



# Thermodynamik und statistische Physik

Daniel V. Schroeder



Pearson





Er ist gelegentlich praktischer als die vertrautere Formel, die auf  $U$  basiert. Leiten Sie dann eine ähnliche Formel für  $C_p$  her, indem Sie zuerst  $dH$  durch  $dS$  und  $dP$  ausdrücken.

**Aufgabe 3.34** Polymere, wie zum Beispiel Gummi, bestehen aus sehr langen Molekülen, die normalerweise in einer Konfiguration mit viel Entropie verflochten sind. Betrachten Sie als ein sehr einfaches Modell eines Gummibands eine Kette aus  $N$  Gliedern, jedes von der Länge  $\ell$  (siehe Abbildung 3.17). Stellen Sie sich vor, dass jedes Glied nur zwei mögliche Zustände hat, die entweder nach links oder nach rechts zeigen. Die Gesamtlänge  $L$  des Gummibands ist die Nettostrecke vom Anfang des ersten Gliedes bis zum Ende des letzten.

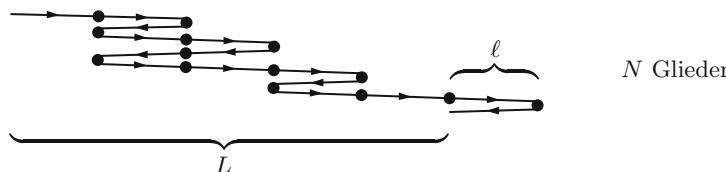


Abbildung 3.17: Ein einfaches Modell eines Gummibands als einer Kette, in der jedes Glied nur nach links oder rechts zeigen kann.

- Bestimmen Sie einen Ausdruck für die Entropie dieses Systems, ausgedrückt durch  $N$  und  $N_R$ , die Anzahl der Glieder, die nach rechts zeigen.
- Stellen Sie einen Ausdruck für  $L$  ausgedrückt durch  $N$  und  $N_R$  auf.
- In einem solchen eindimensionalen System ist die Länge  $L$  analog zum Volumen  $V$  eines dreidimensionalen Systems. In ähnlicher Weise wird der Druck  $P$  durch die Spannkraft  $F$  ersetzt. Nehmen Sie  $F$  positiv an, wenn das Gummiband nach innen zieht, und stellen Sie (mitsamt Erklärung) die thermodynamische Identität für dieses System auf.
- Mittels der thermodynamischen Identität können Sie nun die Spannkraft  $F$  als partielle Ableitung der Entropie darstellen. Drücken Sie ausgehend von diesem Ausdruck die Spannkraft als Funktion von  $L$ ,  $T$ ,  $N$  und  $\ell$  aus.
- Zeigen Sie, dass die Spannkraft für  $L \ll N\ell$  direkt proportional zu  $L$  ist (Hooke'sches Gesetz).
- Diskutieren Sie die Abhängigkeit der Spannkraft von der Temperatur. Will sich das Gummiband ausdehnen oder zusammenziehen, wenn Sie seine Temperatur erhöhen? Macht dieses Verhalten Sinn?
- Angenommen, Sie halten ein Gummiband ohne Spannung in beiden Händen und dehnen es ganz plötzlich. Würden Sie erwarten, dass seine Temperatur zunimmt oder abnimmt? Überprüfen Sie Ihre Vorhersage mithilfe eines echten Gummibands (am besten ein ziemlich schweres Band, das man stark dehnen kann). Verwenden Sie dazu Ihre Lippen oder Ihre Stirn als Thermometer. (Hinweis: Die Entropie, die Sie in Teil (a) ausgerechnet haben, ist nicht die Gesamtentropie des Gummibands. Es gibt noch zusätzliche Entropie, die mit der Schwingungsenergie der Moleküle verbunden ist. Diese Entropie hängt von  $U$  ab, ist aber näherungsweise von  $L$  unabhängig.)

## 3.5 Diffusives Gleichgewicht und chemisches Potential

Wenn zwei Systeme im *thermischen* Gleichgewicht sind, sind ihre Temperaturen gleich. Sind sie im *mechanischen* Gleichgewicht, so sind ihre Drücke gleich. Welche Größe ist in beiden Systemen gleich, wenn sie im *diffusiven* Gleichgewicht sind?

Wir können das herausfinden, indem wir die gleiche Logik wie im vorhergehenden Abschnitt anwenden. Betrachten Sie zwei Systeme  $A$  und  $B$ , die sowohl Energie als auch Teilchen austauschen können, wie in Abbildung 3.18 dargestellt. (Die Volumina der Systeme könnten sich auch ändern, aber der Einfachheit halber halte ich sie fest.) Ich habe ein System zweier wechselwirkender Gase gezeichnet, es könnte aber genauso gut um ein Gas gehen, das mit einer Flüssigkeit oder einem Festkörper wechselwirkt, oder auch um zwei Festkörper, in denen Atome langsam herumwandern. Ich nehme aber an, dass beide Systeme aus der gleichen Art Teilchen bestehen, zum Beispiel aus  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen.

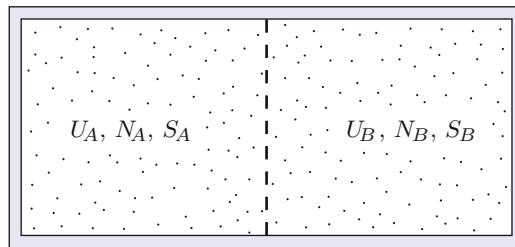


Abbildung 3.18: Zwei Systeme, die sowohl Energie als auch Teilchen austauschen können.

Unter der Annahme, dass die Gesamtenergie und Gesamtteilchenzahl festgehalten werden, ist die Gesamtentropie eine Funktion von  $U_A$  und  $N_A$ . Im Gleichgewicht ist die Gesamtentropie maximal und somit

$$\left( \frac{\partial S_{\text{gesamt}}}{\partial U_A} \right)_{N_A, V_A} = 0 \quad \text{und} \quad \left( \frac{\partial S_{\text{gesamt}}}{\partial N_A} \right)_{U_A, V_A} = 0. \quad (3.52)$$

(Dürfen sich die Volumina der Systeme ändern, dann gilt auch  $\partial S_{\text{gesamt}} / \partial V_A = 0$ .) Die erste Bedingung besagt wiederum, dass die zwei Systeme die gleiche Temperatur haben müssen. Die zweite Bedingung ist neu, aber völlig analog zu der Bedingung hinsichtlich des Volumens im letzten Abschnitt. Argumentieren wir wie dort, so kommen wir zum Schluss, dass

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} = \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \quad \text{im Gleichgewicht ,} \quad (3.53)$$

wobei die partiellen Ableitungen bei fester Energie und festem Volumen genommen werden. Wir können diese Gleichung mit einem Faktor  $T$ , der Temperatur, durchmultiplizieren, da die Systeme auch im thermischen Gleichgewicht sind. Es ist üblich, noch einen Faktor  $-1$  hinzuzufügen:

$$-T \frac{\partial S_A}{\partial N_A} = -T \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \quad \text{im Gleichgewicht .} \quad (3.54)$$

Die Größe  $-T(\partial S / \partial N)$  ist den meisten von uns weniger vertraut als Temperatur oder Druck, aber trotzdem extrem wichtig. Sie heißt **chemisches Potential** und wird mit  $\mu$



bezeichnet:

$$\mu \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}. \quad (3.55)$$

Das ist die Größe, die für beide Systeme die gleiche ist, wenn sie im diffusiven Gleichgewicht sind:

$$\mu_A = \mu_B \quad \text{im Gleichgewicht.} \quad (3.56)$$

Sind die zwei Systeme *nicht* im Gleichgewicht, dann wird das System mit dem größeren Wert für  $\partial S / \partial N$  dazu tendieren, Teilchen zu gewinnen, weil es auf diese Weise mehr Entropie gewinnen wird, als das andere System verliert. Allerdings muss dieses System wegen des Minuszeichens in Definition 3.55 den *kleineren* Wert für  $\mu$  haben. Unsere Schlussfolgerung: Teilchen tendieren dazu, vom System mit höherem  $\mu$  in das System mit niedrigerem  $\mu$  zu fließen (siehe Abbildung 3.19).

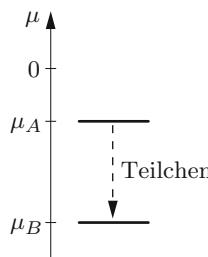


Abbildung 3.19: Teilchen tendieren dazu, zu niedrigeren Werten des chemischen Potentials zu fließen, auch wenn beide Werte negativ sind.

Es ist nicht schwer, die thermodynamische Identität auf Prozesse zu verallgemeinern, bei denen sich  $N$  ändert. Ändern wir  $U$  um  $dU$ ,  $V$  um  $dV$  und  $N$  um  $dN$ , dann beträgt nach der Logik des vorangegangenen Abschnitts die Gesamtänderung der Entropie

$$\begin{aligned} dS &= \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,U} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN \\ &= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Lösen wir wie vorher nach  $dU$  auf, so erhalten wir

$$dU = T dS - P dV + \mu dN. \quad (3.58)$$

Genauso wie der Ausdruck  $-P dV$  normalerweise mit mechanischer Arbeit assoziiert wird, wird der  $\mu dN$ -Term manchmal als „chemische Arbeit“ bezeichnet.

Diese verallgemeinerte thermodynamische Identität ist eine großartige Weise, sich die verschiedenen partiellen Ableitungen, die auf  $T$ ,  $P$  und  $\mu$  führen, zu merken und andere ähnliche Formeln zu erzeugen. Beachten Sie, dass sich in dieser Gleichung vier Größen ändern:  $U$ ,  $S$ ,  $V$  und  $N$ . Stellen Sie sich nun einfach einen Prozess vor, in dem davon zwei beliebige festgehalten werden. In einem Prozess bei festem  $U$  und  $V$  erhalten wir beispielsweise

$$0 = T dS + \mu dN, \quad \text{das heißt,} \quad \mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}. \quad (3.59)$$

Ähnlich bei festem  $S$  und  $V$ :

$$dU = \mu dN, \quad \text{das heißt,} \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (3.60)$$

Dieses letzte Ergebnis ist eine weitere nützliche Formel für das chemische Potential. Es besagt direkt, dass  $\mu$  die Einheit einer Energie hat; genauer gesagt, ist  $\mu$  der Betrag, um den sich die Energie eines Systems ändert, wenn Sie ein Teilchen hinzufügen und dabei Entropie und Volumen festhalten. Normalerweise müssen Sie etwas Energie *entfernen*, wenn Sie ein Teilchen hinzufügen und dabei die Entropie (oder Vielfachheit) festhalten wollen. Somit ist  $\mu$  negativ. Wenn Sie aber dem Teilchen eine potentielle Energie geben müssen (Gravitationsenergie, wenn das System auf einer Bergspitze lebt, oder chemische Energie, wenn es sich um einen festen Kristall handelt), damit es in das System hineingelangen kann, so trägt diese Energie auch zu  $\mu$  bei. In Kapitel 7 werden wir ein Beispiel kennenlernen, wo Sie einem Teilchen *kinetische* Energie geben müssen, nur damit es in das System hineinkommt.

Schauen wir uns jetzt ein paar Beispiele an. Betrachten Sie zunächst einen sehr kleinen Einstein-Festkörper aus drei Oszillatoren und mit drei Energieeinheiten. Die Vielfachheit ist 10, somit ist die Entropie  $k \ln 10$ . Stellen Sie sich nun vor, dass wir einen weiteren Oszillatator hinzufügen (stellen Sie sich jeden Oszillatator als ein „Teilchen“ vor). Lassen wir alle drei Energieeinheiten im System, erhöht sich die Vielfachheit auf 20 und die Entropie somit auf  $k \ln 20$ . Um die Entropie konstant zu halten, müssen wir eine Energieeinheit entfernen, wie in Abbildung 3.20 dargestellt. Somit lautet das chemische Potential dieses Systems

$$\mu = \left( \frac{\Delta U}{\Delta N} \right)_S = \frac{-\epsilon}{1} = -\epsilon, \quad (3.61)$$

wenn  $\epsilon$  die Größe einer Energieeinheit ist. (Weil die Hinzufügung eines Teilchens bei einem so kleinen System keine infinitesimale Änderung ist, sollte dieses Beispiel nicht ganz wörtlich genommen werden. Ganz genau genommen ist die Ableitung  $\partial U / \partial N$  nicht wohldefiniert. Nebenbei bemerkt würde das Hinzufügen eines Atoms in einem echten kristallinen Festkörper die Hinzufügung von drei (nicht nur einem) Oszillatoren bedingen. Wir müssten auch etwas negative potentielle Energie hinzufügen, um die chemischen Verbindungen um das hinzugefügte Atom herum zu erzeugen.)



**Abbildung 3.20:** Um diesem sehr kleinen Einstein-Festkörper einen Oszillatator (dargestellt durch eine kleine Box) bei konstanter Entropie (oder Vielfachheit) hinzuzufügen, müssen wir eine Energieeinheit (dargestellt durch einen Punkt) entfernen.

Als ein realistischeres Beispiel können wir  $\mu$  für ein monoatomares ideales Gas berechnen. An dieser Stelle brauchen wir die volle Sackur-Tetrode-Gleichung (2.49) für die Entropie:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \ln N^{5/2} + \frac{5}{2} \right]. \quad (3.62)$$

Ableiten nach  $N$  gibt

$$\begin{aligned}\mu &= -T \left\{ k \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \ln N^{5/2} + \frac{5}{2} \right] - Nk \cdot \frac{5}{2} \frac{1}{N} \right\} \\ &= -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right] \\ &= -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right].\end{aligned}\quad (3.63)$$

(In der letzten Zeile habe ich die Beziehung  $U = \frac{3}{2}NkT$  verwendet.) Bei Raumtemperatur und normalem Luftdruck beträgt das Volumen pro Molekül  $V/N$  gerade  $4,2 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$ , während die Größe  $(h^2/2\pi m k T)^{3/2}$  viel kleiner ist. Für Helium lautet diese Größe  $1,3 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3$ , somit ist das Argument des Logarithmus  $3,3 \cdot 10^5$  und der Logarithmus selbst 12,7. Das chemische Potential ist dann

$$\mu = -0,32 \text{ eV} \quad \text{für Helium bei } 300 \text{ K, } 10^5 \text{ N/m}^2. \quad (3.64)$$

Wird die Konzentration bei fester Temperatur erhöht, so wird  $\mu$  weniger negativ, was anzeigt, dass das Gas bereitwilliger ist, Teilchen an andere Systeme in der Nähe abzugeben. Ganz allgemein erhöht sich das chemische Potential immer, wenn die Teilchendichte in einem System zunimmt.

Im ganzen Abschnitt habe ich stillschweigend angenommen, dass jedes System genau eine Sorte von Teilchen beinhaltet. Stecken verschiedene Teilchensorten in einem System, so hat jede Sorte ihr eigenes chemisches Potential:

$$\mu_1 \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{U,V,N_2}, \quad \mu_2 \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_2} \right)_{U,V,N_1}, \quad (3.65)$$

und so fort für jede Sorte 1, 2, .... Die verallgemeinerte thermodynamische Identität lautet dann

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (3.66)$$

wobei die Summe über alle Sorten  $i = 1, 2, \dots$  läuft. Wenn zwei Systeme im diffusiven Gleichgewicht sind, müssen die chemischen Potentiale separat gleich sein:  $\mu_{1A} = \mu_{1B}$ ,  $\mu_{2A} = \mu_{2B}$  und so weiter; dabei sind  $A$  und  $B$  die beiden Systeme.

Das chemische Potential ist ein zentrales Konzept beim Studium des Gleichgewichts in chemischen Reaktionen und Phasenumwandlungen. Es spielt auch in der „Quantenstatistik“ eine zentrale Rolle, dem Studium exotischer dichter Gase und anderer verwandter Systeme. Wir werden es in den Kapiteln 5 und 7 häufig verwenden.

Ein weiterer Kommentar: Ich sollte erwähnen, dass Chemiker das chemische Potential üblicherweise aufs *Mol* bezogen definieren, nicht in Bezug auf einzelne Teilchen:

$$\mu_{\text{Chemie}} \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U,V}, \quad (3.67)$$

wobei  $n = N/N_A$  die Molanzahl der jeweiligen Teilchensorte ist. Das bedeutet, dass ihre chemischen Potentiale immer um einen Faktor  $N_A$ , der Avogadro-Zahl, größer sind. Um diesen Abschnitt in die Konventionen der Chemie zu übersetzen, ändern Sie jedes  $N$  zu einem  $n$ , außer in den Beispielen in den Gleichungen von 3.61 bis 3.64, wo jeder Ausdruck für  $\mu$  mit  $N_A$  multipliziert werden sollte.

**Aufgabe 3.35** Im Text habe ich gezeigt, dass im Falle eines Einstein-Festkörpers mit drei Oszillatoren und drei Energieeinheiten das chemische Potential  $\mu = -\epsilon$  ist. (Dabei ist  $\epsilon$  die Größe einer Energieeinheit; wir behandeln jeden Oszillatator als ein „Teilchen“.) Nehmen Sie nun stattdessen an, dass der Festkörper drei Oszillatoren und *vier* Energieeinheiten hat. Wie verhält sich das chemische Potential dann zu  $\epsilon$ ? (Versuchen Sie nicht, einen richtigen *Zahlenwert* für das chemische Potential zu erhalten; erklären Sie lediglich, ob es größer oder kleiner als  $\epsilon$  ist.)

**Aufgabe 3.36** Betrachten Sie einen Einstein-Festkörper, bei dem  $N$  und  $q$  beide sehr viel größer als 1 sind. Stellen Sie sich jeden Oszillatator als ein einzelnes „Teilchen“ vor.

(a) Zeigen Sie, dass

$$\mu = -kT \ln\left(\frac{N+q}{N}\right).$$

(b) Diskutieren Sie dieses Ergebnis in den Grenzfällen  $N \gg q$  und  $N \ll q$  und konzentrieren Sie sich dabei auf die Frage, um wie viel  $S$  zunimmt, wenn ein weiteres Teilchen, dass keine Energie hat, zum System hinzugefügt wird. Macht der Ausdruck intuitiv Sinn?

**Aufgabe 3.37** Betrachten Sie ein monoatomares ideales Gas, das auf einer Höhe  $z$  über dem Meeresspiegel lebt, sodass jedes Molekül zusätzlich zu seiner kinetischen Energie eine potentielle Energie  $mgz$  aufweist.

(a) Zeigen Sie, dass das chemische Potential den Wert annimmt, den es auf Meereshöhe hätte, plus einem zusätzlichen Term  $mgz$ :

$$\mu(z) = -kT \ln\left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] + mgz.$$

(Sie können dieses Ergebnis entweder aus der Definition  $\mu = -T(\partial S/\partial N)_{U,V}$  oder der Formel  $\mu = (\partial U/\partial N)_{S,V}$  herleiten.)

(b) Angenommen, Sie haben zweimal ein Heliumgas, das eine auf Meereshöhe, das andere auf Höhe  $z$ , jeweils mit der gleichen Temperatur und dem gleichen Volumen. Zeigen Sie unter der Annahme, dass sie im diffusiven Gleichgewicht sind, dass die Anzahl der Moleküle im oberen Gas gleich

$$N(z) = N(0)e^{-mgz/kT}$$

ist, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Aufgabe 1.16.

**Aufgabe 3.38** Angenommen, Sie haben ein *Gemisch* von Gasen (wie zum Beispiel Luft, die ein Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoff ist). Der **Molenbruch**  $x_i$  einer Sorte  $i$  ist als der Bruchteil aller Moleküle definiert, die zu dieser Sorte gehören:  $x_i = N_i/N_{\text{gesamt}}$ . Der **Partialdruck**  $P_i$  von Sorte  $i$  ist dann als der korrespondierende Bruchteil des Gesamtdrucks definiert:  $P_i = x_i P$ . Angenommen, die Gasmischung sei ideal: Begründen Sie, dass das chemische Potential  $\mu_i$  von Sorte  $i$  in diesem System dasselbe ist, als wenn die anderen Gase bei einem festen Partialdruck  $P_i$  nicht vorhanden wären.

## 3.6 Zusammenfassung und ein Ausblick

Dieses Kapitel beschließt unsere Behandlung der Grundprinzipien der Physik der Wärme. Das grundlegendste Prinzip ist der zweite Hauptsatz: Entropie nimmt zu. Dieser Hauptsatz bestimmt die Tendenz von Systemen, Energie, Volumen und Teilchen

Art der Wechselwirkung	Ausgetauschte Größe	Steuernde Größe	Ausdruck
thermisch	Energie	Temperatur	$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$
mechanisch	Volumen	Druck	$\frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}$
diffusiv	Teilchen	chemisches Potential	$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}$

**Tabelle 3.3:** Zusammenfassung der drei Arten von Wechselwirkungen, die in diesem Kapitel betrachtet werden, sowie der zugehörigen Variablen und partiellen Ableitungen.

auszutauschen. Daher sind die Ableitungen der Entropie nach diesen drei Größen von großem Interesse und relativ leicht zu messen. Tabelle 3.3 fasst die drei Arten von Wechselwirkungen und die zugehörigen Ableitungen der Entropie zusammen. Die drei Ausdrücke mit partiellen Ableitungen sind in der thermodynamischen Identität praktisch zusammengefasst:

$$dU = T dS - P dV + \mu dN. \quad (3.68)$$

Diese Konzepte und Prinzipien bilden die Grundlage dessen, was man **klassische Thermodynamik** nennt: die Untersuchung von Systemen, die aus einer großen Anzahl von Teilchen bestehen, aufbauend auf allgemeinen Gesetzen, die nicht vom detaillierten mikroskopischen Verhalten dieser Teilchen abhängen. Die Ausdrücke, die hier auftauchen, gelten für *jedes* große System, dessen Makrozustand durch die Variablen  $U$ ,  $V$  und  $N$  bestimmt wird; diese Formeln können unschwer auf andere große Systeme verallgemeinert werden.

Zusätzlich zu diesen sehr allgemeinen Konzepten haben wir auch mit drei *spezifischen* Modellsystemen gearbeitet: dem Paramagneten mit zwei Zuständen, dem Einstein-Festkörper und dem monoatomaren idealen Gas. Für jedes dieser Systeme haben wir die Gesetze der mikroskopischen Physik verwendet, um explizite Ausdrücke für die Vielfachheit und die Entropie zu finden, und daraus Wärmekapazitäten und eine Vielzahl anderer Messgrößen berechnet. Die Prozedur, mikroskopische Modelle zur Herleitung solcher Vorhersagen zu verwenden, nennt man **statistische Mechanik**.

Der Rest dieses Buchs lotet nun weitere Anwendungen der Physik der Wärme aus. Kapitel 4 und 5 wenden die allgemeinen Gesetze der klassischen Thermodynamik auf eine Vielzahl von in der Praxis relevanten Systemen in den Ingenieurwissenschaften, der Chemie und verwandten Disziplinen an. Kapitel 6, 7 und 8 kehren dann zur statistischen Mechanik zurück; wir führen raffiniertere mikroskopische Modelle und die zur Herleitung von Vorhersagen notwendigen mathematischen Werkzeuge ein.

**Aufgabe 3.39** In Aufgabe 2.32 haben Sie die Entropie eines idealen monoatomaren Gases berechnet, das in einem zweidimensionalen Universum lebt. Leiten Sie partiell nach  $U$ ,  $A$  und  $N$  ab, um die Temperatur, den Druck und das chemische Potential dieses Gases zu bestimmen. (In zwei Dimensionen ist der Druck als die Kraft pro Einheitslänge definiert.) Vereinfachen Sie Ihre Ergebnisse so weit wie möglich und erklären Sie, ob sie Sinn machen.

*Oft war ich bei Zusammenkünften von Menschen, die nach den Standards der traditionellen Kultur als hochgebildet gelten und mit großem Gusto ihrer Ungläubigkeit angesichts der Kulturolosigkeit der Naturwissenschaftler Ausdruck verliehen. Das eine oder andere Mal fühlte ich mich provoziert und fragte die Runde, wie viele von ihnen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik beschreiben könnten. Die Antwort war kalt und verneinend. Dabei hatte ich etwas gefragt, was in etwa das naturwissenschaftliche Äquivalent zu „Haben Sie ein Werk von Shakespeare gelesen?“ darstellt.*

—C. P. Snow, *The Two Cultures*  
(Cambridge University Press, Cambridge, 1959).  
Nachdruck mit freundlicher Erlaubnis von  
Cambridge University Press.



# Wärmekraftmaschinen und Kältemaschinen

4

ÜBERBLICK

4.1	Wärmekraftmaschinen .....	144
4.2	Kältemaschinen .....	149
4.3	Reale Wärmekraftmaschinen.....	153
4.4	Echte Kältemaschinen.....	160

## 4.1 Wärmekraftmaschinen

Eine **Wärmekraftmaschine** ist jedes Gerät, das Wärme absorbiert und teilweise in Arbeit umwandelt. Ein wichtiges Beispiel ist die Dampfturbine, die heutzutage in den meisten Kraftwerken zur Erzeugung von Elektrizität verwendet wird. Der vertraute Verbrennungsmotor im Auto absorbiert nicht wirklich Wärme, aber wir können so tun, als käme die Wärmeenergie von außen anstatt von innen, und ihn ebenso als Wärmekraftmaschine behandeln.

Leider kann nur ein *Teil* der Energie, die als Wärme absorbiert wird, durch eine Wärmekraftmaschine in Arbeit verwandelt werden. Der Grund dafür ist, dass die Wärme beim Zufließen Entropie mitbringt, die wir irgendwie loswerden müssen, bevor der Maschinenzyklus wieder von vorne anfangen kann. Um die Entropie loszuwerden, muss jede Wärmekraftmaschine etwas Abwärme in die Umwelt loswerden. Die von der Maschine produzierte Arbeit ist die Differenz zwischen der absorbierten Wärme und der ausgestoßenen Abwärme.

Mein Ziel in diesem Abschnitt ist, diese Ideen präzise zu machen und zu bestimmen, wie viel von der durch die Maschine absorbierten Wärme exakt in Arbeit verwandelt werden kann. Erstaunlicherweise können wir eine ganze Menge sagen, ohne *irgendetwas* davon zu wissen, wie die Maschine tatsächlich arbeitet.

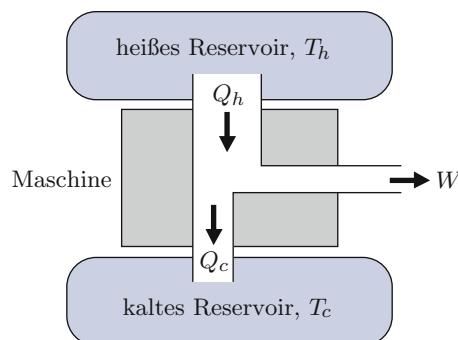


Abbildung 4.1: Das Energieflussdiagramm für eine Wärmekraftmaschine. Energie wird als Wärme aus dem heißen Reservoir zugeführt und verlässt die Maschine zum kalten Reservoir.

Abbildung 4.1 stellt den Energiefluss in eine Wärmekraftmaschine hinein und aus ihr heraus dar. Die von der Maschine absorbierte Wärme kommt von einem Ort, der das **heile Reservoir** genannt wird, während die Abwärme in das **kalte Reservoir** fließt. Die Temperaturen dieser Reservoirs,  $T_h$  und  $T_c$ , werden als fest angenommen. (Im Allgemeinen ist alles, das so groß ist, dass sich seine Temperatur nicht merklich ändert, wenn Wärme zu- oder abfließt, in der Thermodynamik ein **Reservoir**. Bei einer Dampfmaschine ist das heiße Reservoir der Ort, wo der Treibstoff verbrannt wird; das kalte Reservoir ist die benachbarte Umgebung.) Ich werde das Symbol  $Q_h$  für die aus dem heißen Reservoir in einem vorgegebenen Zeitraum absorbierte Wärme verwenden.  $Q_c$  bezeichnet die ans kalte Reservoir abgegebene Abwärme. Die von der Maschine in dem Zeitraum verrichtete Nettoarbeit werden wir  $W$  nennen. Alle drei Symbole werden für positive Größen stehen; in diesem Kapitel weiche ich von meiner früheren Konvention für die Vorzeichen von Wärme und Arbeit ab.

# Copyright

Daten, Texte, Design und Grafiken dieses eBooks, sowie die eventuell angebotenen eBook-Zusatzdaten sind urheberrechtlich geschützt. Dieses eBook stellen wir lediglich als **persönliche Einzelplatz-Lizenz** zur Verfügung!

Jede andere Verwendung dieses eBooks oder zugehöriger Materialien und Informationen, einschließlich

- der Reproduktion,
- der Weitergabe,
- des Weitervertriebs,
- der Platzierung im Internet, in Intranets, in Extranets,
- der Veränderung,
- des Weiterverkaufs und
- der Veröffentlichung

bedarf der **schriftlichen Genehmigung** des Verlags. Insbesondere ist die Entfernung oder Änderung des vom Verlag vergebenen Passwort- und DRM-Schutzes ausdrücklich untersagt!

Bei Fragen zu diesem Thema wenden Sie sich bitte an: **info@pearson.de**

## Zusatzdaten

Möglicherweise liegt dem gedruckten Buch eine CD-ROM mit Zusatzdaten oder ein Zugangscode zu einer eLearning Plattform bei. Die Zurverfügungstellung dieser Daten auf unseren Websites ist eine freiwillige Leistung des Verlags. **Der Rechtsweg ist ausgeschlossen.** ZugangsCodes können Sie darüberhinaus auf unserer Website käuflich erwerben.

## Hinweis

Dieses und viele weitere eBooks können Sie rund um die Uhr und legal auf unserer Website herunterladen:

**<https://www.pearson-studium.de>**



Pearson