

5 Wärmelehre

Die Wärmelehre befaßt sich mit der Mechanik eines Systems mit sehr vielen Teilchen. Im Prinzip kann man für viele Massenpunkte, die mit ihren Nachbarn in Wechselwirkung stehen, alle Bewegungsgleichungen aufschreiben. Mit Berücksichtigung der Impuls- und Energieerhaltung erhält man ein System gekoppelter Gleichungen, die man mit großem, aber verfügbarem Rechenaufwand lösen kann. Für kristalline Festkörper mit bis zu 1000 Teilchen liefern solche Rechnungen Vorschläge für deren räumliche Anordnung, aber auch für das Temperaturverhalten der spezifischen Wärme.

Für Flüssigkeiten und Gase würden diese Rechnungen Anordnungen ergeben, von denen man weiß, daß sie, als Folge der freien Beweglichkeit, bei der nächsten Beobachtung anders aussehen. Nun gibt es aber auch bei zufälligen Ereignissen Größen, die sich bei Wiederholung der Beobachtung nur wenig verändern. Ein Beispiel ist die Anzahl der Teilchen, die sich bei deren freier Beweglichkeit in aufeinanderfolgenden Zeitpunkten in einem gegebenen Volumen befinden. Diese steht in völliger Analogie zur Abzählung der Möwen in Abschnitt 1.1.2. Beide Zahlen folgen einer Poisson Verteilung, weil sie Ergebnisse von Abzählungen voneinander unabhängiger Ereignisse sind. Die Möwen Verteilung zeigte bei vielen Beobachtungen den Mittelwert 4,5 mit der Standardabweichung 2,12. Von Beobachtung zu Beobachtung schwankt das Ergebnis also um etwa 50%. Dagegen ist die Anzahl der Teilchen in einem mm^3 bei unterschiedlichen Beobachtungen praktisch konstant: Die Verteilung spießt beim Mittelwert nahezu unendlich scharf nach oben, sie beschreibt in guter Näherung eine δ -Funktion. Von einer Beobachtung zur nächsten weicht das Ergebnis nur um etwa 10^{-6} % ab.

Objekt	Mittelwert μ	Standardabweichung $\sigma = \sqrt{\mu}$	σ / μ	Verteilung
Möwen im Blickfeld eines Fernglases	4,5	2,1	0,47	
Teilchen in 1 mm^3	$3 \cdot 10^{16}$	$1,7 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^{-9}$	

Tabelle 1 Poissonverteilung und Standardabweichung für die Abzählung von Möwen und von Teilchen eines Gases bei Normaldruck in einem mm^3 . Für Letztere ist die Standardabweichung nicht darstellbar klein: 8 Zehnerpotenzen kleiner als der Meßwert

In der Wärmelehre ist der Zustand eines Systems durch die Anzahl der Teilchen, die Temperatur, den Druck und das Volumen gegeben. Alle diese Größen zeigen für ein Ensemble aus vielen Teilchen konstante Mittelwerte, die den Zustand eines Gases beschreiben und Grundlage für die Gasgesetze sind. Die unterschiedlichen Arten der Energiezufuhr sind das Thema der beiden Hauptsätze der Wärmelehre, die Verteilung der Energie wird im Abschnitt zur kinetischen Gastheorie diskutiert.

5.1 Stoffmenge, Temperatur, Druck und die allgemeine Gasgleichung

Besonders übersichtlich sind die Verhältnisse im idealen Gas, dessen Teilchen sich voneinander unabhängig bewegende Massenpunkte sind. Ist die Anzahl und die Temperatur vorgegeben, dann richtet sich der Druck nach dem verfügbaren Volumen. Die allgemeine Gasgleichung zeigt die möglichen Kombinationen für Temperatur, Druck und Volumen. Stoffmenge, Avogadrogesetz

5.1.1 Stoffmenge, Avogadrogesetz

Das Avogadrogesetz (Graf Amedeo Carlo Avogadro, Turin, 9. August 1776-9. Juli 1856) lautet: „Gleiche Volumina idealer Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Moleküle.“ Die Avogadro-Konstante $6,022 \cdot 10^{23}$ gibt die Anzahl der Atome oder Moleküle eines idealen Gases.

Soll diese Stoffmenge bei der Temperatur 273 K und einem Druck von 1013 mbar (Normalbedingungen) in einem Kasten eingeschlossen werden, dann muss sein Volumen 22,4 l betragen. Die Masse dieser Stoffmenge, in Gramm gemessen, entspricht dem Molekulargewicht

Formel	Einheit	Anmerkung
$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$	mol	Avogadrokonstante, Einheit der Stoffmenge. Anzahl der Teilchen eines Mols eines Stoffes
$V_0 = 22,4$	l	Molvolumen
$p = 1013$	mbar	Normalbedingungen
$T = 273$	K	

Tabelle 2 Avogadrokonstante, Molvolumen und Normalbedingungen

5.1.2 Temperatur

Die mittlere kinetische Energie pro Teilchen zeigt einen konstanten Mittelwert. Dieser ist in einem Gas ein Maß für die Temperatur:

Formel	Einheit	Anmerkung
$E_{kin} = \frac{m_a}{2} \cdot v^2 = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$	J	Mittlere Translationsenergie eines Teilchens eines Gases, v^2 sei die mittlere Geschwindigkeit, m_a die Masse eines Teilchens.
$k = 1,3807 \cdot 10^{-23}$	$\frac{J}{K}$	Boltzmannkonstante

Tabelle 3 Temperatur und kinetische Energie des Gases

Versuch 1 Kugelmodell für die Bewegung der Teilchen in einem Gas: Die Kugeln sind in Kontakt mit einer „warmen“ Gefäßwand, einem bewegten Rahmen.

5.1.2.1 Linearer und räumlicher Ausdehnungskoeffizient

Die Temperatur kann durch Ausdehnung eines Körpers gemessen werden, wie etwa im Quecksilber Thermometer. Flüssigkeiten dehnen sich im allgemeinen stärker aus als Festkörper. Ein Maß für die Ausdehnung eines Stoffes ist in Festkörpern der Koeffizient seiner linearen Ausdehnung und in Flüssigkeiten der Koeffizient der Raumausdehnung.

Festkörper		
T	K, Kelvin	Absolute Temperatur
$l_t = l_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T)$	m	Länge bei variabler Temperatur
α	$\frac{1}{\text{K}}$	Linearer Ausdehnungskoeffizient
Flüssigkeiten		
$V(T) = l_t^3 = l_0^3 \cdot (1 + \alpha \cdot T)^3$	m^3	Volumenausdehnung
$V(T) = V(0) + \left. \frac{dV}{dT} \right _{T=0} \cdot T$		Näherung für kleine Volumen Änderungen
$\frac{dV}{dT} = 3 \cdot l_0^3 \cdot \alpha \cdot (1 + \alpha \cdot T)^2$		Ableitung des Volumens nach der Temperatur
$V(T) = V(0) \cdot (1 + 3 \cdot \alpha \cdot T)$		Die Ableitung bei $T=0$, $V(0) = l_0^3$ und $\gamma = 3\alpha$ eingesetzt
$V(T) = V(0) \cdot (1 + \gamma \cdot T)$		
γ	$\frac{1}{\text{K}}$	Raumausdehnungskoeffizient, $\gamma \approx 3\alpha$

Tabelle 4 Koeffizienten der linearen Ausdehnung und der Raumausdehnung

Stoff	α bei 273 K
Quarzglas	$0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Jenaer Glas	$8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Aluminium	$25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Tabelle 5 Beispiele für lineare Ausdehnungskoeffizienten

Stoff	γ bei 273 K
Alkohol	$143 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Quecksilber	$181 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Tabelle 6 Beispiele für den Koeffizienten der Raumausdehnung

Versuch 2 Ausdehnung von Petroleum, Wasser und Quecksilber im Wasserbad

Versuch 3 In einem „Balken“ aus zwei, entlang der neutralen Faser verbundenen Materialien mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten wird die Änderung in der Ausdehnung in eine makroskopische Bewegung verwandelt: Umkehrung der „Balkenbiegung“.

5.1.3 Der Druck

Die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen in dem Volumen eines Würfels sei v . Treffen die Teilchen auf eine Wand, dann werden sie mit Impulsübertrag auf die Wand reflektiert: Der Druck ist der pro Zeit auf eine Flächeneinheit übertragene Impuls. Zur Berechnung teilt man die sich ungeordnet bewegenden Teilchen in sechs Gruppen ein, die sich jeweils mit der mittleren Geschwindigkeit auf eine der sechs Würfelflächen zu bewegen. Man findet so die Verknüpfung des Drucks mit der mittleren Geschwindigkeit im Gas, wie sie in der Grundgleichung der kinetischen Gastheorie von Daniel Bernoulli formuliert wurde.

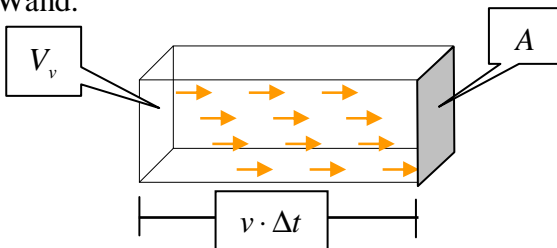
Formel	Anmerkung
$n = \frac{N}{V}$	Teilchendichte, wenn sich N Teilchen im Volumen V befinden
Nur $1/6$ aller Teilchen bewegt sich in Richtung zur Wand:	
$Z = \frac{1}{6} \cdot n \cdot V_v$ $Z = \frac{n}{6} \cdot v \cdot \Delta t \cdot A$	<p>Anzahl der Teilchen, die in der Zeit Δt auf die Wand treffen. Sie kommen aus dem Volumen $V_v = v \cdot \Delta t \cdot A$. Die orangen Pfeile zeigen die Geschwindigkeit in Richtung der Wand.</p> 
Für ein Teilchen gilt:	
$\Delta p = 2 \cdot m_a \cdot v$	Impulsübertrag eines Teilchens auf die Wand, m sei die Masse der Teilchen
$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2 \cdot m_a \cdot v}{\Delta t}$	Pro Stoß auf die Wand übertragene Kraft
Für Z Teilchen gilt entsprechend:	
$F_Z = \frac{2 \cdot m_a \cdot v}{\Delta t} \cdot \frac{n}{6} \cdot v \cdot \Delta t \cdot A$	Kraft auf die Wand durch die Stöße von Z Teilchen
$p = \frac{F_Z}{A} = \frac{1}{3} \cdot n \cdot m_a \cdot v^2$	Druck des Gases, Grundgleichung der kinetischen Gastheorie von Daniel Bernoulli

Tabelle 7 Herleitung der Grundgleichung der kinetischen Gastheorie

Versuch 4 Der Druck wird im Kugelmodell unmittelbar als Impulsübertrag auf eine Fläche bestimmt: Kugeln „tropfen“ aus einer bestimmten Höhe (entspricht der Temperatur) auf eine Fläche, die auf einer Waagschale liegt und werden von dort neben die Waage „reflektiert“. Die Waage mißt den Impulsübertrag pro Zeit, also den Druck. Die Frequenz des Tropfens entspricht der Teilchendichte.

5.1.4 Die allgemeine Gasgleichung

Druck und Temperatur hängen beide von der Geschwindigkeit der Teilchen ab, der Druck zusätzlich von der Teilchendichte, die bei gegebener Teilchenzahl eine Funktion des Volumens ist. Es ist deshalb klar, daß die Anzahl der Teilchen, Temperatur, Druck und Volumen untereinander in einer Beziehung stehen. Die *allgemeine Gasgleichung* folgt aus der Grundgleichung der kinetischen Gastheorie, wenn in Letzterer die Geschwindigkeit durch die Temperatur und die Dichte durch das Volumen ausgedrückt wird.

Formel	Anmerkung
$p = \frac{1}{3} \cdot n \cdot m_a \cdot v^2$	Druck des Gases, Grundgleichung der kinetischen Gastheorie von Daniel Bernoulli
Ersetzt man im Ausdruck für p das Quadrat der Geschwindigkeit durch die Temperatur, dann erhält man die allgemeine Gasgleichung in Abhängigkeit von der Teilchendichte n :	
$\frac{m_a}{2} \cdot v^2 = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$	Kinetische Energie und Temperatur
$p = n \cdot k \cdot T$	Druck, Teilchendichte und Temperatur
Das Volumen wird eingeführt, indem man die Teilchendichte durch die Teilchenzahl und das Volumen ausgedrückt:	
$n = \frac{N}{V}$	Teilchendichte
$p = \frac{N}{V} \cdot k \cdot T$	Allgemeine Gasgleichung: Druck p , Teilchenzahl N , Volumen V und Temperatur T

Tabelle 8 Herleitung der allgemeinen Gasgleichung aus der Grundgleichung der kinetischen Gastheorie

Die Formulierung der allgemeinen Gasgleichung hängt von der Einheit der Stoffmenge ab. Wird sie Vielfachen von $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen angegeben, als Zahl der mol, dann lautet sie:

Formel	Einheit	Anmerkung
$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$	J	Allgemeine Gasgleichung
p	Pa	Druck
V	m ³	Volumen
T	K	Temperatur
ν	mol	Zahl der Teilchen in mol, 1 mol enthält $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen
$R = N_A \cdot k = 8,315$	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	Allgemeine Gaskonstante

Tabelle 9 Die allgemeine Gasgleichung, formuliert in mol

In einer graphischen Interpretation spannt die allgemeine Gasgleichung im p, V, T Raum eine Ebene auf, die bei Arbeiten mit idealem Gas nicht verlassen werden kann. Die Änderung eines Zustandes entspricht einem Weg auf dieser Ebene. Besonders interessiert die Frage, welche Wege mit Energieaufwand, Energiegewinn oder ohne Energieänderung zurückgelegt werden können. Der Zusammenhang zwischen der Energie und der Änderung eines thermodynamischen Systems ist im 1. Hauptsatz der Wärmelehre formuliert.

In der allgemeinen Gasgleichungen sind die Gesetze von Boyle (1627-1691) und Mariotte (1620-1684) für Gase bei gleicher Temperatur sowie die von Gay-Lussac (1778-1850) für Gase gleichen Drucks bzw. gleichen Volumens enthalten:

Formel	Anmerkung
$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$	Gesetze von Gay-Lussac
$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$	
$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$	

Tabelle 10 Gesetze von Boyle und Mariotte und Gay-Lussac

5.2 Die Hauptsätze der Wärmelehre, Zustandsänderungen

Der erste Hauptsatz der Wärmelehre beschreibt die Änderungen des Zustands eines Gases bei Energiezufuhr, der zweite Hauptsatz gibt ein Kriterium für Änderungen des Zustands, die ohne Energiezufuhr nicht rückgängig zu machen sind.

5.2.1 Die Wärmemenge

Erhöht sich in einem Gas die Temperatur, dann erhöht sich die kinetische Energie der Teilchen. Es gibt zwei Arten der Energiezufuhr: Alle Teilchen können „geordnet“, d. h. *nur in bestimmte Richtungen* beschleunigt werden. Auf diese Art wird dem System bei mechanischer Arbeit W Energie zugeführt, etwa bei der Bewegung eines Kolbens, der die Teilchen vor sich herschiebt. Die kinetische Energie erhöht sich aber auch, wenn die Teilchen in *alle möglichen Richtungen* beschleunigt werden, etwa nach dem Kontakt mit einem heißen Gegenstand. Diese Form der Energiezufuhr nennt man Zufuhr einer *Wärmemenge* Q .

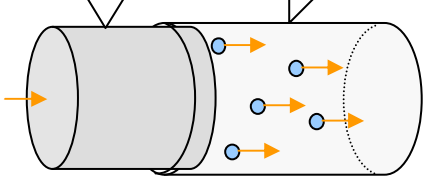
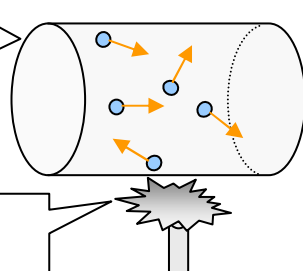
<p>Stempel, bewegt um ΔV, $\Delta W = p \cdot \Delta V$</p> <p>Druck p, Temperatur T</p> 	<p>Mechanische Arbeit erhöht die Geschwindigkeit der Gasteilchen. Die zusätzliche Geschwindigkeit in Richtung der Bewegung des Stempels ist symbolisch durch orange Pfeile dargestellt.</p> <p>Wegen $\frac{m_a}{2} \cdot v^2 = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$ erhöht sich durch die Temperatur, die Energie bleibt erhalten, deshalb folgt:</p> $dW = p \cdot \Delta V = \frac{3}{2} \cdot k \cdot \Delta T$
<p>Druck p, Temperatur T</p> <p>Wärmezufuhr ΔQ</p> 	<p>Wärmezufuhr durch Kontakt der Teilchen mit der heißen Wand erhöht auch die Geschwindigkeit der Teilchen, aber in alle Richtungen.</p> $\Delta T \sim \Delta Q$

Tabelle 11 Geordnete und ungeordnete Energiezufuhr für ein ideales Gas

5.2.2 Innere Energie, Freiheitsgrade, Gleichverteilung

In einem idealen Gas erhöht die mechanische Energiezufuhr oder die Zufuhr von Wärme die kinetische Energie der Teilchen: Man nennt sie die *innere Energie* U des Systems. Die innere Energie des Systems ist die Summe der Energien, die auf die einzelnen *Freiheitsgrade* entfallen. Als Freiheitsgrade bezeichnet man voneinander unabhängige Bewegungszustände, deren Auslenkungsvektoren mathematisch zueinander „orthogonal“ sind. In einem idealen Gas gibt es 3 Freiheitsgrade, die Bewegungen in Richtung der drei Raumkoordinaten.

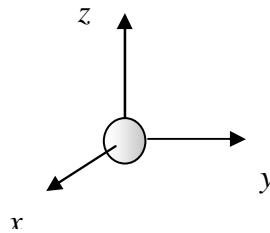


Abbildung Die Komponenten der Bewegung in Richtung der Koordinaten des Raumes sind voneinander unabhängig. Jede Raumrichtung repräsentiert einen Freiheitsgrad.

Allgemein ist die Anzahl f der Freiheitsgrade das Dreifache der Zahl der durch Wechselwirkungen verbundenen Teilchen:

$f = 3 \cdot N$	Anzahl der Freiheitsgrade bei N Teilchen
$W_{\text{Freiheitsgrad}} = \frac{1}{2} k \cdot T$	Im jedem Molekül ist jeder Freiheitsgrad im thermischen Gleichgewicht mit der Energie W angeregt. Das ist die Aussage des <i>Gleichverteilungssatzes</i> .

In Molekülen und Festkörpern trägt jede Eigenschwingungen einen zusätzlichen Freiheitsgrad bei (http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten/V4_2Wellen.DOC - Freiheitsgrade). Deshalb ist die Änderung der inneren Energie in Materialien unterschiedlichen atomaren Aufbaus mit unterschiedlichen mikroskopischen Größen verbunden. Besonders einfach und klar ist auch hier das ideale Gas.

	Anzahl der Freiheitsgrade	Die Änderung der inneren Energie betrifft:
Ideales Gas:	3	Translationsenergie, die Temperatur ist proportional zur inneren Energie
Reales Gas	≥ 3	Translations- und Rotationsenergie der Teilchen, bei mehratomigen Molekülen Energie der Eigenschwingungen der Moleküle
Festkörper	≥ 3	Energie der Eigenschwingungen des Kristallgitters, Energie zum Umbau des Teilchenverbandes, Phasenumwandlungen, Schmelzen
Flüssigkeiten	≥ 3	Energie zum Umbau des Teilchenverbandes, Phasenumwandlung: Sieden
Allgemein		Arbeit gegen elektromagnetische Kräfte

Tabelle 12 Zusammenhang zwischen innerer Energie und mikroskopischen Eigenschaften in unterschiedlichen Materialien

5.2.3 Die Wärmekapazität

Wird den Teilchen eines Körpers durch Zufuhr von Wärme Energie zugeführt, dann erhöht sich die Temperatur proportional zur zugeführten Wärme:

Formel	Einheit	Anmerkung
$\Delta Q = C \cdot \Delta T = c \cdot m \cdot \Delta T$	J	Wärmemenge
$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$	$\frac{\text{J}}{\text{K}}$	Wärmekapazität
$c = \frac{C}{m} = \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot m}$	$\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$	Spezifische Wärmekapazität, spezifische Wärme
ΔT	K	Temperaturänderung
m	g	Masse des Körpers

Tabelle 13 Wärmemenge, Wärmekapazität und spezifische Wärme

Bei Gasen kann die Wärmezufuhr entweder bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen erfolgen. Bei konstantem Druck wird zusätzlich die Arbeit für die Volumenänderung aufgebracht. Man unterscheidet deshalb:

c_p	Spezifische Wärme bei konstantem Druck
c_v	Spezifische Wärme bei konstantem Volumen
$\kappa = \frac{c_p}{c_v}$	Quotient der spezifischen Wärmen, „Abiabatexponent“ ($1,2 < \kappa < 1,7$)

Tabelle 14 Spezifische Wärmen bei Gasen und der Abiabatexponent

5.2.4 Der 1. Hauptsatz der Wärmelehre

Der erste Hauptsatz der Wärmelehre sagt aus, daß bei einem Körper die Zufuhr von mechanischer Energie oder einer Wärmemenge seine innere Energie erhöht.

Beim idealen Gas ist die Temperatur proportional zur inneren Energie, weil die Translationsbewegungen seine einzigen Freiheitsgrade sind. Die ganze innere Energie steckt hier in der kinetischen Energie der Teilchen, deshalb sind Änderungen der inneren Energie als Temperaturänderungen messbar. Im Gegensatz dazu wird z. B. im Festkörper beim Schmelzen die durch Wärme zugeführte Energie für das Lösen von Bindungen benötigt, in diesem Fall ändert sich die innere Energie auch ohne Temperaturerhöhung.

Formel	Anmerkung
$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$	Erster Hauptsatz der Wärmelehre
ΔU	Änderung der inneren Energie.
ΔQ	Wärmemenge
$\Delta W = -p \cdot \Delta V$	Mechanische Arbeit bei Änderung des Volumens gegen den Druck p

Tabelle 15 Erster Hauptsatz der Wärmelehre

5.2.5 Zustandsänderungen idealer Gase

Auf den Wegen zwischen unterschiedlichen Zuständen (p, V, T) eines idealen Gases sind stets der erste Hauptsatz der Wärmelehre und die allgemeine Gasgleichung erfüllt. Zur Einteilung der Zustandsänderungen wird jeweils eine Größe festgehalten und der dabei resultierende Weg auf der (p, V, T) Ebene gesucht. Wichtig ist, daß die Änderung der inneren Energie im idealen Gas immer mit einer Temperaturänderung verbunden ist. In der folgenden Tabelle sind die vier unterschiedlichen Arten von Zustandsänderungen zusammengefaßt. Die Spalten zeigen die durch die allgemeine Gasgleichung und den 1. Hauptsatz der Wärmelehre gestellten Bedingungen für ein mol eines idealen Gases:

Allg. Gasgleichung	1. Hauptsatz	Anmerkung:
$p \cdot V = R \cdot T$	$\Delta U = \Delta Q - p \cdot \Delta V$	Beide Gleichungen müssen immer erfüllt sein
Isochor, konstantes Volumen $\Delta V = 0$		
	$\Delta U = \Delta Q$	Die zugeführte Wärme leistet keine Arbeit, sie erhöht nur die innere Energie und damit die Temperatur:
	$\Delta Q = C_v \cdot \Delta T$	
Isobar, konstanter Druck $\Delta p = 0$		
	$\Delta U = \Delta Q - p_0 \cdot \Delta V$	Die zugeführte Wärme erhöht die innere Energie und das Volumen, leistet Arbeit:
	$\Delta Q = C_p \cdot \Delta T$	
$p \cdot V = R \cdot T$		Aus der allg. Gasgleichung folgt die mit der Temperaturerhöhung verbundene Volumenvergrößerung
$p \cdot (V + \Delta V) = R \cdot (T + \Delta T)$		
$p \cdot \Delta V = R \cdot \Delta T$		

Tabelle 16 Isochore und isobare Zustandsänderung für 1 mol eines idealen Gases, C_v, C_p sind die auf 1 mol bezogenen spezifischen Wärmen.

Vergleicht man die isochore und die isobare Wärmezufuhr, dann erkennt man, daß unterschiedliche Wärmemengen zur gleichen Temperaturerhöhung, d.h. gleichen inneren Energie bei unterschiedlichen Volumina führen. Die Differenz zwischen den Wärmemengen dient zur Ausdehnung des Gases, leistet also mechanische Arbeit gegen den jeweiligen Druck. Daraus ergibt sich eine Beziehung zwischen C_p und C_v :

Formel	Anmerkung
$(C_p - C_v) \cdot \Delta T = p \cdot \Delta V$	Die Differenz der Wärmemengen zur Erhöhung der Temperatur um ΔT steckt in der Volumenarbeit
$p \cdot \Delta V = R \cdot \Delta T$	Resultat aus der idealen Gasgleichung, damit gilt:
$(C_p - C_v) \cdot \Delta T = R \cdot \Delta T$	
$C_p - C_v = R$	

Tabelle 17 Die Differenz zwischen den Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen ist die allgemeine Gaskonstante

Allg. Gasgleichung	1. Hauptsatz	Anmerkung:
$p \cdot V = R \cdot T$	$\Delta U = \Delta Q - p \cdot \Delta V$	Beide Gleichungen müssen immer erfüllt sein
Isotherm, konstante Temperatur, konstante innere Energie, $\Delta T = 0, \Delta U = 0$:		
	$\Delta Q = p \cdot \Delta V$	Die zugeführte Wärme leistet nur Arbeit
Adiabatisch, ohne Wärmezufuhr, $\Delta Q = 0$:		
	$\Delta U = -p \cdot \Delta V$	Die zugeführte Arbeit ändert die innere Energie
	$\Delta U = C_v \cdot \Delta T$	Im idealen Gas ist die Änderung der inneren Energie gleich der Änderung der Translationsenergie, sie ist proportional zur Temperaturerhöhung. Deshalb gilt:
$p = \frac{R \cdot T}{V}$	$C_v \cdot \Delta T = -p \cdot \Delta V$	p wird durch V, T aus der allgemeinen Gasgleichung ersetzt:
	$C_v \cdot \frac{\Delta T}{T} = -\frac{R}{V} \cdot \Delta V$	
	$\int_{T_0}^T \frac{1}{T} dT = -\frac{R}{C_v} \int_{V_0}^V \frac{1}{V} dV$	
	$\ln \frac{T}{T_0} = -\frac{R}{C_v} \ln \frac{V}{V_0}$	Integration über die Temperaturen und die Volumina ergibt die „Poisson“ oder „Adiabatengleichung“
	$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{R}{C_v}}$	
	$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \kappa - 1 \approx 0,4$	Schreibweise mit dem Adiabatenexponenten $\kappa = C_p / C_v$
	$T = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\kappa-1} \cdot T_0$	Temperatur T , wenn von T_0, V_0 aus adiabatisch V erreicht wird.

Tabelle 18 Isotherme und adiabatische Zustandsänderungen für 1 mol eines idealen Gases, C_v, C_p sind die auf 1 mol bezogenen spezifischen Wärmen.

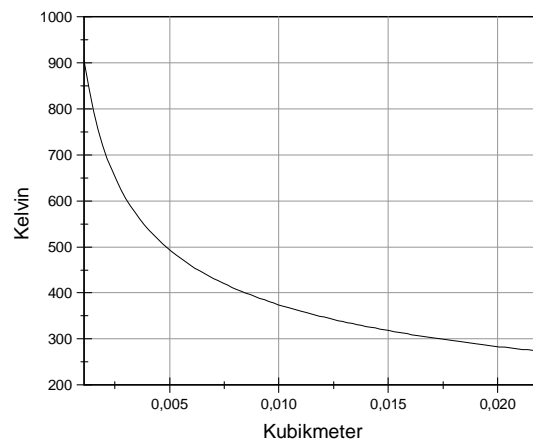


Abbildung 1 Adiabatische Kompression eines Mols von 22,4 Litern auf 1,1 Liter

Versuch 5 Adiabatische Kompression / Expansion eines Luftvolumens. Ein Thermoelement mißt die Temperaturerhöhung/Erniedrigung.

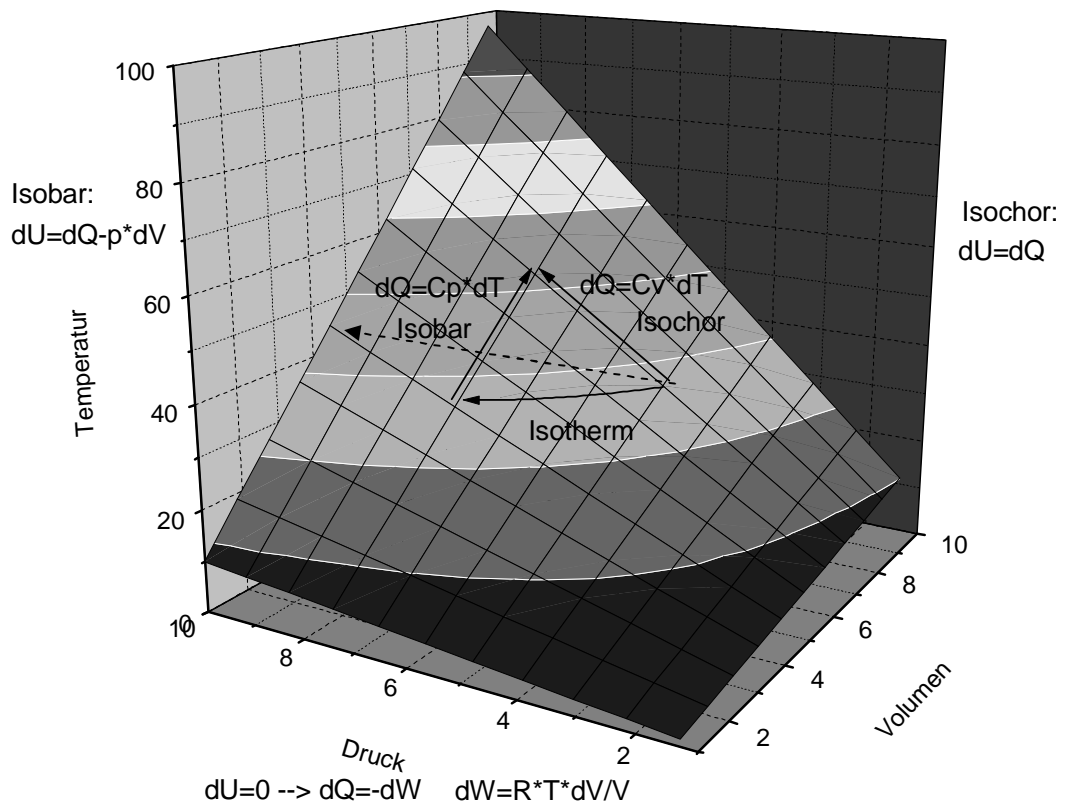


Abbildung 2 Isochorer-, isobarer- und isothermer und adiabatischer Weg auf der p, V, T Ebene des idealen Gases, der adiabatische Weg ist strichliert eingezeichnet.

Man entnimmt dem Diagramm, daß man in dem mit Pfeilen eingezeichneten Dreieck von der Ecke rechts unten die Spitze ohne mechanischen Arbeitsaufwand auf der Isochore erreichen kann. Man kann aber auch zunächst auf der Isothermen mechanische Kompressionsarbeit leisten, die dabei anfallende Wärme muss abgeführt werden. Bei anschließender isobarer Erwärmung, unter Leistung mechanischer Arbeit zur Volumenvergrößerung, wird die Spitze erreicht.

5.2.6 Wärmekraftmaschinen

Wärmekraftmaschinen sind zyklisch laufende Maschinen, in denen Wärmeenergie in mechanische Arbeit umgewandelt wird. Bei jedem Zyklus wird ein Kreisprozess durchlaufen. An einer idealisierten Wärmekraftmaschine mit einem idealen Gas als Arbeitsmittel läßt sich der Kreisprozess in 4 einzelne Wegstücke zerlegen, die jeweils eindeutig einer der oben genannten Zustandsänderungen entsprechen. Die Schwungscheibe dient als Speicher für die mechanische Arbeit. Sie nimmt vom Gas mechanische Energie auf, wenn sich der Kolben abwärts bewegt und gibt mechanische Energie an das Gas ab, bewegt sich der Kolben aufwärts.

5.2.6.1 Der Carnotsche Kreisprozess

Die Maschine nach Carnot ist ein Arbeit leistender Zweitaktmotor, bei dem sich ein Kolben in einem mit idealem Gas gefüllten Zylinder bewegt. Der Zylinder wird im Laufe eines Zyklus abwechselnd von außen geheizt, thermisch isoliert, von außen gekühlt, thermisch isoliert und dann wieder geheizt.

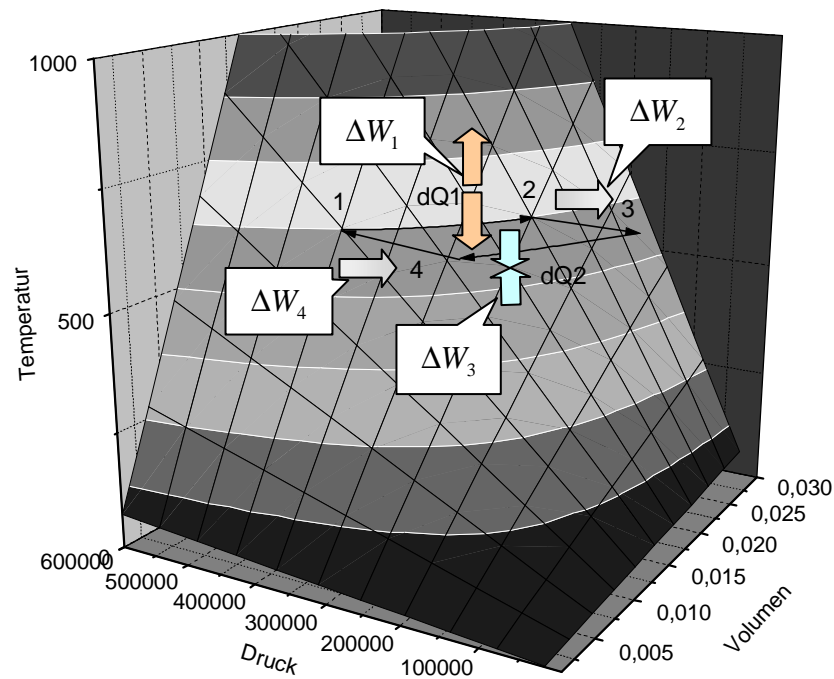


Abbildung 3 Schema der Wege und Energieflüsse auf der p, V, T Fläche im Carnotschen Kreisprozess

Weg	Energiefluß	Zustandsänderung		Arbeit
1-2	Wärmezufuhr, der Kolben treibt das Schwungrad an	Expansion	Isotherm	$\Delta W_1 = -\Delta Q_1 = -\int_1^2 p dV =$ $= -R \cdot T_1 \cdot \int_1^2 \frac{dV}{V} = -R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$
2-3	Innere Energie nimmt ab, der Kolben treibt das Schwungrad an		Adiabatisch	$\Delta W_2 = \Delta U_2 = C_v \cdot (T_2 - T_1)$
3-4	Wärmeabtransport, das Schwungrad treibt den Kolben hoch	Kompression	Isotherm	$\Delta W_3 = -\Delta Q_2 = -\int_3^4 p dV =$ $= -R \cdot T_2 \cdot \int_3^4 \frac{dV}{V} = -R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}$
4-1	Innere Energie nimmt zu, das Schwungrad treibt den Kolben hoch		Adiabatisch	$\Delta W_4 = \Delta U_4 = C_v \cdot (T_1 - T_2) = -\Delta W_2$

Tabelle 19 Zustandsänderungen im Carnot-Kreisprozess. Gasfüllung: 1 mol eines idealen Gases

Für die Vorzeichen von Arbeit und Wärmemenge gilt:

	Arbeit ΔW	Wärmemenge ΔQ
Positiv	Die Arbeit wird von außen am Gas geleistet, z. B. ein Gewicht komprimiert über einen Kolben das Gas	Die Wärme wird von außen dem Gas zugeführt
Negativ	Die Arbeit wird vom Gas nach außen geleistet, z. B. die Expansion hebt über einen Kolben ein Gewicht an	Die Wärme wird vom Gas nach außen abgegeben

Tabelle 20 Konvention zu den Vorzeichen von Arbeit und Wärmemenge

Die Idealisierung im Carnot-Prozess liegt vor allem darin, daß die Isothermen, mit gutem Wärmeübertrag zur Heizung bzw. Kühlung, an den Ecken 2 und 4 des folgenden Diagramms unmittelbar in Adiabaten münden, die „schlagartig“ einen voll gegen Wärmeübertrag isolierten Zylinder erfordern. Das ist technisch nur annähernd realisierbar.

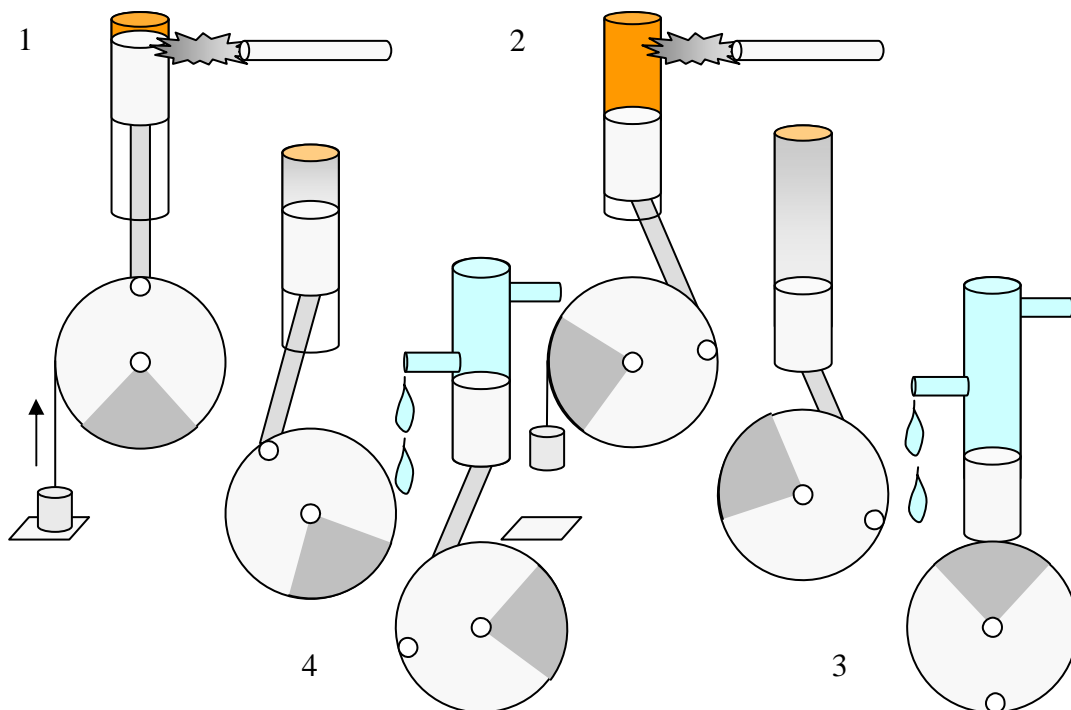


Abbildung 4 Schematischer Ablauf des Carnotschen Kreisprozesses. Auf der Isothermen von 1-2 wird geheizt und nach außen Arbeit geleistet, von 1-3 treibt der sich abwärts bewegende Kolben das „Schwungrad“ an, auf der Isothermen 3-4 wird gekühlt, von 3-1 treibt das Schwungrad den Kolben hoch.

Das „Schwungrad“ sollte man sich als Rad mit einem Gewicht vorstellen, das bei abwärts laufendem Kolben von 1 nach 3 gegen die Schwerkraft angehoben wird und dessen Lageenergie genügt, um den Kolben gegen den Kompressionswiderstand von 3 nach 1 aufwärts zu treiben. Im Arbeitstakt 1-2 wird zusätzlich Arbeit „nach außen“ abgegeben, z. B. kann ein Gewicht angehoben werden.

5.2.6.2 Die Stirling Maschine

Dieser Motor ist auch ein Zweitakt Motor, der aber mit zwei Kolben arbeitet: Der erste ist der Arbeitskolben, der wie bei der Carnot Maschine mit dem „Schwungrad“ verbunden ist. Bei Expansion des Gases läuft er abwärts und überträgt mechanische Energie vom Gas auf das Schwungrad. Zur Kompression des Gases läuft er aufwärts und gibt Energie vom Schwungrad an das Gas zurück. Der zweite Kolben heißt „Verdrängerkolben“ und dient nur zur Verschiebung des Gases von einem Ort im Zylinder zu einem Ort mit anderer Temperatur, ohne Änderung des Volumens, also isochor. Erfolgt die Bewegung des Gases genügend langsam, dann gibt es keine Reibungsverluste und die Bewegung des Verdrängerkolbens erfolgt ohne Energieaufwand.

In der Stirling Maschine wird, im Gegensatz zur Carnot Maschine, der Zylinderkopf immer geheizt, der Zylinderboden immer gekühlt. Deshalb ist der Stirling Motor technisch realisierbar, wenn auch die Ansteuerung des Verdrängerkolbens kompliziert ist. Im Idealfall, wie im Schema der folgenden Abbildung, bewegt sich der Verdrängerkolben nur dann relativ zum Arbeitskolben, wenn der Letztere im unteren oder oberen Totpunkt angekommen ist.

Versuch 6 Die Stirling Maschine 1.) Bei Heizung des Zylinderkopfs und Kühlung des Zylinderbodens läuft die Maschine als Motor. 2.) Bei Antrieb von außen erwärmt sich der Kopf und der Boden kühlt sich ab: Die Stirling Maschine arbeitet als Wärmepumpe.

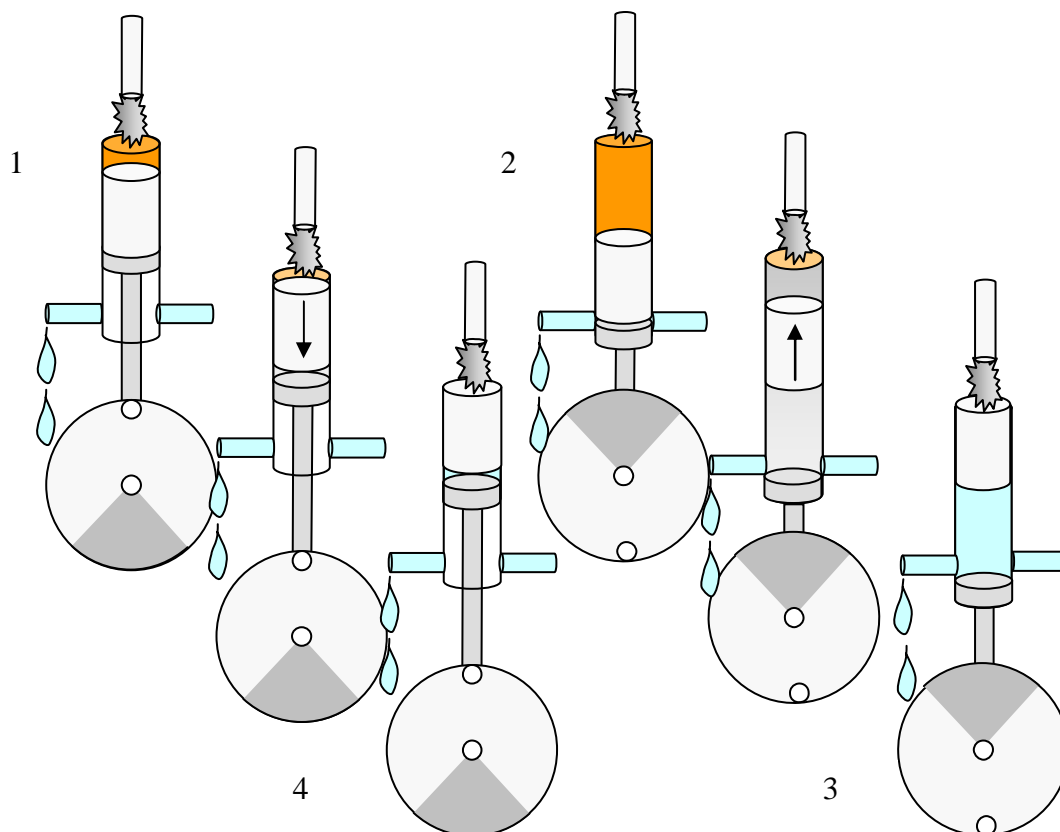


Abbildung 5 Schema des Stirling-Motors. Der für das Gas durchlässige Verdrängerkolben ist hellgrau gezeichnet, seine Ansteuerung ist nicht gezeigt. Zwischen 1 und 2 expandiert das heiße Gas isotherm und treibt das „Schwungrad“ an, zwischen 2 und 3 wird es isochor vom heißen in den kalten Teil des Zylinders verdrängt, von 3 nach 4 wird das Gas mit Energie aus

dem Schwungrad isotherm komprimiert, zwischen 4 und 1 wird das komprimierte Gas isochor vom kalten in den heißen Teil des Zylinders verdrängt.

5.2.6.3 Der Wirkungsgrad der Carnot Maschine, reduzierte Wärmemenge

Der Wirkungsgrad η einer Wärmekraftmaschine ist definiert als negativer Quotient aus abgegebener Arbeit und zugeführter Wärme ΔQ :

Formel	Anmerkung
$\eta = -\frac{\Delta W}{\Delta Q}$	Definition des Wirkungsgrads einer zyklisch arbeitenden Maschine. Das negative Vorzeichen macht η positiv, denn die abgegebene Arbeit ΔW ist negativ, die zugeführte Wärme ΔQ positiv
$\eta = -\frac{\Delta W}{\Delta Q} = -\frac{\Delta W_1 + \Delta W_2 + \Delta W_3 + \Delta W_4}{-\Delta Q_1}$	Wirkungsgrad für den Carnot-Prozess, es gilt $\Delta W_2 = -\Delta W_4$, $\Delta W_1 = -\Delta Q_1$, $\Delta W_3 = -Q_2$ Die Wärmeüberträge werden, nach der Tabelle oben, durch die Volumina und die Temperatur ausgedrückt
$\eta = -\frac{\Delta W_1 + \Delta W_3}{\Delta W_1} = -\frac{-\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{-\Delta Q_1}$	
$\eta = -\frac{-T_1 \cdot \ln V_2/V_1 - T_2 \cdot \ln V_4/V_3}{-T_1 \cdot \ln V_2/V_1}$	
$T_1 \cdot V_2^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_3^{\kappa-1}$	Die Punkte 2, 3 und 4, 1 sind durch Adiabaten verknüpft, deshalb gilt die Poissongleichung
$T_1 \cdot V_1^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_4^{\kappa-1}$	
$V_2/V_1 = V_3/V_4$	Folgt nach Division beider Gleichungen
$\eta = \frac{-\Delta W}{\Delta Q} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$	Wirkungsgrad der Carnot Maschine. Daraus folgt weiter:
$1 + \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 + \frac{T_2}{T_1}$	$\frac{\Delta Q_1}{T_1}$ und $\frac{\Delta Q_2}{T_2}$ heißen „reduzierte Wärmemengen“. Im Carnot Zyklus und allen reversiblen Prozessen ist die Summe der reduzierten Wärmemengen Null.
$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$	

Tabelle 21 Wirkungsgrad der Carnot-Maschine

Die Carnot-Maschine zeigt den höchsten Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine.

5.2.6.4 Reversible und irreversible Prozesse

Ein reversibler Prozeß ermöglicht die Rückkehr zum Ausgangszustand ohne bleibende Veränderung. Man kann sich das an einer Carnot Maschine veranschaulichen, mit der ein Gewicht angehoben wird. Dabei wird dem Wärmereservoir mit höherer Temperatur T_1 Wärme ΔQ_1 entnommen, die teilweise in mechanische Arbeit ΔW umgewandelt wird und deren Rest $\Delta Q_2 = -\Delta W - \Delta Q_1$ zum Wärmereservoir auf tieferer Temperatur T_2 fließt. Wenn das Gewicht oben angekommen ist, dann ist das obere Reservoir etwas kälter, das untere etwas wärmer geworden. Läßt man nun das Gewicht abwärts laufen, dann treibt dieses die Carnot Maschine als Wärmepumpe, indem Wärme vom unteren ins obere Reservoir gepumpt wird. Ist das Gewicht unten angekommen, dann liegt das Gewicht in seiner Ausgangslage und die Re-

servoires haben ihre Ausgangstemperaturen erreicht, es gibt auch keine Änderung der Umgebung. Der Lauf der Carnot Maschine als Motor oder Wärmepumpe ist also reversibel.

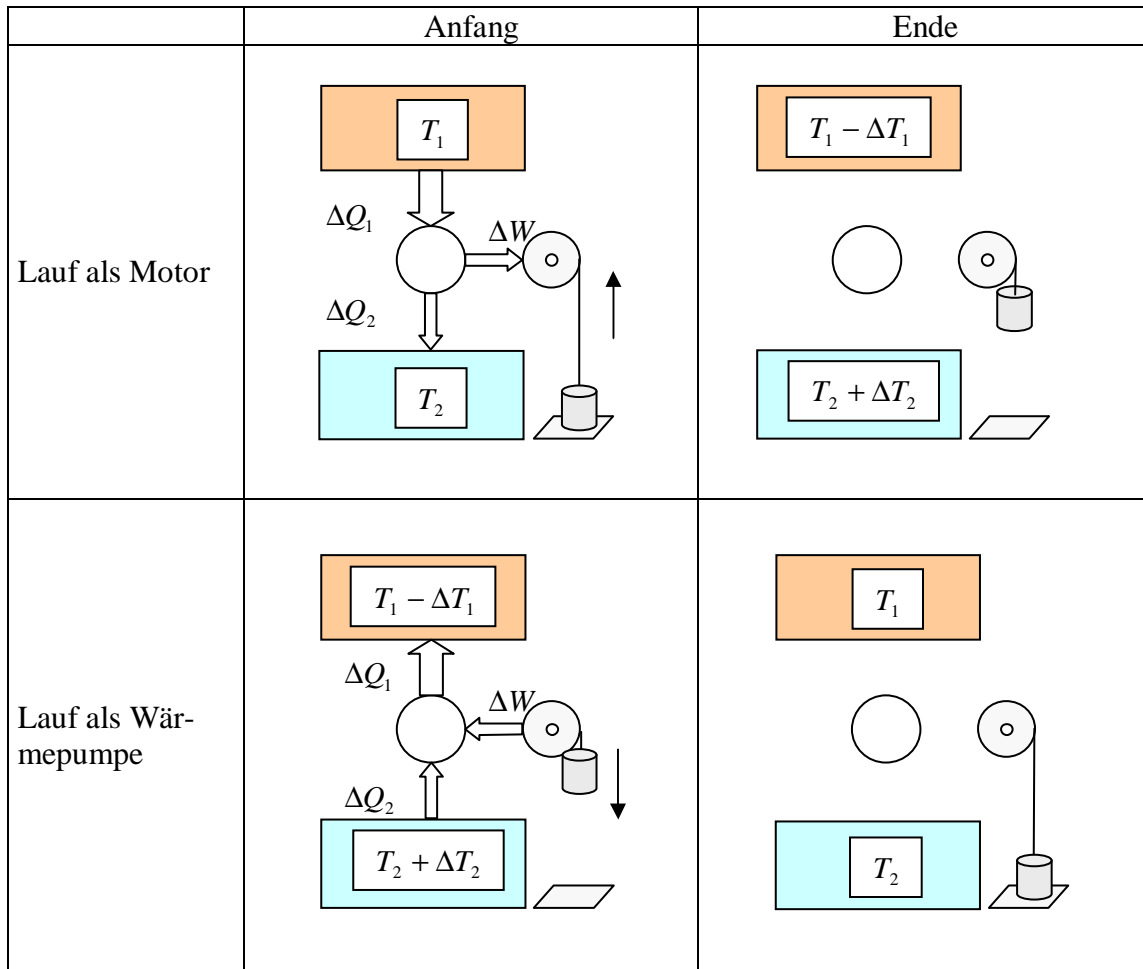


Tabelle 22 Oben: Der Wärmeunterschied zwischen den Reservoirs treibt die Carnot Maschine an: Sie zieht das Gewicht hoch, dabei wird das obere Reservoir kühler, das untere wärmer. Unten: Umkehrung des Prozesses: Das ablaufende Gewicht treibt die Carnot Maschine an, sie pumpt die Wärme vom unteren in das obere Reservoir.

Ersetzt man die Carnot Maschine durch eine reale Maschine, dann ist der Ablauf irreversibel, bei Umkehrung wird der Ausgangszustand nicht mehr erreicht: Das obere Reservoir wird z.B. nicht so warm wie es war, das untere nicht mehr so kalt.

Voraussetzung für den reversiblen Ablauf ist, daß in jedem Augenblick ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Gemeint ist damit, daß z. B. die Druckkraft auf den Kolben von Seiten der Pleuelstange nicht größer als der Gegendruck des Gases ist, weil sonst der Kolben beschleunigt würde und die mechanische Energiezufuhr von außen größer als die vom Gas aufgenommene Arbeit $p \cdot dV$ wäre. Die Carnot Maschine würde sich also nur sehr langsam bewegen. Ihre Laufrichtung könnte jederzeit umgekehrt werden.