\eta_C$

$$\eta_C \stackrel{(1.11.2)}{=} \left| \frac{\Delta W}{\Delta Q_{in}} \right| \stackrel{(1.12.5)}{=} \frac{R(T_1 - T_2) \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)}{RT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)} = \quad (1.12.6)$$

$$= \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1. \quad (1.12.7)$$

Um zu zeigen, dass es nicht möglich ist eine vergleichbare Wärmekraftmaschine mit höherem Wirkungsgrad zu bauen, bedient man sich des folgenden Gedankenexperiment (siehe Abbildung 1.12.2): Man koppelt eine sogenannte Wundermaschine mit vermeintlich größerem Wirkungsgrad, die einem Reservoir der Temperatur  $T_1$  Wärme entzieht um Arbeit zu erzeugen, an eine Carnot-Maschine, die hier als Kraftwärmemaschine fungiert und mit der Arbeit der Wundermaschine Wärme zurück in das Reservoir pumpt. Auf der anderen Seite sind beide Maschinen an ein zweites Reservoir der Temperatur  $T_2 < T_1$  angeschlossen.

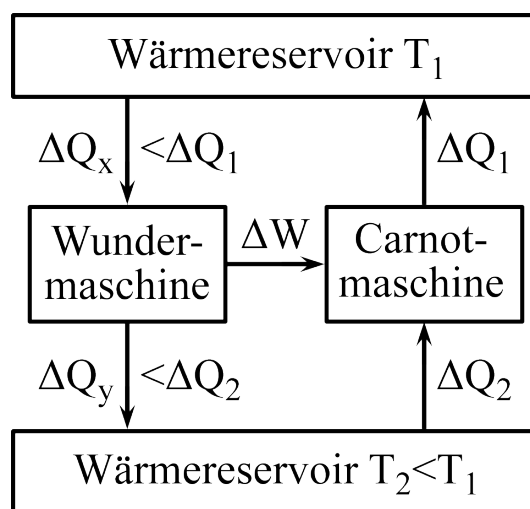


Abbildung 1.12.2: Gedankenexperiment mit einer Wundermaschine, die einen vermeintlich größeren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine hat.

Damit die Wundermaschine einen höheren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine erlangt, muss die von ihr aufgenommene Wärme  $\Delta Q_x$  kleiner sein als die abgegebene Wärme  $\Delta Q_1$  der Carnot-Maschine. Da der 1. Hauptsatz der Thermodynamik (1.3.1) gilt, muss folglich auch die abgegebene Wärme  $\Delta Q_y$  kleiner sein als  $\Delta Q_2$ .

Betrachtet man nun das System als Ganzes würde ohne Zutun von Außen Wärme  $\Delta Q_1 - \Delta Q_x$  bzw.  $\Delta Q_2 - \Delta Q_y$  vom kälteren Reservoir der Temperatur  $T_2$  in das wärmere Reservoir mit Temperatur  $T_1$  geschafft. Damit läge jedoch ein Perpetuum Mobile zweiter Art vor, dass nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik verboten ist.  $\neq$

### 1.13. 2. Hauptsatz der Thermodynamik

*Wärme fließt ohne äußeres Einwirken nur von wärmeren zu kälteren Körpern.*

Oder auch: *Es gibt kein Perpetuum mobile 2. Art (siehe 1.12.).*

Des weiteren lässt sich davon ableiten: *Es ist unmöglich, Wärme komplett in Arbeit zu verwandeln ( $\eta < 1$ ).*

Und: *Bei einem reversiblen Kreisprozess bleibt die Entropie pro Umlauf konstant.*

### 1.14. Entropie

Die Entropie  $S$  ist eine Zustandsgröße (Maß der Unordnung) der Thermodynamik, deren Änderung sich auf einem reversiblen Stück Kreisprozess über das Zuführen einer Energie-

menge  $dQ$  definiert

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}. \quad (1.14.1)$$

Für einen kompletten Umlauf eines reversiblen Kreisprozess gilt (2. Hauptsatz der Thermodynamik)

$$\Delta S = 0, \text{ bzw. } \oint dS = 0. \quad (1.14.2)$$

Sollten in einem Kreisprozess irreversible Vorgänge beteiligt sein gilt  $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$  ( $\frac{\delta Q}{T}$  ist dann kein vollständiges Differential mehr). Daraus leitet sich Clausiussche Ungleichung her, die für den allgemeinen Fall besagt

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.14.3)$$

Daraus lässt sich ableiten, dass die Entropie für irreversible Prozesse nur ansteigen kann.

Damit ein Kreisprozess reversible ist, muss er folgende Bedingungen erfüllen:

- Es dürfen keine Reibung bzw. viskose Kräfte auftreten.
- Wärmeleitung darf nur zwischen Körpern gleicher Temperatur (ein infinitesimaler Unterschied ist erlaubt) stattfinden.
- Der Kreisprozess darf nur Gleichgewichtszustände durchlaufen. Die Zustände müssen also Zeit-invariant sein (z.B. keine chemischen Reaktionen).

Einen solchen reversiblen Kreisprozess beschreibt die bereits besprochene Carnot-Maschine.

Da (1.14.2) gilt lässt sich ein reversibler Kreisprozess auch als Zyklus in einem  $T$ - $S$ -Diagramm darstellen (im Fall der Carnot-Maschine siehe Abbildung 1.14.1<sup>2</sup>). Das Integral über die von den Zustandsänderungen umschlossene Fläche liefert die vom Kreisprozess umgesetzte Wärme  $\Delta Q_{in} - \Delta Q_{out}$ . Aus (1.11.1) folgt wiederum, dass diese Wärme auch dem Betrag der umgesetzten Arbeit  $\Delta W$  entspricht.

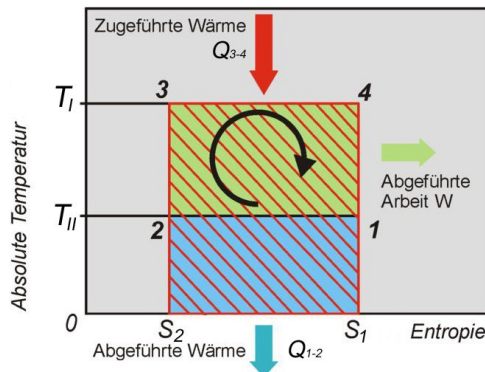


Abbildung 1.14.1: Carnot-Maschine im  $T$ - $S$ -Diagramm. Die umschlossene Arbeit ist die in Arbeit umgewandelte Wärme.

Die Änderung der Entropie  $\Delta S$  lässt sich für ideale Gase zu jeder Zustandsänderung ähnlich wie in 1.10. ausrechnen.

### 1. Isothereme Prozesse ( $T = const$ )

Aus (1.11.1) und der Definition der Entropieänderung (1.14.1) ergibt sich

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV \stackrel{(1.5.1)}{=} \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (1.14.4)$$

<sup>2</sup>[http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Carnot\\_Prozess\\_im\\_TS-Diagramm.png](http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Carnot_Prozess_im_TS-Diagramm.png)

**2. Isochore Prozesse** ( $V = \text{const}$ )

Da keine Arbeit verrichtet wird gilt  $dU = TdS$  (1.2.2) und folglich

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T} \stackrel{(1.7.3)}{=} \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V}{T} dT = nC_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (1.14.5)$$

**3. Isobare Prozesse** ( $p = \text{const}$ )

Der isobare Prozess lässt sich gewissermaßen als Kombination der beiden bereits hergelittenen Prozesse schreiben

$$\Delta S \stackrel{\substack{(1.14.4), \\ (1.14.5)}}{=} nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + nC_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (1.14.6)$$

Verwendet man die Zustandsgleichung (1.5.1) und setzt  $C_p = C_V + R$  ein, erhält man

$$\Delta S = nC_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (1.14.7)$$

**4. Isentrope Prozesse** ( $\delta Q = 0$ ,  $\Delta S = 0$ )

Isentrope Prozesse sind solche, bei denen sich die Entropie nicht ändert. Darunter fallen auch reversible Adiabaten.

Für Isentropen gelten die Gleichungen (1.10.14) und (1.10.15).

**1.15. Joule-Thomson-Effekt**

Der Joule-Thomson-Effekt (auch Joule-Kelvin-Effekt genannt) (siehe Abbildung 1.15.1<sup>3</sup>) beschreibt die adiabatische Expansion eines realen Gases durch eine Drossel von einem Volumen  $V_A$  in ein größeres Volumen  $V_E$  mit geringerem Druck  $p_E$ . Dabei kann bei gegebenen Umständen ohne Austausch von Wärme eine Abkühlung des Gases erzielt werden.

Da es sich bei der vorliegenden Zustandsänderung um eine adiabatische Expansion handelt, gilt  $\delta Q = 0$  und folglich bleibt die Enthalpie  $H = U + pV$  (1.2.3) erhalten. Für ein Mol des realen Gas ( $n = 1$ ) setzt sich die innere Energie  $U$  aus dem kinetischen  $E_{kin} = \frac{f}{2}RT$  und dem potentiellen  $E_{pot} = -\frac{a}{V_1}$  zusammen. Aus der van-der-Waals-Gleichung für reale Gase lässt sich der Druck ableiten als

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (1.15.1)$$

Die Enthalpie  $H$  ist folglich

$$H = \frac{f}{2}RT - \frac{a}{V_1} + \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) V = RT \left( \frac{f}{2} + \frac{V}{V-b} \right) - \frac{2a}{V}. \quad (1.15.2)$$

Es ergibt sich aus der Konstanz der Enthalpie

$$H = \frac{\partial H}{\partial V} dV + \frac{\partial H}{\partial T} dT = 0 \quad (1.15.3)$$

$$\rightarrow dT = \frac{\frac{\partial H}{\partial V} dV}{\frac{\partial H}{\partial T}} \stackrel{(1.15.2)}{\approx} \frac{bRT - 2a}{\left( \frac{f}{2} + 1 \right) RV^2} dV. \quad (1.15.4)$$

<sup>3</sup>[http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC1/Kap\\_II/JT-Apparat.gif](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC1/Kap_II/JT-Apparat.gif)

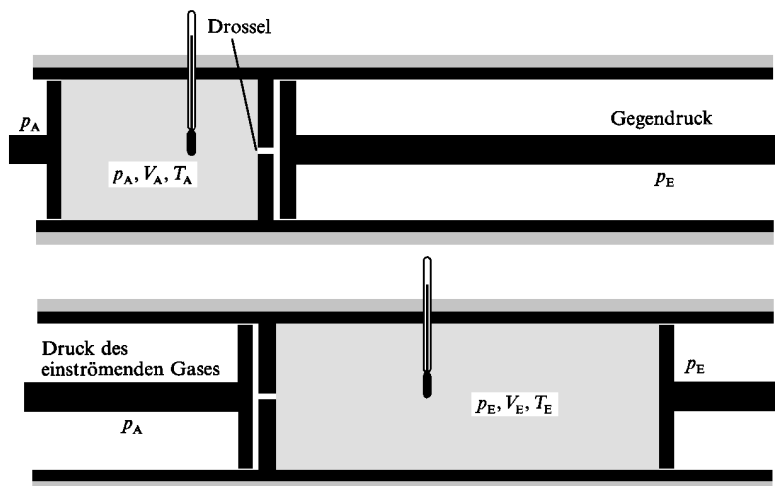


Abbildung 1.15.1: Bei einem realen Gas kann trotz adiabatischer Expansion eine Abkühlung des Gases erhalten werden.

Mit dem Ergebnis (1.15.4) erkennt man, dass für Temperaturen unterhalb der Inversionstemperatur

$$T_I = \frac{2a}{bR} \quad (1.15.5)$$

die Temperaturänderung für zunehmendes Volumen negativ ist. Für diesen Fall gilt  $V_E < V_A$ .

## 1.16. Latente Wärme

Die Latente Wärme ist die Wärme  $\Delta Q$ , die notwendig ist um die Phase eines Körpers zu wechseln. Sie lässt sich über eine materialspezifische Konstante, die sogenannte spezifische Schmelzwärme  $\lambda_s$  bzw. Verdampfungswärme  $\lambda_v$  errechnen

$$\Delta Q = \lambda_{s/v} m. \quad (1.16.1)$$

Beim Übergang von einer in die andere Phase bleiben Temperatur und Druck (für ein variables Volumen) konstant (siehe Abbildung 1.16.1 rechts).

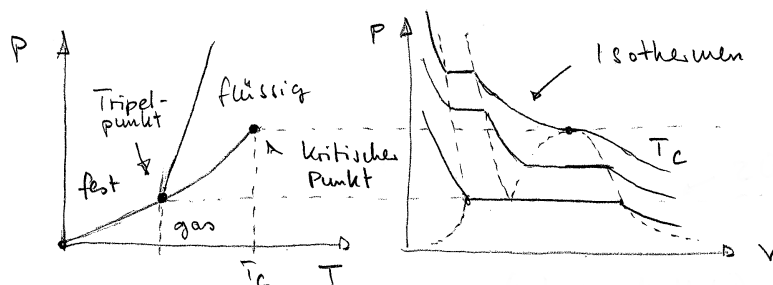


Abbildung 1.16.1: Skizze von einem typischen  $p$ - $T$ - und  $p$ - $V$ -Diagramm mit Phasenübergängen.



Am Tripelpunkt liegen alle drei Aggregatzustände nebeneinander vor, während am kritischen Punkt der Übergang zwischen gasförmiger und flüssiger Phase nicht mehr erkennbar ist.

Im allgemeinen ist die latente Wärme für jeden Phasenübergang gegeben durch

$$\Delta Q = n\Lambda = T\Delta S. \quad (1.16.2)$$

Wobei  $\Lambda$  die molare Umwandlungswärme genannt wird und  $\Delta S$  die Entropieänderung beim Phasenübergang ist.

Die Steigung an der Koexistenzkurve im  $p$ - $T$ -Diagramm lässt sich über die Clausius-Clopeyron-Gleichung<sup>4</sup> aufstellen

$$\frac{dp}{dT} = \frac{n\Lambda}{T\Delta V}. \quad (1.16.3)$$

$\Delta V$  ist die Volumenänderung beim Phasenübergang.

### 1.17. 3. Hauptsatz der Thermodynamik

*Es gibt am absoluten Nullpunkt eine endliche Entropie pro Teilchen  $\frac{S(T=0)}{N}$  unabhängig von den anderen Zustandsgrößen.*

Daraus lässt sich ableiten: *Der absolute Nullpunkt kann praktisch nicht erreicht werden.*

Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik ist auch als Nernstsches Theorem bekannt.

---

<sup>4</sup>Herleitung siehe: Skript zur Experimentalphysik II Vorlesung von Prof. Simmel, SS2009.

## A. Größen und Konstanten

$U$	innere Energie		J
$Q$	Wärme		J
$W$	Arbeit		J
$S$	Entropie		$\frac{\text{J}}{\text{K}}$
$H$	Enthalpie		J
$N$	Teilchenzahl		1
$n$	Stoffmenge (auch Molzahl $\nu$ )		mol
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$1,38065 \cdot 10^{-23}$	$\frac{\text{J}}{\text{K}}$
$R$	universelle Gaskonstante	8,3145	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$f$	Anzahl der Freiheitsgrade		1
$a$	Kohäsionsdruck		$\frac{\text{N m}^4}{\text{mol}^2}$
$b$	Kovolumen		$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
$c$	spezifische Wärmekapazität		$\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$
$C_V$	spezifische Molwärme (bei konstantem Volumen)		$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$C_p$	spezifische Molwärme (bei konstantem Druck)		$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$\kappa$	Adiabatenindex (Isentropenexponent)		1
$\sigma$	Stefan-Boltzmann-Konstante	$5,6704 \cdot 10^{-8}$	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$
$\eta$	Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine		1
$\varepsilon_{WP}$	Wirkungsgrad Wärmepumpe		1
$\varepsilon_K$	Kältemaschine		1
$\eta_C$	Wirkungsgrad der Carnot Maschine		1
$T_I$	Inversionstemperatur		K
$T_k$ ( $T_c$ )	kritische Temperatur		K
$p_k$ ( $p_c$ )	kritischer Druck		Pa
$\lambda_s$	Schmelzwärme		$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$
$\lambda_v$	Verdampfungswärme		$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$
$\Lambda$	molare Umwandlungswärme		$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$

## B. Literatur

- Skript zur Experimentalphysik II Vorlesung von Prof. Simmel, SS2009
- Demtröder, Wärmelehre, in: Experimentalphysik 1 - Mechanik und Wärme, 4. Auflage, Springer