

3.4 Hauptsätze der Thermodynamik

3.4.1 Erster Hauptsatz

Die Zunahme der inneren Energie eines abgeschlossenen Systems ist die durch Wärme oder Arbeit zugeführte Energie. Es gibt kein "perpetuum mobile erster Art" (Energieerhaltung). Für ein ideales Gas:

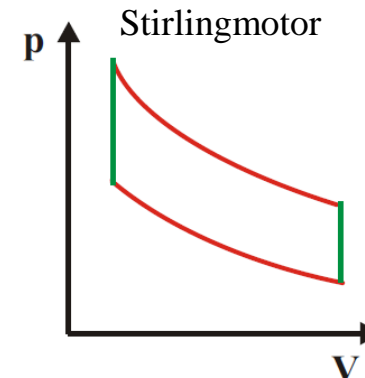
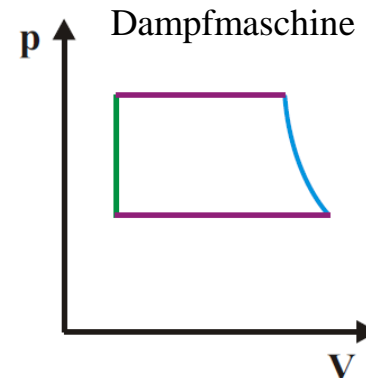
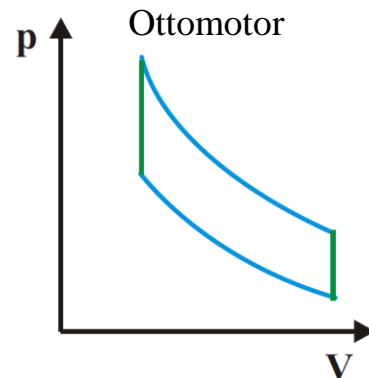
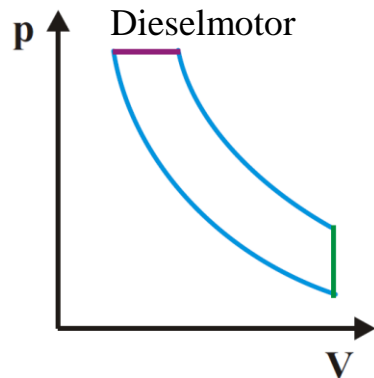
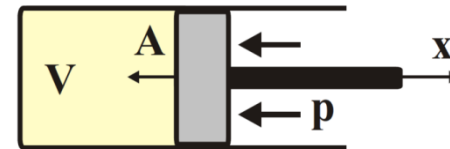
$$dU = dQ - p \cdot dV$$

Wenn das Volumen verkleinert wird, ist die Änderung der Energie positiv (Energie wird zugeführt).

Technisch wichtig sind zyklische Kreisprozesse, mit denen z.B. mechanische Arbeit geleistet wird (Wärme- und Kältemaschinen). Bei der Darstellung im p - V -Diagramm (s. unten) entspricht die geleistete Arbeit der eingeschlossenen Fläche: Integral über $p \cdot dV$ der oberen Kurve minus Integral über $p \cdot dV$ der unteren Kurve, unabhängig von der Kurvenform.

Beispiel: am bzw. vom Kolben der Fläche A geleistete Arbeit

$$\Delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x} = -p \cdot \vec{A} \cdot d\vec{x} = -p \cdot dV$$



Verschiedene Wege durch das p - V -Diagramm:

$$dU = dQ - p \cdot dV$$

$$dQ = dU + p \cdot dV$$

$$\text{isochor: } dV = 0$$

$$dQ = dU = C_V \cdot dT$$

keine mechanische Arbeit, Wärme wird vollständig zur Erhöhung der inneren Energie verwandt

$$\text{isobar: } dp = 0$$

$$dQ = dU + p \cdot dV = C_p \cdot dT$$

$$\text{isotherm: } dT = 0 \rightarrow dU = 0$$

$$dQ = p \cdot dV$$

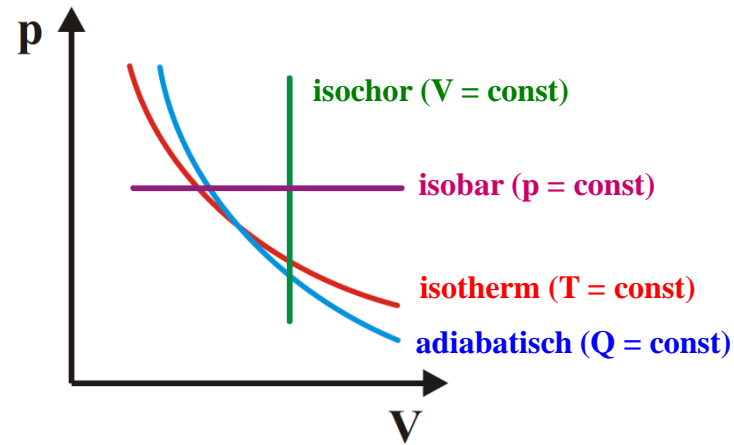
keine Änderung der inneren Energie, Wärme wird vollständig in Arbeit umgewandelt $p \cdot V = \text{const}$

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{R \cdot T}{V} \cdot dV = -R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{adiabat.: } dQ = 0$$

$$dU = -p \cdot dV$$

kein Austausch von Wärme mit der Umgebung $p \cdot V^\kappa = p \cdot V^{(f+2)/f} = \text{const}$



3.4.2 Zweiter Hauptsatz

Wärme fließt immer vom wärmeren zum kälteren Körper. Es gibt kein "perpetuum mobile zweiter Art".
Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine mit einem höheren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine.
Keine Maschine wandelt Wärme vollständig in Arbeit um.

Carnot-Kreisprozess

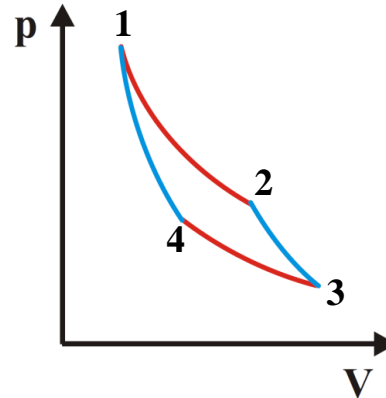
1 → 2: **isotherme Expansion**

2 → 3: **adiabatische Expansion**

3 → 4: **isotherme Kompression**

4 → 1: **adiabatische Kompression**

$$\text{Wirkungsgrad } \eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$



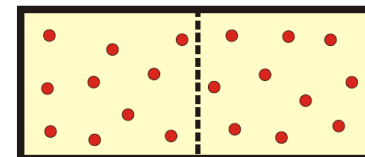
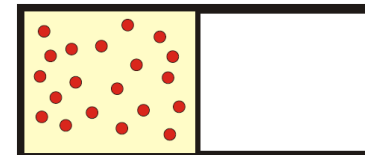
3.4.3 Dritter Hauptsatz

Der absolute Temperaturnullpunkt ist der Zustand maximaler Ordnung. Es ist prinzipiell unmöglich, den Nullpunkt zu erreichen.

$$\text{Entropie } S = k \cdot \ln \Omega \quad \lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0 \quad (\Omega = 1)$$

Hier ist Ω die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Zustands, z.B. gibt es im unteren Bild mehr Möglichkeiten, die Teilchen zu verteilen.

Wenn man die Zwischenwand entfernt, wird sich eher der untere Zustand einstellen als der obere. Die Entropie ist ein Maß für die "Unordnung" eines Systems ($S = 0$ bedeutet maximale Ordnung).





alle Atome links: 1 Zustand

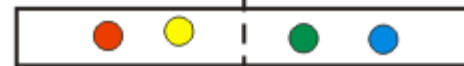
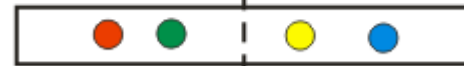
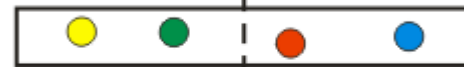
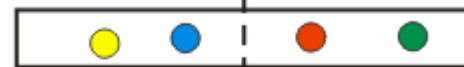
Beispiel: Gas mit 4 Atomen



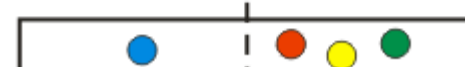
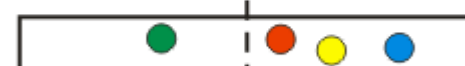
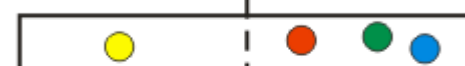
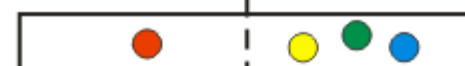
2 Atome links, 2 rechts: 6 Zustände



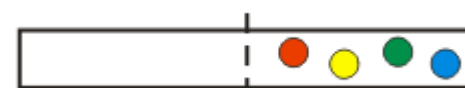
3 Atome links: 4 Zustände



3 Atome rechts: 4 Zustände

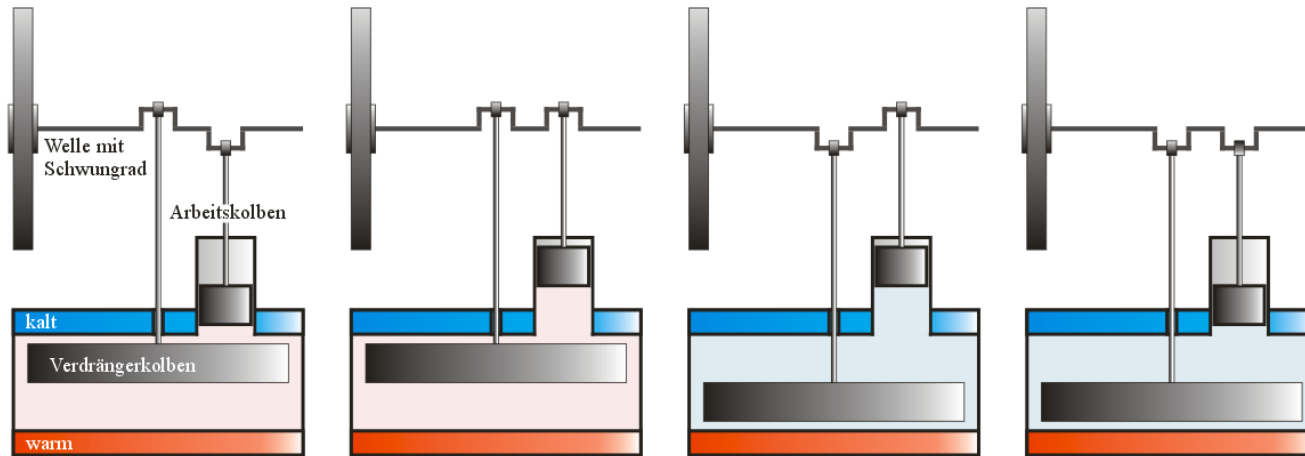


alle Atome rechts: 1 Zustand



Es ist am wahrscheinlichsten, dass sich die Atome gleichmäßig auf beide Hälften des Volumens verteilen, da dies meisten Realisierungsmöglichkeiten bietet (wobei die anderen Konfigurationen nicht verboten sind).

Funktionsweise des Sterlingmotors

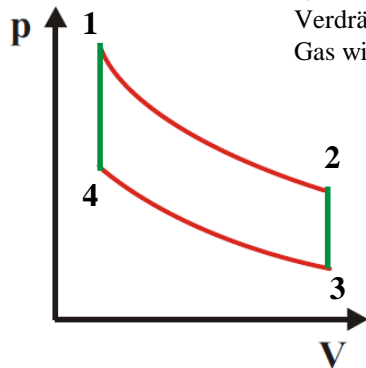


1) Arbeitskolben unten,
Verdrängerkolben oben.
Gas wird erwärmt.

2) Warmes Gas expandiert,
Arbeitskolben nach oben,
Verdrängerkolben oben.

3) Arbeitskolben oben,
Verdrängerkolben unten,
Gas wird abgekühlt.

4) Gas zieht sich zusammen,
Arbeitskolben nach unten,
Verdrängerkolben unten.



Gas wird mit dem Verdrängerkolben von der warmen zur kalten Umgebung und zurück geschoben. Beim Erwärmen und Abkühlen treibt es den Arbeitskolben an. Über die rotierende Welle bewegt der Arbeitskolben den Verdrängerkolben mit einer Verzögerung von $1/4$ Umdrehung.

3.5 Reale Gase

Bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken kann das Volumen der Moleküle und ihre gegenseitige Anziehung nicht mehr vernachlässigt werden. Die modifizierte Gasgleichung heißt Van-der-Waals-Gleichung:

$$p \cdot V_M = R \cdot T \quad \rightarrow \quad \left(p - \frac{a}{V_M^2} \right) \cdot (V_M - b) = R \cdot T$$

4 Elektrizität und Magnetismus

Einige elektrische und magnetische Phänomene schon seit dem Altertum bekannt: Reibungselektrizität, atmosphärische Entladungen (Gewitter), elektrische Phänomene bei Tieren (z.B. Zitterrochen/wels), magnetische Anziehung, Licht. Seit der 2. Hälfte des 17. Jh. gab es "Elektrisiemaschinen", seit der 2. Hälfte des 18. Jh. wurde die Elektrizität systematisch erforscht und 1865 (Maxwellsche Gleichungen) im Wesentliche vollendet. Heute ist sie die Grundlage unserer Zivilisation (Smartphone, Playstation etc.).

4.1 Elektrostatik

4.1.1 Ladung und elektrisches Feld

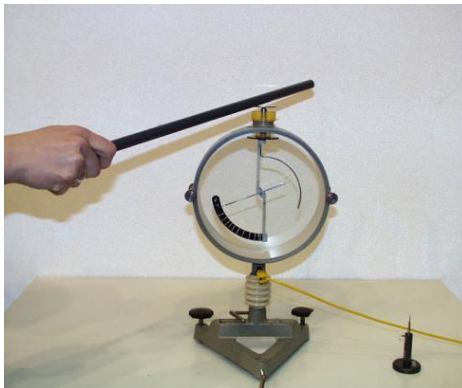
Experimente mit Reibungselektrizität legen die Existenz zweier entgegengesetzter Ladungen (**positive** und **negative** Ladungen) nahe, die sich normalerweise nahezu aufheben. Als ein Träger der negativen Ladung wurde 1897 das Elektron entdeckt (John Joseph Thomson, Cambridge). Seine Ladungsmenge wird als Elementarladung bezeichnet und 1910 mit einem angegebenen Fehler von 0,2% bestimmt (Robert Millikan und Harvey Fletcher, Chicago). Der heutige Wert ist mit einer rel. Unsicherheit von $6 \cdot 10^{-9}$:

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad 1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$$

$$1 \text{ C} = 1 \text{ Coulomb (Einheit der Ladung)}$$

$$1 \text{ A} = 1 \text{ Ampere (Einheit des el. Stroms)}$$

Versuche mit Reibungselektrizität: Beim Aufladen eines Elektrometers zeigt sich, dass es entgegengesetzte Ladungen gibt.



Ein beim Kämmen aufgeladener Kamm aus Kunststoff lenkt einen dünnen Wasserstrahl deutlich ab (ausprobieren!).



Der "elektrische Kuss" war im 18. Jahrhundert ein beliebtes Vergnügen.



Der "Kleistsche Stoß" (Elektroschock) wurde als Mittel gegen Zahnschmerzen eingesetzt.



Millikans Öltröpfchenversuch

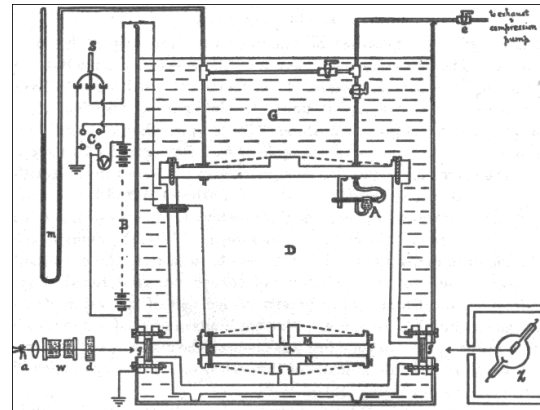
VOL. II.] *ELECTRICAL CHARGE AND AVOGADRO CONSTANT.* 109
No. 2.]

ON THE ELEMENTARY ELECTRICAL CHARGE AND THE
AVOGADRO CONSTANT.

By R. A. MILLIKAN.

I. INTRODUCTORY.

THE experiments herewith reported were undertaken with the view of introducing certain improvements into the oil-drop method¹ of determining e and N and thus obtaining a higher accuracy than had before been possible in the evaluation of these most fundamental constants.



Robert Andrews Millikan
(1868-1953)
Nobelpreis 1923

Schwebende geladene Öltröpfchen in einem elektrischen Feld werden mit einem Mikroskop beobachtet:

Gewichtskraft = Kraft des elektrischen Felds + Auftriebs in Luft.

Um ihren Radius (und damit Masse und Volumen) zu bestimmen, wird das elektrische Feld abgeschaltet:

Gewichtskraft = Reibungskraft + Auftrieb in Luft.

Aus der Geschwindigkeit der fallenden Tröpfchen wird der Radius bestimmt (Stokesche Reibung). Die so bestimmte Ladung war immer ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung.

Man erkennt Ladungen daran, dass sie Kräfte aufeinander auswirken, die man einem **elektrischen Feld** zuschreibt (ähnlich der Masse, die ein Gravitationsfeld bewirkt). Die Kraft auf eine positive "Probeladung" wird auf diese Ladung normiert:

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{q} \quad [E] = \frac{\text{N}}{\text{C}} = \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

1 V = 1 Volt (Einheit der Spannung und des elektrostatischen Potentials, s. weiter unten)

Elektrische Felder überlagern sich linear (Superpositionsprinzip). Die Kraft zwischen zwei Ladungen $q_{1,2}$ ist durch das **Coulomb-Gesetz** gegeben. In SI-Einheiten:

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \cdot \vec{e}_r \quad \epsilon_0 = 8,894 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{V} \cdot \text{m}} \quad \frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0} = 8,99 \cdot 10^9 \frac{\text{V} \cdot \text{m}}{\text{A} \cdot \text{s}}$$

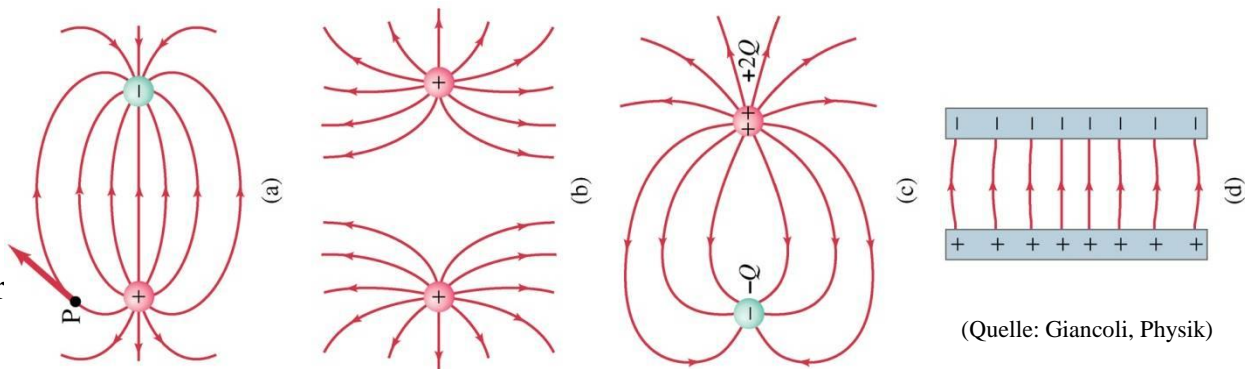
ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante, elektrische Feldkonstante, oder Permittivität des Vakuums

Beispiel: Zwei Protonen mit positiver Elementarladung im Abstand von 4 fm (typischer Abstand in einem Atomkern):

$$F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = 9 \cdot 10^9 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{C}^2} \cdot \frac{2,57 \cdot 10^{-38} \text{C}^2}{16 \cdot 10^{-30} \text{m}^2} = 14,5 \text{ N}$$

Damit Atomkerne existieren können, muss es eine noch stärkere anziehende Kraft zwischen Protonen geben.

Feldlinien dienen der Veranschaulichung des elektrischen Felds. Sie verlaufen in Richtung der Kraft auf eine positive Probeladung (von + nach -). Je dichter sie verlaufen, desto größer ist die Kraft.



(Quelle: Giancoli, Physik)



Charles Agustin de Coulomb
1736 – 1806

Divergenz und Satz von Gauss-Ostrogradski

Integral der Normalkomponente eines Vektorfelds über eine geschlossene Oberfläche =

Integral der "Divergenz" des Vektorfelds über das eingeschlossene Volumen

$$\int_A \vec{E} \cdot d\vec{A} = \int_V \text{div} \vec{E} \cdot dV$$

Die Divergenz

$$\text{div} \vec{E} = \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot \vec{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z}$$

sagt etwas über "den Überschuss an Feldlinien, die in das Volumen eintreten bzw. herauskommen" (Quellenstärke). Betrachte z.B. gegenüberliegende Seiten eines Quaders mit den Kantenlängen dx, dy, dz :

$$\begin{aligned} & E_x(x+dx) \cdot dy \cdot dz - E_x(x) \cdot dy \cdot dz \\ & + E_y(y+dy) \cdot dx \cdot dz - E_y(y) \cdot dx \cdot dz \\ & + E_z(z+dz) \cdot dx \cdot dy - E_z(z) \cdot dx \cdot dy \\ & \approx \frac{\partial E_x}{\partial x} \cdot dx \cdot dy \cdot dz + \frac{\partial E_y}{\partial y} \cdot dx \cdot dy \cdot dz + \frac{\partial E_z}{\partial z} \cdot dx \cdot dy \cdot dz = \text{div} E \cdot dV \end{aligned}$$

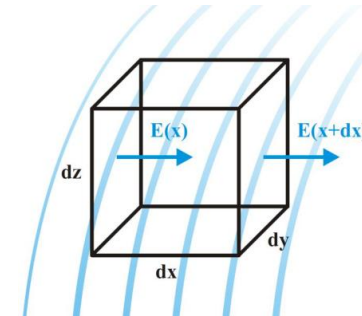
mit $E_x(x+dx) \approx E_x(x) + \frac{\partial E_x}{\partial x} \cdot dx$ usw.



Johannes Carl Friedrich Gauss (1777-1855)



Michail Wassilijowitsch Ostrogradski (1801-1862)



Gaußsches Gesetz

Elektrische Fluss (Skalarprodukt von E-Feld und Flächennormalvektor) durch die Oberfläche A einer Kugel mit Volumen V ist

$$\int_A \vec{E} \cdot d\vec{A} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{R^2} \cdot 4\pi \cdot R^2 = \frac{Q}{\epsilon_0} = \int_V \frac{\rho}{\epsilon_0} \cdot dV = \int_V \text{div} \vec{E} \cdot dV \quad \rightarrow \quad \text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

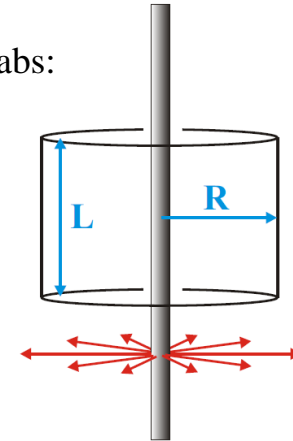
$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \int_A \vec{E} \cdot d\vec{A} = \frac{Q}{\epsilon_0}$$

Dies ist das Gaußsche Gesetz, eine der Maxwell-Gleichungen in differentieller und Integralform. Ladungen sind Quellen bzw. Senken des elektrischen Felds. Feldlinien beginnen bzw. enden an Ladungen.

Zwei Anwendungsbeispiele

- 1) Elektrisches Feld eines mit konstanter Ladungsdichte λ (Linienladung) besetzten Stabs:
Betrachte einen Zylinder von Radius R und Länge L um den Stab

$$\int_A \vec{E} \cdot d\vec{A} = E \cdot 2\pi R \cdot L = \frac{Q}{\epsilon_0} = \frac{\lambda \cdot L}{\epsilon_0} \quad \rightarrow \quad E = \frac{\lambda}{2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot R}$$



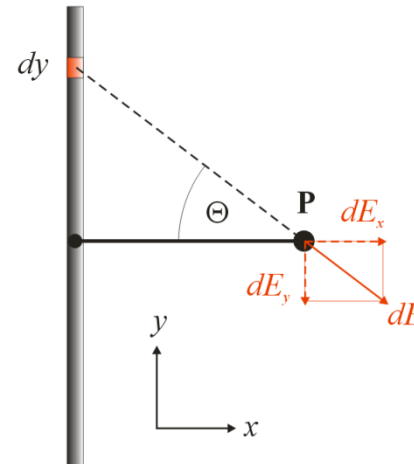
Es geht auch komplizierter: Coulomb-Gesetz für jedes Stück dy des Stabs und anschließend integriert:

$$dE = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{dQ}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\lambda dy}{(x^2 + y^2)}$$

$$E = E_x = \int_{-\infty}^{\infty} dE(y) \cos\theta = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{x^2 + y^2} \cos\theta dy$$

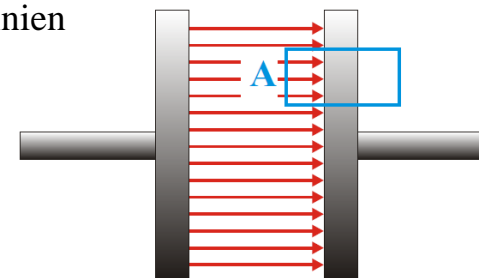
$$y = x \tan\theta \quad dy = \frac{x}{\cos^2\theta} d\theta \quad x^2 + y^2 = \frac{x^2}{\cos^2\theta}$$

$$\rightarrow E = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{x} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos\theta d\theta = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{x} \sin\theta \Big|_{-\pi/2}^{\pi/2} \quad \rightarrow \quad E = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \frac{1}{x}$$



- 2) Plattenkondensator mit homogener Ladungsdichte σ (Flächenladung) besetzt:
Betrachte ein Volumen mit einer Stirnfläche A senkrecht zu den Feldlinien

$$\int_A \vec{E} \cdot d\vec{A} = E \cdot A = \frac{Q}{\epsilon_0} = \frac{\sigma \cdot A}{\epsilon_0} \quad \rightarrow \quad E = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$$



Influenz

Als **Influenz** wird der Einfluss eines elektrischen Felds auf Ladungen in Materie bezeichnet, insbesondere die Verschiebung der beweglichen Ladungen in Leitern, aber auch die Polarisierung (z.B. durch Ausrichtung von Atomen und Molekülen) in Nichtleitern.

Beispiel: Eine neutrale metallische Kugel nähert sich einer positiven Ladung, von der die beweglichen Elektronen angezogen werden, d.h. die der Ladung zugewandte Seite der Kugel wird negativ, die abgewandte Seite positiv geladen.

Beispiel: Ein **Elektrophor** ist eine historische Maschine (18. Jh.) zur Erzeugung hoher Spannungen durch Influenz. Der untere Teil, ein Nichtleiter (sog. Kuchen) wird durch Reiben aufgeladen. Der obere Teil, eine Metallplatte mit Handgriff, wird auf den Kuchen gesetzt und geerdet. Durch Influenz fließen Elektronen auf oder von der Metallplatte, je nach Vorzeichen der Ladung des Kuchens. Wird die Verbindung zur Erde wieder gelöst, so besitzt die Metallplatte ein Potenzial, das mit der Entfernung vom Kuchen zunimmt.

Beispiel: Die **Influenzmaschine** nach J. Wilmhurst (1878) besteht aus zwei nichtleitenden Scheiben (z.B. Acrylglas), die gegeneinander rotieren. Kleine aufgesetzte Metallfelder übernehmen die Rolle der Platten des Elektrophors, Querstreben mit Bürsten lassen zu bestimmten Zeitpunkten Ladungen von den Metallfeldern abfließen. Die Rotation der mit vielen Feldern besetzten Scheiben bewirkt, dass der beim Elektrophor stattfindende Vorgang sich in schneller Folge wiederholt (für weitere Details s. Literatur oder Internet).

