

Hauptsätze

2

Kapitel 2

2.1	Erster Hauptsatz, innere Energie	34
2.2	Wärmekapazitäten	37
2.3	Adiabaten, Isothermen	40
2.4	Zweiter Hauptsatz	43
2.5	Carnot-Kreisprozess	45
2.6	Absolute, thermodynamische Temperaturskala	50
2.7	Entropie als Zustandsgröße	53
2.8	Einfache Folgerungen aus den Hauptsätzen	59
2.9	Aufgaben	65
2.10	Kontrollfragen	80

2.1 Erster Hauptsatz, innere Energie

Es ist ungeheuer schwierig, den Begriff der **Wärme** im Rahmen der phänomenologischen Thermodynamik mit einem hinreichenden Maß an logischer Exaktheit einzuführen. Das wird uns in der Statistischen Mechanik wesentlich glatter gelingen. In der Thermodynamik bleibt es gewissermaßen bei einem **gefühlsmäßigen Selbstverständnis** dieses Begriffs.

Der Erste Hauptsatz, den wir in diesem Abschnitt formulieren wollen, macht eine Aussage über das Wesen der Wärme. Die Erfahrung zeigt, dass man die Temperatur eines Systems ändern kann, ohne an diesem im oben definierten Sinn Arbeit zu leisten. Ein wesentlicher Bestandteil des **Ersten Hauptsatzes** ist deshalb die Aussage:

- „Wärme“ = Energieform.

Diese Energieform nimmt das System auf bzw. gibt es ab, wenn es seine Temperatur ändert, ohne dass an ihm oder von ihm Arbeit geleistet wird.

Die kinetische Gastheorie interpretiert *Wärme* als Bewegungsenergie der Gasmoleküle, wobei der Unterschied zur kinetischen Energie makroskopischer Körper in der *Unordnung* besteht. Ein Beispiel möge dies erläutern. Bewegt sich ein gasgefüllter Luftballon, so interpretieren wir die Bewegungsenergie des Schwerpunktes als kinetische Energie des makroskopischen Systems. Hinzu kommt dann aber noch die ungeordnete Bewegung der Gasmoleküle innerhalb des Ballons, die als Wärme gedeutet wird. Ein Wesensmerkmal dieser Energieform ist also die Unordnung. Sie ist deshalb sinnvoll auch nur für Viel-Teilchen-Systeme definierbar.

Wenn wir also, ausgehend von Erfahrungstatsachen, postulieren, dass es eine unabhängige Energieform *Wärme* gibt, und weiter annehmen, dass diese wie jede andere Energieform eine extensive Variable ist, dann können wir ansetzen:

$$dE_W = T dS.$$

T ist eine intensive und S eine extensive Größe. E_W sei die *Wärmeenergie*. Die MengenvARIABLE S werden wir später *Entropie* nennen. Sie definiert letztlich die Energieform *Wärme*.

Wir betrachten ein isoliertes System, das aus zwei Teilsystemen besteht, zwischen denen ein Austausch von S und E_W möglich ist (Abb. 2.1). Die Gesamtentropie $S = S_1 + S_2$ verteilt sich

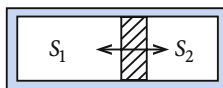


Abb. 2.1 Isoliertes System aus zwei Teilsystemen, zwischen denen Wärme bzw. Entropie ausgetauscht werden kann

dann so auf die beiden Systeme, dass die Energie des Gesamtsystems minimal wird (Erfahrungstatsache!). Im Gleichgewicht ist $E_W = E_W^{(1)} + E_W^{(2)}$ minimal bei $S = S_1 + S_2 = \text{const}$:

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \frac{dE_W}{dS_1} = \frac{dE_W^{(1)}}{dS_1} + \frac{dE_W^{(2)}}{dS_1} = \frac{dE_W^{(1)}}{dS_1} + \frac{dE_W^{(2)}}{dS_2} \frac{dS_2}{dS_1} \\ &= \frac{dE_W^{(1)}}{dS_1} - \frac{dE_W^{(2)}}{dS_2} = T_1 - T_2 . \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht haben dann die beiden Systeme dasselbe T . Der Vorfaktor im obigen Ansatz hat also genau die Eigenschaft, die wir nach dem Nullten Hauptsatz dem Temperaturbegriff zuordnen.

Der Erste Hauptsatz, der also Wärme als Energieform postuliert, muss nun noch in eine mathematische Form gebracht werden. Zu diesem Zweck führen wir eine neue Zustandsvariable,

► U : innere Energie,

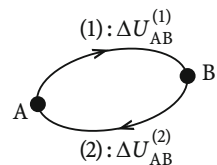
ein, die den gesamten Energieinhalt des Systems darstellt. Es muss sich dabei um eine eindeutige Funktion der unabhängigen Zustandsvariablen, z. B. T und V , handeln. Könnte man nämlich auf zwei Wegen vom Zustand A in den Zustand B gelangen (Abb. 2.2), wobei die Energieänderungen $\Delta U_{AB}^{(1)}$, $\Delta U_{AB}^{(2)}$ unterschiedlich sind, z. B. $\Delta U_{AB}^{(1)} < \Delta U_{AB}^{(2)}$, so würde man auf dem Weg (1) von A nach B unter Aufwendung von $\Delta U_{AB}^{(1)}$ gehen und auf dem Rückweg (2) mehr Energie zurückgewinnen, als man auf dem Hinweg hineingesteckt hat. Man hätte damit Energie aus dem Nichts geschaffen (**perpetuum mobile erster Art**). – Für einen Kreisprozess muss vielmehr gelten:

$$\oint dU = 0 . \quad (2.1)$$

dU ist also ein totales Differential!

Nach diesen Vorbereitungen können wir nun den Ersten Hauptsatz mathematisch formulieren. Es ist nichts anderes als der Energiesatz:

Abb. 2.2 Zur Begründung der inneren Energie U als Zustandsgröße



Satz 2.1.1 Erster Hauptsatz**1) Isolierte Systeme**

$$dU = 0 . \quad (2.2)$$

2) Geschlossene Systeme

$$dU = \delta Q + \delta W . \quad (2.3)$$

Wir benutzen für die Wärme den üblichen Buchstaben Q . δQ ist wie δW **kein** totales Differential.

δQ : Wärmeaustauschkontakt ,

δW : Arbeitsaustauschkontakt .

3) Offene Systeme

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta E_C . \quad (2.4)$$

Dabei gilt:

$$\delta E_C = \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i dN_i , \quad (2.5)$$

δE_C Teilchenaustauschkontakt,

$N_{i, i=1, \dots, \alpha}$ Zahl der Teilchen der Sorte i ,

μ_i **chemisches Potential**. Das ist die Energie, die bei $\delta W = \delta Q = 0$ benötigt wird, um dem System ein zusätzliches Teilchen der Sorte i hinzuzufügen.

Wir können die Zustandsgröße U als unabhängige Variable auffassen oder aber als Zustandsfunktion anderer unabhängiger Variabler, z. B.:

$$U = U(T, V, N) \quad \textbf{k calorische Zustandsgleichung}$$

oder

$$U = U(T, p, N) , \quad U = U(V, p, N) , \quad \dots$$

Man nennt die Relation

$$p = p(T, V, N)$$

zum Unterschied zu $U = U(T, V, N)$ die **thermische** Zustandsgleichung.

Es ist nicht die Aufgabe der Thermodynamik, für spezielle physikalische Systeme die konkrete Form der inneren Energie abzuleiten. Wir übernehmen deshalb die entsprechenden Ausdrücke jeweils ohne Beweis. Drei Beispiele seien hier aufgelistet:

2.2 Wärmekapazitäten

1) Ideales Gas

$$U = U(T), \quad \text{unabhängig von } V. \quad (2.6)$$

Dies ist das Ergebnis des Versuchs von Gay-Lussac.

$$U = \frac{3}{2} N k_B T: \quad \text{ein-atomige Gasmoleküle,}$$

$$U = \frac{5}{2} N k_B T: \quad \text{zwei-atomige Gasmoleküle,}$$

$$U = 3 N k_B T: \quad \text{räumliche Gasmoleküle.}$$

2) Festkörper

Bei sehr hohen Temperaturen reicht für viele Zwecke der folgende, stark vereinfachte Ausdruck:

$$\begin{aligned} U &= U_V(T) + U_{\text{el}}(V), \\ U_V(T) &= 3 N k_B T, \\ U_{\text{el}}(V) &= \frac{1}{2\kappa} \frac{(V - V_0)^2}{V_0}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

κ ist die *Kompressibilität*.

3) Schwarzer Strahler (Photonengas)

$$U = V \varepsilon(T); \quad p = \frac{1}{3} \varepsilon(T). \quad (2.8)$$

Die Energiedichte $\varepsilon(T)$ ist lediglich eine Funktion der Temperatur.

2.2 Wärmekapazitäten

Wärmekapazitäten geben an, mit welcher Temperaturänderung dT das System auf eine differentielle Wärmezufuhr δQ reagiert. Da es neben der Temperatur T noch andere unabhängige Zustandsvariable gibt, müssen wir zusätzlich angeben, wie sich diese bei der Zustandsänderung verhalten sollen.

Definition 2.2.1 Wärmekapazität

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x. \quad (2.9)$$

x : Eine oder mehrere Zustandsgrößen, die bei der Wärmezufuhr δQ konstant gehalten werden.

Definition 2.2.2 Spezifische Wärme

$$\tilde{c}_x = \left(\frac{\delta Q}{M dT} \right)_x ; \quad M : \text{Masse des Systems} . \quad (2.10)$$

Definition 2.2.3 Molwärme (auch Molare Wärmekapazität)

$$C_x^{\text{mol}} = \left(\frac{\delta Q}{n dT} \right)_x ; \quad n : \text{Zahl der Mole} . \quad (2.11)$$

Wir setzen ein geschlossenes System ($N_i = \text{const}$) voraus, dessen innere Energie U im Allgemeinen von der Temperatur T und den generalisierten Koordinaten q_i abhängen wird:

$$U = U(T, q_1, \dots, q_m) .$$

Wir lösen den Ersten Hauptsatz in der Form (2.3) nach δQ auf:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU - \sum_{i=1}^m F_i dq_i \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_q dT + \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{T, q_{j,j \neq i}} - F_i \right] dq_i . \end{aligned} \quad (2.12)$$

Daran lesen wir die folgenden Spezialfälle ab:

1. $\{q_i\} = \mathbf{q} = \text{const}$

Es sind dann alle dq_i gleich Null, sodass bleibt:

$$C_{\mathbf{q}} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{\mathbf{q}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathbf{q}} . \quad (2.13)$$

2. $\{F_i\} = \mathbf{F} = \text{const}$

Es müssen zunächst die Zustandsgleichungen

$$F_j = F_j(q_1, \dots, q_m, T) ; \quad j = 1, \dots, m$$

nach q_i aufgelöst werden:

$$\begin{aligned} q_i &= q_i(F_1, \dots, F_m, T) \\ \Rightarrow dq_i &= \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial q_i}{\partial F_j} \right)_{T, F_{k,k \neq j}} dF_j + \left(\frac{\partial q_i}{\partial T} \right)_{\mathbf{F}} dT . \end{aligned}$$

Dies ergibt die Wärmekapazität:

$$C_F = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_F = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_q + \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{T, q_{j \neq i}} - F_i \right] \left(\frac{\partial q_i}{\partial T} \right)_F . \quad (2.14)$$

Wir diskutieren einige wichtige **Beispiele**:

1) Gas

$$q = V ; \quad F = -p .$$

Nach (2.13) gilt dann:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V . \quad (2.15)$$

Gleichung (2.14) hingegen liefert:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \quad (2.16)$$

Dies ergibt:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \quad (2.17)$$

Spezialfall: ideales Gas

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &\stackrel{(2.6)}{=} 0 ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} \\ \Rightarrow C_p - C_V &= nR = N k_B . \end{aligned} \quad (2.18)$$

Es muss also $C_p > C_V$ sein.

2) Magnet

$$q = m ; \quad F = B_0 = \mu_0 H .$$

Gleichung (2.13) ergibt dann:

$$C_m = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_m = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_m . \quad (2.19)$$

Aus (2.14) leiten wir ab:

$$C_H - C_m = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial m} \right)_T - \mu_0 H \right] \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H . \quad (2.20)$$

2.3 Adiabaten, Isothermen

Wir wollen spezielle Arten von Zustandsänderungen mit Hilfe des Ersten Hauptsatzes diskutieren. Diese sind dadurch charakterisiert, dass bei ihrer Durchführung gewisse unabhängige oder abhängige Zustandsgrößen konstant gehalten werden.

Adiabatische Zustandsänderungen sind definiert durch

$$\delta Q = 0 .$$

Wir kennzeichnen sie durch den Index „ad“. Die Zustandsfunktion, die bei diesen Prozessen konstant bleibt, ist die Entropie S , die wir später kennen lernen werden.

Ausgangspunkt ist der Erste Hauptsatz in der Form (2.12):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_q (dT)_{\text{ad}} = \sum_{i=1}^m \left[F_i - \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{T, q_{j,j \neq i}} \right] (dq_i)_{\text{ad}} . \quad (2.21)$$

Dies untersuchen wir genauer an einigen Standardbeispielen:

1) Gas

$$q = V, \quad F = -p \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V (dT)_{\text{ad}} = - \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] (dV)_{\text{ad}} .$$

Dies ergibt:

$$\left(\frac{dT}{dV} \right)_{\text{ad}} = - \frac{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{C_V} . \quad (2.22)$$

Spezialfall: ideales Gas

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow \left(\frac{dT}{dV} \right)_{\text{ad}} = - \frac{p}{C_V} = - \frac{nR}{C_V} \frac{T}{V} .$$

Mit (2.18) folgt weiter:

$$\left(\frac{dT}{T} \right)_{\text{ad}} = - \frac{C_p - C_V}{C_V} \left(\frac{dV}{V} \right)_{\text{ad}} .$$

Man definiert:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (2.23)$$

und erhält damit:

$$(d \ln T)_{\text{ad}} = -(\gamma - 1) (d \ln V)_{\text{ad}} \Rightarrow (d \ln T V^{\gamma-1})_{\text{ad}} = 0 .$$

2.3 Adiabaten, Isothermen

Dies bedeutet schließlich:

$$T V^{\gamma-1} = \text{const}_1 . \quad (2.24)$$

Durch Einsetzen der Zustandsgleichung des idealen Gases erhalten wir auch zwei weitere **Adiabatengleichungen**:

$$p V^{\gamma} = \text{const}_2 ; \quad T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{const}_3 . \quad (2.25)$$

2) Schwarzer Strahler

Unter einem *Schwarzen Strahler* versteht man das elektromagnetische Strahlungsfeld, das sich im thermischen Gleichgewicht in einem Hohlraum des Volumens V einstellt, der von einem Wärmebad der Temperatur T eingeschlossen ist. Die elektromagnetische Strahlung wird dabei von den Hohlraumwänden emittiert (*Wärmestrahlung*). Man kann zeigen, dass ihre Energiedichte $\varepsilon(T)$ lediglich eine Funktion der Temperatur ist, sodass für die innere Energie U (2.8) gilt:

$$U(T, V) = V \varepsilon(T) .$$

Der Zusammenhang zwischen Strahlungsdruck p und Energiedichte $\varepsilon(T)$ im isotropen Strahlungsfeld,

$$p = \frac{1}{3} \varepsilon(T) ,$$

lässt sich im Rahmen der klassischen Elektrodynamik zeigen (s. Aufg. 4.3.2, Bd. 3).

Die Atomphysik lehrt, dass Strahlung bestimmter Frequenz ν nur in diskreten Energien

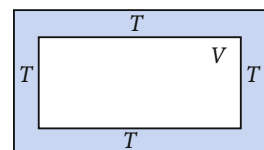
$$\varepsilon_{\nu} = h \nu$$

auftritt. Das führt zum Begriff des **Photons**, das man sich anschaulich als **Quasiteilchen** mit der Energie $h \nu$, dem Impuls $(h \nu)/c$, der Geschwindigkeit c und der Masse $m = 0$ vorstellen kann. Das Strahlungsfeld in V lässt sich deshalb auch als **Photonengas** interpretieren, das den Gesetzmäßigkeiten der kinetischen Gastheorie genügt. So ist die obige Beziehung für den Strahlungsdruck leicht ableitbar als Impulsübertrag der Photonen auf die Hohlraumwände. (Man führe dies durch!)

Für die Wärmekapazität des Photonengases gilt:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = V \frac{d\varepsilon}{dT} . \quad (2.26)$$

Abb. 2.3 Schema eines Schwarzen Strahlers



Für C_p hätten wir nach (2.17) unter anderem $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ zu berechnen. Da $p = \text{const}$ automatisch $T = \text{const}$ nach sich zieht, ist dieser Ausdruck nicht definiert. Das Photonengas hat also kein C_p .

Die Adiabatangleichung (2.22) liefert für den Schwarzen Strahler:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dV}\right)_{\text{ad}} &= -\frac{\frac{1}{3}\varepsilon(T) + \varepsilon(T)}{V \frac{d\varepsilon}{dT}} \\ \Rightarrow -\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} &= \frac{4}{3} \frac{dV}{V} \Leftrightarrow d\ln(V^{4/3} \varepsilon) = 0. \end{aligned}$$

Das ergibt schließlich:

$$\varepsilon V^{4/3} = \text{const}_4; \quad p V^{4/3} = \text{const}_5. \quad (2.27)$$

Isotherme Zustandsänderungen sind definiert durch

$$dT = 0.$$

Der Erste Hauptsatz in der Form (2.12) liefert dafür:

$$(\delta Q)_T = \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{T, q_j, j \neq i} - F_i \right] (dq_i)_T. \quad (2.28)$$

Dies bedeutet für ein **Gas** mit $q = V$ und $F = -p$:

$$\left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p. \quad (2.29)$$

1) Ideales Gas

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow (\delta Q)_T = (p dV)_T. \quad (2.30)$$

2) Photonengas

$$\left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_T = \frac{4}{3} \varepsilon(T) = \text{const}. \quad (2.31)$$

Adiabatische und isotherme Zustandsänderungen zeigen im pV -Diagramm qualitativ den in Abb. 2.4 skizzierten Verlauf.

Wegen $\gamma > 1$ ist beim idealen Gas die Adiabate steiler als die Isotherme.

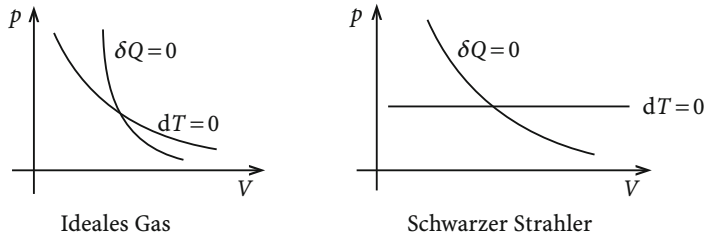


Abb. 2.4 Isothermen und Adiabaten des idealen Gases (*links*) und des Schwarzen Strahlers (*rechts*)

2.4 Zweiter Hauptsatz

Der Erste Hauptsatz reicht zur Beschreibung von thermodynamischen Systemen ganz offensichtlich noch nicht aus. Man kann sich leicht physikalische Vorgänge überlegen, die nach dem Energiesatz durchaus erlaubt sind, in der Natur jedoch nie beobachtet werden:

1. Warum wird nie beobachtet, dass ein am Erdboden liegender Stein unter Abkühlung aufs Hausdach springt?
2. Warum fährt ein Ozeandampfer nicht ohne Antrieb, allein durch Verwandlung von Wärme aus dem riesigen Wasserreservoir in Arbeit, die dann in Form von Reibungswärme sogar teilweise wieder an den Ozean zurückgegeben würde?

Die Erfahrung lehrt, dass eine Reihe von Energieumwandlungen, bei denen Wärme mit im Spiel ist, nicht umkehrbar sind. Wir wissen, dass Arbeit z. B. durch Reibung vollständig in Wärme verwandelt werden kann. Man denke z. B. an einen durch einen Anfangsimpuls in Bewegung gesetzten makroskopischen Körper, der auf einer rauen, ebenen Unterlage gleitet. Er kommt nach endlicher Zeit zur Ruhe. Mechanische Arbeit ist durch Reibung in Wärme verwandelt worden. Die Umkehrung, dass der ruhende Körper sich unter Abkühlung wieder in Bewegung setzt, ist nach dem Ersten Hauptsatz durchaus denkbar, findet aber nicht statt. Gäbe es diesen inversen Prozess, so hätten wir ein

perpetuum mobile zweiter Art:

Das ist eine **periodisch** (zyklisch) arbeitende thermodynamische *Maschine*, die nichts anderes bewirkt, als dass bei einem Umlauf Arbeit verrichtet wird, wobei nur einem einzigen Wärmereservoir eine Wärmemenge ΔQ entnommen wird.

Satz 2.4.1 Zweiter Hauptsatz

Ein perpetuum mobile zweiter Art gibt es nicht!

In der Thermodynamik wird dieser Satz ohne strenge Begründung als **nie widerlegte Erfahrungstatsache** hingenommen.

Die obige Formulierung des Zweiten Hauptsatzes nennt man die **Kelvin'sche Aussage**. Sie besagt also, dass es keine Zustandsänderung geben kann, deren **einzig**e Wirkung darin besteht, eine Wärmemenge einem Wärmereservoir entzogen und vollständig in Arbeit verwandelt zu haben.

Es gibt eine äquivalente Formulierung:

Clausius'sche Aussage

*Es gibt keine **periodisch** arbeitende Maschine, die **lediglich** einem kälteren Wärmebad Wärme entzieht und diese einem heißeren Wärmebad zuführt.*

Die Schlüsselworte dieser Aussage sind streng zu beachten:

periodisch \Leftrightarrow Kreisprozess,
lediglich \Leftrightarrow sonst passiert nichts,
 auch nicht in der Umgebung.

In diesem Zusammenhang führen wir einen neuen Begriff ein.

Definition 2.4.1 Wärmekraftmaschine

Das ist ein thermodynamisches System, das einen Kreisprozess zwischen zwei Wärmebädern $WB(T_1)$ und $WB(T_2)$ mit $T_1 > T_2$ durchläuft, wobei genau das Folgende passiert:

1. $\Delta Q_1 > 0$ durch Kontakt mit $WB(T_1)$,
2. $\Delta W < 0$,
3. $\Delta Q_2 < 0$ durch Kontakt mit $WB(T_2)$.

Solche Maschinen verletzen **nicht** den Zweiten Hauptsatz, da sie in Kontakt mit **zwei** Wärmebädern stehen, wobei die dem ersten Wärmebad entzogene Wärme nicht vollständig in Arbeit verwandelt wird. Es ist $|\Delta Q_2| < |\Delta Q_1|$, da auch der Erste Hauptsatz erfüllt sein muss. Man ordnet einer solchen Maschine einen Wirkungsgrad zu:

Definition 2.4.2 Wirkungsgrad η

$$\eta = \frac{\text{vom System geleistete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärmemenge}} = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1}. \quad (2.32)$$

Wir beweisen schließlich noch die Äquivalenz der beiden Formulierungen des Zweiten Hauptsatzes.

1. Behauptung:

Wenn die Clausius-Aussage falsch ist, dann ist auch die Kelvin-Aussage falsch.

- a) Mit einer periodisch arbeitenden Maschine entnehmen wir $\Delta Q_1 > 0$ aus dem Wärmebad $WB(T_2)$ und führen es dem Wärmebad $WB(T_1)$ zu, wobei $T_1 > T_2$ ist. Das geht, da die Clausius-Aussage ja falsch sein soll.
- b) Wir betreiben eine Wärmekraftmaschine so, dass ΔQ_1 von $WB(T_1)$ entnommen und $\Delta Q_2 < 0$ ($|\Delta Q_2| < \Delta Q_1$) bei Arbeitsleistung $\Delta W < 0$ an $WB(T_2)$ zurückgegeben wird.

Insgesamt wurde also $\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 > 0$ aus $WB(T_2)$ vollständig in Arbeit verwandelt. Sonst ist nichts passiert, da sowohl a) als auch b) Kreisprozesse sind. Damit ist auch die Kelvin-Aussage falsch!

2. Behauptung:

Wenn die Kelvin-Aussage falsch ist, dann ist auch die Clausius-Aussage falsch.

- a) Wir entnehmen $\Delta Q > 0$ dem Wärmebad $WB(T_2)$ und verwandeln es vollständig mit einer periodisch arbeitenden Maschine in Arbeit. Das geht, weil die Kelvin-Aussage falsch sein soll.
- b) Wir verwandeln die Arbeit aus a) vollständig in Wärme. Das geht immer, nur die umgekehrte Richtung nicht. Die so gewonnene Wärme übertragen wir auf $WB(T_1)$ mit $T_1 > T_2$.

Insgesamt wurde lediglich $\Delta Q > 0$ von $WB(T_2)$ auf $WB(T_1)$ trotz $T_1 > T_2$ übertragen. Damit ist die Clausius-Aussage falsch! Die beiden Behauptungen ergeben kombiniert die Äquivalenz der Clausius'schen und der Kelvin'schen Formulierungen.

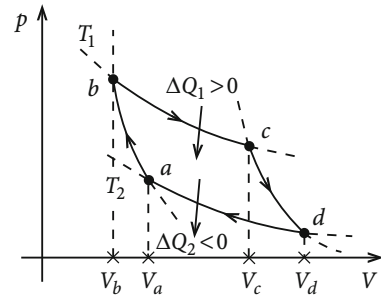
2.5 Carnot-Kreisprozess

Bei einem *Kreisprozess* durchläuft das thermodynamische System verschiedene (Wärme-, Arbeits- und Teilchen-)Austauschkontakte und kehrt schließlich in seinen Ausgangszustand zurück. Wohlgemerkt, nur das thermodynamische System kehrt in seinen Ausgangszustand zurück, die **Umgebung** kann sich durchaus geändert haben, da z. B. Energie in Form von Arbeit und Wärme zwischen verschiedenen *Reservoirs* ausgetauscht worden sein kann. Zwar gilt nach dem Ersten Hauptsatz

$$0 = \oint dU = \oint \delta Q + \oint \delta W,$$

die beiden Terme auf der rechten Seite können jedoch von Null verschieden sein!

Abb. 2.5 Adiabaten und Isothermen des Carnot-Kreisprozesses im pV -Diagramm



Wir wollen nun einen ganz speziellen Kreisprozess, eine ganz spezielle *Wärmekraftmaschine* diskutieren.

Carnot-Prozess: Reversibler Kreisprozess aus zwei Adiabaten und zwei Isothermen zwischen zwei Wärmebädern $WB(T_1)$ und $WB(T_2)$ mit $T_1 > T_2$. Er besteht aus den folgenden Teilstücken:

$a \rightarrow b$

Adiabatische Kompression mit

$$\Delta T = T_1 - T_2 > 0.$$

$b \rightarrow c$

Isotherme Expansion, dabei Wärmeaufnahme $\Delta Q_1 > 0$ aus $WB(T_1)$.

$c \rightarrow d$

Adiabatische Expansion mit $\Delta T = T_2 - T_1 < 0$.

$d \rightarrow a$

Isotherme Kompression unter Wärmeabgabe $\Delta Q_2 < 0$ an $WB(T_2)$.

Die bei einem Umlauf geleistete Arbeit entspricht gerade der vom Weg $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ umschlossenen Fläche.

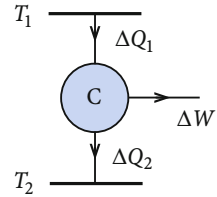
Wir symbolisieren den Carnot-Prozess durch das Diagramm in Abb. 2.6. Der Erste Hauptsatz fordert zunächst:

$$0 = \oint dU = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta W.$$

Damit lautet der Wirkungsgrad dieser Wärmekraftmaschine:

$$\eta = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 + \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}. \quad (2.33)$$

Abb. 2.6 Symbolische Darstellung des Carnot-Prozesses als Wärmekraftmaschine



Wegen $\Delta Q_2 / \Delta Q_1 < 0$ ist stets $\eta < 1$. Da der Carnot-Prozess reversibel sein soll, lässt sich der Durchlaufsin umkehren (Abb. 2.7):

$$\Delta Q_2 > 0; \quad \Delta Q_1 < 0; \quad \Delta W > 0$$

$$|\Delta Q_1| > \Delta Q_2.$$

Die Maschine arbeitet dann als

► **Wärmepumpe.**

Die **Arbeitssubstanz** der Carnot-Maschine sei das **ideale Gas**. Damit wollen wir nun den Wirkungsgrad explizit ausrechnen.

$$a \rightarrow b$$

Adiabate

$$\text{Daraus folgt: } \Delta Q = 0 \Leftrightarrow \Delta W = \Delta U$$

$$\Rightarrow \Delta W_{ab} = C_V (T_1 - T_2) = -\Delta W_{cd}.$$

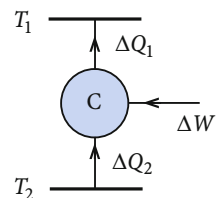
$$b \rightarrow c$$

Isotherme

$$\Delta W_{bc} = - \int_b^c p(V) dV = -nR T_1 \int_{V_b}^{V_c} \frac{dV}{V}$$

$$= -nR T_1 \ln \frac{V_c}{V_b}. \quad (2.34)$$

Abb. 2.7 Symbolische Darstellung des Carnot-Prozesses als Wärmepumpe



$$c \rightarrow d$$

Adiabate s. ($a \rightarrow b$)

$$d \rightarrow a$$

Isotherme

$$\Delta W_{da} = -n R T_2 \ln \frac{V_a}{V_d}. \quad (2.35)$$

Auf den Adiabaten gilt nach (2.24):

$$\begin{aligned} T_2 V_a^{\gamma-1} &= T_1 V_b^{\gamma-1}, \\ T_2 V_d^{\gamma-1} &= T_1 V_c^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_a}{V_d} = \frac{V_b}{V_c}. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für die gesamte Arbeitsleistung:

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta W_{ab} + \Delta W_{bc} + \Delta W_{cd} + \Delta W_{da} \\ &= \Delta W_{bc} + \Delta W_{da} \\ \Rightarrow \Delta W &= -n R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_d}{V_a} < 0. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Auf der Isothermen $b \rightarrow c$ ist $\Delta U = 0$ und damit

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_{bc} = n R T_1 \ln \frac{V_c}{V_b} = n R T_1 \ln \frac{V_d}{V_a} > 0.$$

Dies ergibt nach (2.32) als **Wirkungsgrad** η_C der **Carnot-Maschine**:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.37)$$

Als direkte Folge des Zweiten Hauptsatzes leiten wir nun die folgenden beiden **Behauptungen** ab:

1. Der Carnot-Prozess hat den **höchsten** Wirkungsgrad von allen periodisch zwischen zwei Wärmebädern arbeitenden Maschinen.
2. η_C wird von allen **reversibel** arbeitenden Maschinen erreicht.

Beweis

Die Maschinen seien so dimensioniert, dass $\Delta Q_{b_2} = -\Delta Q_{a_2} < 0$ ist, d. h., das Wärmebad $WB(T_2)$ bleibt unbeeinflusst (Abb. 2.8). $WB(T_1)$ tauscht dagegen mit dem Gesamtsystem $C_a \cup C_b^*$ die Wärme

$$\Delta Q = \Delta Q_{b_1} + \Delta Q_{a_1}$$

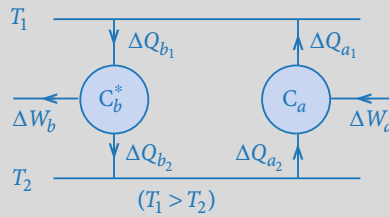


Abb. 2.8 Schematische Anordnung einer Carnot-Maschine und einer Wärmekraftmaschine zur Untersuchung des Wirkungsgrades des Carnot-Prozesses. C_a : Carnot-Maschine als Wärmepumpe geschaltet. C_b^* : Wärmekraftmaschine, nicht notwendig reversibel

aus. Nach dem Zweiten Hauptsatz muss

$$\Delta Q \leq 0$$

sein, da sonst vom System $C_a \cup C_b^*$ nichts anderes bewirkt würde, als Wärme dem Bad $WB(T_1)$ zu entnehmen und vollständig in Arbeit zu verwandeln.

$$\eta_{C_a} = \eta_C = 1 + \frac{-\Delta Q_{a2}}{-\Delta Q_{a1}} \Leftrightarrow \Delta Q_{a1} = \Delta Q_{a2} \frac{1}{\eta_C - 1},$$

$$\eta_{C_b^*} = 1 + \frac{\Delta Q_{b2}}{\Delta Q_{b1}} = 1 - \frac{\Delta Q_{a2}}{\Delta Q_{b1}} \Leftrightarrow \Delta Q_{b1} = -\Delta Q_{a2} \frac{1}{\eta_{C_b^*} - 1}.$$

Nach Einsetzen ergibt sich:

$$0 \geq \Delta Q_{b1} + \Delta Q_{a1} = \Delta Q_{a2} \left(\frac{1}{\eta_C - 1} - \frac{1}{\eta_{C_b^*} - 1} \right).$$

Da ΔQ_{a2} positiv ist, folgt die Behauptung 1.:

$$\eta_{C_b^*} \leq \eta_C. \quad (2.38)$$

Handelt es sich bei C_b^* um eine reversible Maschine, so lässt sich der Umlaufsinn in der skizzierten Anordnung auch umkehren. Alle obigen Ausdrücke behalten ihre Gültigkeit, bis auf die Aussage $\Delta Q_{a2} > 0$, die nun $\Delta Q_{a2} < 0$ lauten muss. Für Maschinen, die zwischen den beiden Wärmebädern reversibel arbeiten, gilt dann neben (2.38) auch $\eta_{C_b^*} \geq \eta_C$. Es kann also nur das Gleichheitszeichen richtig sein. Damit ist auch die Behauptung 2. bewiesen.

Der Wirkungsgrad η_C **reversibler** Kreisprozesse ist also universell!

2.6 Absolute, thermodynamische Temperaturskala

Wir haben gesehen, dass der universelle Wirkungsgrad η_C der Carnot-Maschine nur von den Temperaturen der beteiligten Wärmebäder $WB(T_1)$ und $WB(T_2)$ abhängt, wenn wir als Arbeitssubstanz ein ideales Gas verwenden. Dabei erinnern wir uns, dass wir die Temperatur T selbst in (1.3) bzw. (1.5) über die Zustandsgleichung des idealen Gases eingeführt haben. Es ist natürlich eine etwas unschöne Sache, dass wir ein im strengen Sinne gar nicht existierendes System zur Definitionsgrundlage eines so wichtigen Begriffes wie *Temperatur* haben machen müssen und außerdem damit eine Maschine betreiben, über die wir noch eine Fülle weit reichender Folgerungen ableiten wollen.

Es stellt sich aber heraus, dass wir auch **umgekehrt** den universellen Wirkungsgrad η_C der Carnot-Maschine ausnutzen können, um die Temperaturen ϑ_1, ϑ_2 der beteiligten Wärmebäder erst zu **definieren**. Das geht deshalb, weil der Beweis der Universalität des Wirkungsgrades reversibler Kreisprozesse, so wie wir ihn im letzten Abschnitt geführt haben, die Voraussetzung *ideales Gas* gar nicht benötigte, sondern ganz allgemein aus dem Zweiten Hauptsatz resultierte. – Da andererseits η_C als Verhältnis zweier Energiebeträge direkt und bequem messbar ist, wollen wir über η_C jetzt eine

- universelle, substanzunabhängige, thermodynamische Temperaturskala

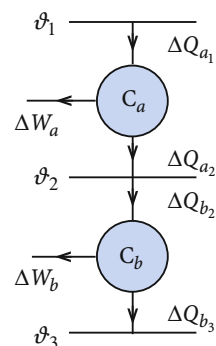
eingeführen.

ϑ : Willkürliche Temperaturskala, so eingerichtet, dass gilt:

$$\text{wärmer} \Leftrightarrow \text{größeres } \vartheta.$$

Wir betrachten drei Wärmebäder $WB(\vartheta_1)$, $WB(\vartheta_2)$ und $WB(\vartheta_3)$ mit $\vartheta_1 > \vartheta_2 > \vartheta_3$ (Abb. 2.9):

Abb. 2.9 Schematische Kombination von Carnot-Maschinen zur Festlegung einer absoluten, substanzunabhängigen Temperaturskala



C_a , C_b seien irgendwelche, zwischen $WB(\vartheta_1)$ und $WB(\vartheta_2)$ bzw. zwischen $WB(\vartheta_2)$ und $WB(\vartheta_3)$ reversibel arbeitende Wärmekraftmaschinen. Die Maschine C_b sei dabei so dimensioniert, dass

$$\Delta Q_{b_2} = -\Delta Q_{a_2} .$$

Mit $WB(\vartheta_2)$ geschieht also insgesamt nichts. Die Wirkungsgrade der beiden Maschinen

$$\eta_{C_a} = 1 + \frac{\Delta Q_{a_2}}{\Delta Q_{a_1}} ,$$

$$\eta_{C_b} = 1 + \frac{\Delta Q_{b_3}}{\Delta Q_{b_2}}$$

sind universell, d. h., jede andere reversible Maschine würde denselben Wirkungsgrad liefern. Die Wirkungsgrade sind ferner unabhängig von der Arbeitssubstanz. Wenn aber die Art der Maschine keine Rolle spielt, so können die Wirkungsgrade nur von den *Temperaturen* ϑ_i der Wärmebäder abhängen. Andere unterscheidende Merkmale gibt es in dem obigen System nicht. Deshalb sind die folgenden Ansätze sinnvoll:

$$\eta_{C_a} = 1 - f(\vartheta_1, \vartheta_2) ,$$

$$\eta_{C_b} = 1 - f(\vartheta_2, \vartheta_3) .$$

Da die Maschinen so dimensioniert sind, dass $WB(\vartheta_2)$ letztlich inaktiv bleibt, können wir das Gesamtsystem auch als eine einzige zwischen $WB(\vartheta_1)$ und $WB(\vartheta_3)$ reversibel laufende Maschine auffassen:

$$\eta_{C_{ab}} = 1 - f(\vartheta_1, \vartheta_3) .$$

Für die Arbeitsleistungen gilt damit:

$$-\Delta W_a = \Delta Q_{a_1} (1 - f(\vartheta_1, \vartheta_2)) ,$$

$$-\Delta W_b = \Delta Q_{b_2} (1 - f(\vartheta_2, \vartheta_3)) ,$$

$$-\Delta W_{ab} = \Delta Q_{a_1} (1 - f(\vartheta_1, \vartheta_3)) .$$

Ferner gilt:

$$\Delta Q_{b_2} = -\Delta Q_{a_2} = -\Delta Q_{a_1} (\eta_{C_a} - 1) = \Delta Q_{a_1} f(\vartheta_1, \vartheta_2) .$$

Nutzt man dann noch

$$\Delta W_{ab} = \Delta W_a + \Delta W_b$$

aus, so bleibt:

$$(1 - f(\vartheta_1, \vartheta_3)) = (1 - f(\vartheta_1, \vartheta_2)) + f(\vartheta_1, \vartheta_2) (1 - f(\vartheta_2, \vartheta_3)) .$$

Dies liefert die folgende Bestimmungsgleichung:

$$f(\vartheta_1, \vartheta_3) = f(\vartheta_1, \vartheta_2) f(\vartheta_2, \vartheta_3) . \quad (2.39)$$

Wegen

$$\ln f(\vartheta_1, \vartheta_3) = \ln f(\vartheta_1, \vartheta_2) + \ln f(\vartheta_2, \vartheta_3)$$

folgt dann auch

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta_1} \ln f(\vartheta_1, \vartheta_3) = \frac{\partial}{\partial \vartheta_1} \ln f(\vartheta_1, \vartheta_2) .$$

Dieses kann wiederum nur dann richtig sein, wenn sich f wie folgt schreiben lässt:

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \alpha(\vartheta_1) \beta(\vartheta_2) .$$

Dies wird in (2.39) eingesetzt:

$$\begin{aligned} \alpha(\vartheta_1) \beta(\vartheta_3) &= \alpha(\vartheta_1) \beta(\vartheta_2) \alpha(\vartheta_2) \beta(\vartheta_3) \\ \Leftrightarrow 1 &= \alpha(\vartheta_2) \beta(\vartheta_2) \Leftrightarrow \alpha(\vartheta) = \beta^{-1}(\vartheta) . \end{aligned}$$

Das bedeutet für f

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\beta(\vartheta_2)}{\beta(\vartheta_1)}$$

und damit für den Wirkungsgrad:

$$\eta_{Ca} = 1 - \frac{\beta(\vartheta_2)}{\beta(\vartheta_1)} . \quad (2.40)$$

$\beta(\vartheta)$ ist dabei eine zunächst noch völlig willkürliche Funktion. Dieser Ausdruck ist formal identisch mit dem η_C , das wir in (2.37) mit dem idealen Gas als Arbeitssubstanz gefunden hatten. $\beta(\vartheta)$ ist bestimmt, falls wir einem einzigen Wärmebad einen Wert

$$T^* = \beta(\vartheta^*)$$

zuordnen. Dann liefert jede reversible Maschine eindeutig die Temperaturverhältnisse T/T^* . Man vereinbart:

$$T^* = 273,16 \text{ K} : \quad \text{Tripelpunkt des Wassers.} \quad (2.41)$$

Damit definiert $T = \beta(\vartheta)$ eine absolute, substanzunabhängige Temperatur

$$T = T^* (1 - \eta_C(T^*, T)) , \quad (2.42)$$

die mit der bisher verwendeten idealen Gastemperatur identisch ist.

2.7 Entropie als Zustandsgröße

Die bisherigen Schlussweisen, die sämtlich auf dem Zweiten Hauptsatz basierten, erlauben uns nun, die für die Thermodynamik wohl wichtigste Größe einzuführen, nämlich die **Entropie**.

Wir hatten für den Wirkungsgrad der Carnot-Maschine gefunden:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}.$$

Dies bedeutet:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0. \quad (2.43)$$

Dieses Ergebnis wollen wir nun weiter verallgemeinern.

Ein thermodynamisches System durchlaufe quasistatisch einen (nicht notwendig reversiblen) Kreisprozess K . Zur Beschreibung der Temperaturänderung zerlegen wir den Zyklus in n Schritte (Abb. 2.10), während derer die Temperatur des Systems durch dessen Kontakt mit einem Wärmebad

$$WB(T_i); \quad i = 1, 2, \dots, n$$

konstant ist. Dabei findet ein Wärmeaustausch δQ_i statt, der positiv wie negativ sein kann. Nach dem Ersten Hauptsatz gilt dann für die gesamte Arbeitsleistung auf K :

$$\Delta W_K = - \sum_{i=1}^n \delta Q_i.$$

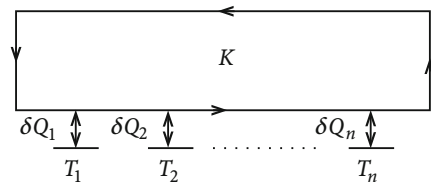
Wir koppeln nun an jedes $WB(T_i)$ eine Carnot-Maschine C_i , die zwischen diesem $WB(T_i)$ und einem Wärmebad $WB(T_0)$ arbeitet, wobei

$$T_0 > T_i \quad \forall i$$

gelten soll. Jedes C_i kann sowohl als Wärmekraftmaschine als auch als Wärmepumpe arbeiten (Abb. 2.11). Wir dimensionieren die C_i so, dass sie gerade die Wärmemenge von $WB(T_i)$ aufnehmen, die von dem System an $WB(T_i)$ abgegeben wurde (bzw. umgekehrt):

$$\delta Q_{C_i} = -\delta Q_i \quad \forall i.$$

Abb. 2.10 Kreisprozess in Kontakt mit n Wärmebädern verschiedener Temperaturen



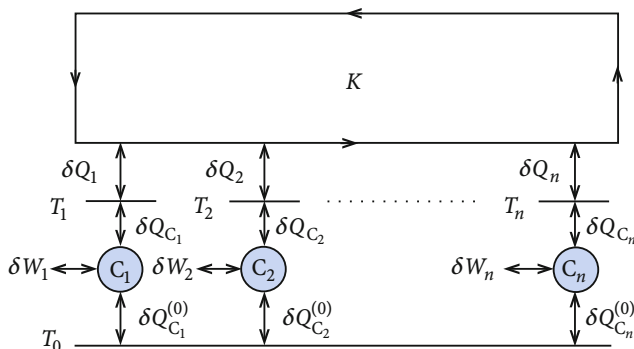


Abb. 2.11 Kreisprozess in Kontakt mit n Wärmebädern unterschiedlicher Temperaturen T_i , wobei an jedes Wärmebad eine Carnot-Maschine angekoppelt ist, die zwischen T_i und der festen Temperatur T_0 arbeitet. (Beweis der Clausius'schen Ungleichung)

Für jede Carnot-Maschine gilt:

$$\delta Q_{C_i}^{(0)} = -\frac{T_0}{T_i} \delta Q_{C_i} = \frac{T_0}{T_i} \delta Q_i .$$

Das System der Carnot-Maschinen leistet dann insgesamt die Arbeit:

$$\begin{aligned} \Delta W_C &= \sum_{i=1}^n \delta W_i = - \sum_{i=1}^n \eta_{C_i} \delta Q_{C_i}^{(0)} \\ &= - \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_i}{T_0}\right) \frac{T_0}{T_i} \delta Q_i = \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \delta Q_i . \end{aligned}$$

Bei dem **gesamten Zyklus**

$$K + \{C_1 + C_2 + \dots + C_n\} \quad (\text{Kreisprozess})$$

wird die Wärmemenge

$$\Delta Q^{(0)} = \sum_{i=1}^n \delta Q_{C_i}^{(0)} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \quad (2.44)$$

mit $WB(T_0)$ ausgetauscht und dabei die Arbeit

$$\Delta W = \Delta W_K + \Delta W_C = -T_0 \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \quad (2.45)$$

geleistet. Sonst ist nichts passiert. Der Erste Hauptsatz ist offensichtlich erfüllt:

$$\Delta W = -\Delta Q^{(0)} .$$

Der Zweite Hauptsatz fordert nun aber, dass

$$\Delta W \geq 0 \quad (2.46)$$

ist. Im umgekehrten Fall wäre nämlich nichts anderes passiert, als dass das thermodynamische Gesamtsystem Wärme $\Delta Q^{(0)}$ aus $WB(T_0)$ aufgenommen und vollständig in Arbeit $\Delta W \leq 0$ verwandelt hätte. Das ist aber unmöglich. Damit folgt aus (2.45) und (2.46) das wichtige Ergebnis

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (2.47)$$

das nur noch *Daten* des ursprünglichen Zyklus K enthält. Ist dieser sogar reversibel, dann lässt sich der Durchlaufsinn von K umkehren. An den obigen Überlegungen ändert sich überhaupt nichts. Die Größen δQ_i in (2.47) haben jedoch ihr Vorzeichen geändert. Da (2.47) aber für beide Durchlaufrichtungen gleichermaßen richtig ist, führt nur das Gleichheitszeichen nicht zum Widerspruch:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0 \Leftrightarrow K \text{ reversibel} . \quad (2.48)$$

Durch Verallgemeinerung auf $n \rightarrow \infty$ Teilschritte ergibt sich aus (2.47) und (2.48) die fundamentale

Clausius'sche Ungleichung

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 . \quad (2.49)$$

Für reversible Prozesse gilt:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0 . \quad (2.50)$$

Diese letzte Beziehung definiert eine Zustandsgröße. Sei

A_0 : fester Punkt des Zustandsraums,

dann ist das Integral

$$\int_{A_0}^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

unabhängig vom Weg, auf dem wir im Zustandsraum vom Zustand A_0 zum Zustand A gelangen, und bei festem A_0 eine eindeutige Funktion des Zustands A . Die so genannte **Entropie** S ,

$$S(A) = \int_{A_0}^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad (2.51)$$

ist also eine bis auf eine additive Konstante festgelegte Zustandsgröße mit dem **totalen** Differential

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (2.52)$$

$1/T$ ist somit der integrierende Faktor (1.34), der aus der nicht integrierbaren Differentialform δQ ein totales Differential macht (s. Aufgabe 2.9.1).

Man beachte, dass die Entropie stets über einen reversiblen Weg von A_0 nach A zu **berechnen** ist. Dabei ist es unerheblich, wie das System den Zustand A **tatsächlich erreicht** hat, ob reversibel oder irreversibel (Abb. 2.12). Man benötigt zur Bestimmung von $S(A)$ also stets einen reversiblen *Ersatzprozess*. Für eine **beliebige** Zustandsänderung Z gilt:

$$S(A_2) - S(A_1) \geq \int_{\substack{A_1 \\ (Z)}}^{A_2} \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.53)$$

Beweis

R : reversibler Ersatzprozess. Auf diesem gilt:

$$S(A_2) - S(A_1) = \int_{\substack{A_1 \\ (R)}}^{A_2} \frac{\delta Q}{T}.$$

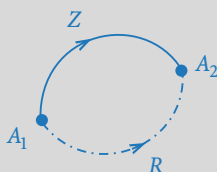


Abb. 2.12 Weg einer nicht notwendig reversiblen Zustandsänderung Z , gekoppelt mit einem reversiblen Ersatzprozess R

Da der Weg R reversibel ist, lässt er sich auch umkehren und mit Z zu einem Kreisprozess kombinieren, für den dann nach der Clausius'schen Ungleichung (2.49)

gelten muss:

$$\int_{A_1(Z)}^{A_2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{A_2(-R)}^{A_1} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \Leftrightarrow - \int_{A_2(-R)}^{A_1} \frac{\delta Q}{T} \geq \int_{A_1(Z)}^{A_2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Leftrightarrow S(A_2) - S(A_1) \geq \int_{A_1(Z)}^{A_2} \frac{\delta Q}{T} \quad \text{q. e. d.}$$

Zur Ableitung der Ergebnisse (2.49) bis (2.53) haben wir lediglich die Gültigkeit des Zweiten Hauptsatzes voraussetzen müssen. Wir gewinnen deshalb umgekehrt aus diesen Resultaten eine

mathematische Formulierung des Zweiten Hauptsatzes

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} . \quad (2.54)$$

(Gleichheitszeichen für reversible Prozesse!)

Kombiniert man den Ersten und den Zweiten Hauptsatz, so ergibt sich die

Grundrelation der Thermodynamik

$$T dS \geq dU - \delta W - \delta E_C . \quad (2.55)$$

Mit dieser Grundrelation, mit der Definition der Entropie als neuer Zustandsgröße (2.51) sowie der Einführung der thermodynamischen Temperatur (2.42) sind die zentralen Begriffe der phänomenologischen Thermodynamik begründet. Die folgenden Überlegungen stellen deshalb mehr oder weniger Schlussfolgerungen aus diesem Grundkonzept dar.

Betrachten wir als ersten **Spezialfall** ein

$$\text{isoliertes System: } dS \geq 0 . \quad (2.56)$$

Das isolierte System kann per definitionem keine Wärme mit der Umgebung austauschen. Solange in einem solchen System noch (irreversible) Prozesse ablaufen können, kann die

Entropie nur zunehmen. Sie ist deshalb **maximal** im Gleichgewichtszustand. Der Übergang ins Gleichgewicht ist irreversibel. Entropie-Zuwachs ohne Austausch kennzeichnet irreversible Prozesse. Wir wollen die physikalische Bedeutung der Entropie an einem einfachen Beispiel illustrieren:

- ▶ isotherme Expansion des idealen Gases.

1) Reversibel

Das Gas verschiebe einen Kolben, der mit einer Feder an einer Wand befestigt ist (Abb. 2.13). Die Arbeit, die das Gas beim Verschieben des Kolbens leistet, ist in der Feder gespeichert und kann im Prinzip dazu dienen, die Verschiebung wieder rückgängig zu machen. Die Expansion des Gases ist damit reversibel. – Das Gas befinde sich in einem Wärmebad $WB(T)$, sämtliche Zustandsänderungen verlaufen damit isotherm:

$$U = U(T) \Rightarrow \Delta U = 0 .$$

Nach dem Ersten Hauptsatz gilt dann:

$$\Delta Q = -\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Bei dieser reversiblen Zustandsänderung ändert sich gemäß (2.54) die Entropie:

$$(\Delta S)_{\text{Gas}} = \frac{\Delta Q}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Die zur Arbeitsleistung benötigte Wärmemenge ΔQ wurde dem Wärmebad entnommen und kann durch Kompression des Gases beim Entspannen der Feder an dieses wieder zurückgegeben werden. Auch die Vorgänge im Wärmebad sind deshalb reversibel:

$$(\Delta S)_{WB} = \frac{-\Delta Q}{T} = -(\Delta S)_{\text{Gas}} .$$

Die Entropie des Gesamtsystems hat sich also nicht geändert.

Abb. 2.13 Schematische Anordnung für eine reversible Expansion des idealen Gases

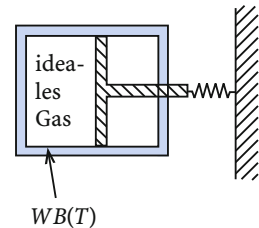
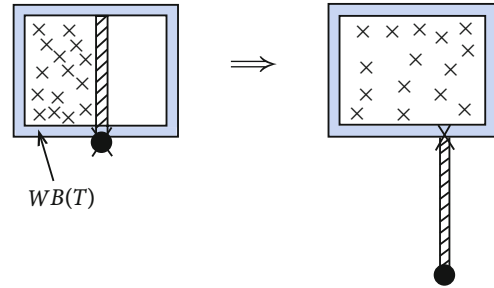


Abb. 2.14 Freie Expansion des idealen Gases als Beispiel eines irreversiblen Prozesses



2) Irreversibel

Der analoge irreversible Prozess wäre die **freie** Expansion des idealen Gases (Abb. 2.14): Bei der freien Expansion leistet das Gas keine Arbeit. Es wird deshalb dem Wärmespeicher keine Wärme entzogen. Den Zeitablauf dieses irreversiblen Prozesses können wir nicht beschreiben. Anfangs- und Endzustand sind jedoch Gleichgewichtszustände. Sie entsprechen denen des Vorgangs 1). 1) ist also der reversible Ersatzprozess für 2). Die Entropieänderung des Gases ist deshalb dieselbe wie unter 1):

$$(\Delta S)_{\text{Gas}} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Wegen $\Delta Q = 0$ ist jedoch

$$(\Delta S)_{WB} = 0 .$$

Die Entropie des Gesamtsystems hat sich demnach erhöht. $T(\Delta S)_{\text{tot}}$ ist gerade der Energiebetrag, der im reversiblen Fall 1) in *verwertbare* Arbeit ($-\Delta W$) umgewandelt wurde. Das bedeutet:

- Irreversibilität verschenkt verwertbare Energie.

2.8 Einfache Folgerungen aus den Hauptsätzen

Wir betrachten reversible Prozesse in geschlossenen Systemen. Dafür liest sich die Grundrelation (2.55) wie folgt:

$$T dS = dU - \delta W . \quad (2.57)$$

Eine Reihe von wichtigen Schlussfolgerungen ergeben sich bereits aus der Tatsache, dass dS und dU totale Differentiale sind. Wir denken zunächst an T und V als unabhängige Zustandsvariable (Gas!):

$$\begin{aligned} S &= S(T, V); \quad U = U(T, V) \\ \Rightarrow dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV , \end{aligned}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV .$$

Einsetzen ergibt:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV . \quad (2.58)$$

Da dS ein totales Differential ist, sind die Integrabilitätsbedingungen erfüllt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T &= - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \\ &+ \frac{1}{T} \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right\} . \end{aligned}$$

Da auch dU ein totales Differential ist, vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p . \quad (2.59)$$

Die rechte Seite ist allein durch die Zustandsgleichung bestimmt. Bei bekannter Wärmekapazität C_V lässt sich somit die innere Energie $U(T, V)$ allein aus der Zustandsgleichung herleiten.

Beispiele

1) Ideales Gas

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{nR}{V} - p = 0 . \quad (2.60)$$

Die Aussage des Gay-Lussac-Versuchs, dass die innere Energie des idealen Gases nicht vom Volumen abhängt, ist also eine unmittelbare Folge der Grundrelation:

$$U = U(T) = C_V T + \text{const} . \quad (2.61)$$

2) Van der Waals-Gas

Mit der Zustandsgleichung (1.14) in (2.59) findet man (s. Aufgabe 2.9.11):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = a \frac{n^2}{V^2} . \quad (2.62)$$

Aufgrund der Teilchenwechselwirkungen ist die innere Energie nun volumenabhängig:

$$U = U(T, V) = C_V T - a \frac{n^2}{V} + \text{const} \quad (2.63)$$

($C_V = \text{const}$ vorausgesetzt!)

3) Photonengas

Setzen wir (2.8) in (2.59) ein, so folgt:

$$\varepsilon(T) = \frac{1}{3} T \frac{d\varepsilon}{dT} - \frac{1}{3} \varepsilon(T) \Leftrightarrow 4\varepsilon(T) = T \frac{d\varepsilon}{dT} .$$

Die Lösung ist das **Stefan-Boltzmann-Gesetz**:

$$\varepsilon(T) = \text{const } T^4 . \quad (2.64)$$

Als Folge des Ersten Hauptsatzes hatten wir für die Differenz der **Wärmekapazitäten** C_p und C_V bereits in (2.17)

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

gefunden. Daraus wird mit (2.59):

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \quad (2.65)$$

Diese Differenz ist also allein durch die thermische Zustandsgleichung bestimmt.

Die rechte Seite lässt sich durch relativ leicht messbare *Response-Funktionen* ausdrücken.

Definition 2.8.1

1.

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p , \quad (2.66)$$

2.

isobarer, thermischer Ausdehnungskoeffizient.

$$\kappa_{T(s)} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T(s)} , \quad (2.67)$$

isotherme (adiabatische) Kompressibilität.

Mit der *Kettenregel* (Aufgabe 1.6.2)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1 \quad (2.68)$$

sowie

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{1}{V\beta}$$

folgt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa_T}. \quad (2.69)$$

Eingesetzt in (2.65) ergibt dies:

$$C_p - C_V = \frac{T V \beta^2}{\kappa_T}. \quad (2.70)$$

Die mechanische Stabilität des Systems erfordert

$$\kappa_T \geq 0. \quad (2.71)$$

Diese plausible Relation lässt sich in der Statistischen Mechanik auch explizit beweisen. Sie hat zur Folge:

$$C_p > C_V. \quad (2.72)$$

Diese Relation ist anschaulich klar, da bei konstantem Druck p für die gleiche Temperaturerhöhung dT „mehr δQ “ notwendig ist als bei konstantem Volumen, da im ersten Fall auch Volumenarbeit zu leisten ist, die bei C_V wegen $V = \text{const}$, d. h. $dV = 0$, wegfällt.

Wir haben bisher T und V als unabhängige Zustandsvariable vorausgesetzt. Experimentelle Randbedingungen könnten jedoch T und p bzw. V und p als *bequemer messbar* erscheinen lassen. Man hat dann die relevanten Zustandsfunktionen in dem betreffenden Variablensatz zu formulieren. Das wollen wir zum Schluss am Beispiel der Entropie demonstrieren. Wir leiten die so genannten **$T dS$ -Gleichungen** ab.

1. $S = S(T, V)$

Das ist der Fall, den wir schon diskutiert haben. Setzt man (2.59) in (2.58) ein und nutzt (2.69) aus, so bleibt:

$$T dS = C_V dT + T \frac{\beta}{\kappa_T} dV. \quad (2.73)$$

Auch die Berechnung der Entropie erfordert neben der thermischen Zustandsgleichung ($\Rightarrow \beta, \kappa_T$) nur die Kenntnis von C_V .

2. $S = S(T, p)$

$$V = V(T, p) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp.$$

Das wird in (2.58) eingesetzt:

$$\begin{aligned}
 T \, dS &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \\
 &\quad + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \\
 &\stackrel{(2.16)}{=} C_p dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \\
 &\stackrel{(2.69)}{=} C_p dT + T \left(\frac{\beta}{\kappa_T} \right) (-V \kappa_T) dp .
 \end{aligned}$$

Damit lautet die $T \, dS$ -Gleichung in den Variablen (T, p) :

$$T \, dS = C_p dT - T V \beta dp . \quad (2.74)$$

3. $S = S(V, p)$

$$T = T(p, V) \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV .$$

Einsetzen in (2.58),

$$T \, dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV ,$$

ergibt als Zwischenergebnis:

$$T \, dS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left[C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dV . \quad (2.75)$$

Mit (2.69) folgt:

$$\begin{aligned}
 C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V &= C_V \frac{\kappa_T}{\beta} , \\
 \left[C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] &= \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left[C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \\
 &\stackrel{(2.65)}{=} C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \stackrel{(2.66)}{=} \frac{C_p}{V \beta} .
 \end{aligned}$$

Damit haben wir die dritte $T \, dS$ -Gleichung gefunden:

$$T \, dS = C_V \frac{\kappa_T}{\beta} dp + \frac{C_p}{V \beta} dV . \quad (2.76)$$

Wertet man diese TdS -Gleichungen speziell für adiabatisch-reversible Prozesse ($S = \text{const}$) aus, so ergeben sich einige weitere nützliche Relationen:

$$(2.73) \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -\frac{C_V \kappa_T}{T \beta},$$

$$(2.74) \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = \frac{C_p}{T V \beta}$$

$$\Rightarrow \frac{C_p}{V C_V \kappa_T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{V \kappa_S}.$$

Dies ergibt:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \quad (2.77)$$

Wegen (2.72) ist also stets $\kappa_T > \kappa_S$. Wenn wir diese Gleichung mit (2.70) kombinieren, so können wir noch explizit nach C_p und C_V auflösen:

$$C_p - C_V = \frac{T V \beta^2}{\kappa_T} = C_p - \frac{\kappa_S}{\kappa_T} C_p$$

$$\Rightarrow C_p = \frac{T V \beta^2}{\kappa_T - \kappa_S}, \quad (2.78)$$

$$C_V = \frac{T V \beta^2 \kappa_S}{\kappa_T (\kappa_T - \kappa_S)}. \quad (2.79)$$

Analoge Beziehungen, wie wir sie hier für das fluide System (Gas-Flüssigkeit) abgeleitet haben, gelten auch für **magnetische Systeme**, wenn man die entsprechenden *Response-Funktionen* einsetzt. Die Kompressibilität wird durch die

isotherme (adiabatische) Suszeptibilität

$$\chi_{T(S)} = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T(S)} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_{T(S)} \quad (2.80)$$

ersetzt. Man beachte jedoch, dass Suszeptibilitäten im Gegensatz zu den Kompressibilitäten auch negativ werden können. (Diamagnetismus!, vgl. Abschn. 3.4.2, Band. 3.) Der Ausdehnungskoeffizient hat sein Analogon in der Größe

$$\beta_H = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H, \quad (2.81)$$

die im Bereich des Magnetismus keinen speziellen Namen trägt. – Das Volumen V ist für die magnetischen Systeme als konstanter Parameter anzusehen, also keine Zustandsvara-

ble wie im fluiden System. Beachtet man die Zuordnungen:

Magnet	↔	Gas
$\mu_0 H$		p
m		$-V$
$\frac{V}{\mu_0} \chi_T(s)$		$V \kappa_T(s)$
$C_{H,m}$		$C_{p,V}$
$V \beta_H$		$-V \beta$,

dann findet man mit (2.70), (2.77) und (2.78):

$$\chi_T = \mu_0 V \frac{T \beta_H^2}{C_H - C_m} \, , \tag{2.82}$$

$$C_H = \mu_0 V \frac{T \beta_H^2}{\chi_T - \chi_S} \, , \tag{2.83}$$

$$\frac{C_H}{C_m} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \, . \tag{2.84}$$

2.9 Aufgaben

Aufgabe 2.9.1

- 1. Zeigen Sie, dass δQ kein totales Differential ist. Benutzt werden darf der Erste Hauptsatz und die Tatsache, dass dU dagegen ein solches totales Differential darstellt.
- 2. Suchen Sie am Beispiel des idealen Gases einen integrierenden Faktor $\mu(T, V)$, der aus δQ ein totales Differential $dy = \mu(T, V) \delta Q$ macht und
 - a) nur von T ($\mu = \mu(T)$),
 - b) nur von V ($\mu = \mu(V)$) abhängt.

Aufgabe 2.9.2

Zeigen Sie, dass längs der Kurve

$$p V^n = \text{const} \qquad (n = \text{const})$$

für ein ideales Gas das Verhältnis von zugeführter Wärme und geleisteter Arbeit konstant ist.

Aufgabe 2.9.3

Die Volumenänderung eines idealen Gases erfolge gemäß

$$\frac{dp}{p} = a \frac{dV}{V}$$

Dabei ist a eine vorgegebene Konstante. Bestimmen Sie $p = p(V)$, $V = V(T)$ und die Wärmekapazität $c_a = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_a$. Wie muss a gewählt werden, damit die Zustandsänderung isobar, isochor, isotherm bzw. adiabatisch verläuft?

Aufgabe 2.9.4

1. Leiten Sie die allgemeine Form der thermischen Zustandsgleichung für ein System ab, das die Beziehung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

erfüllt.

2. Ein Gas mit konstanter Teilchenzahl erfülle die Beziehungen:

$$p = \frac{1}{V} f(T) ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = bp \quad (b = \text{const.})$$

Bestimmen Sie die Funktion $f(T)$!

Aufgabe 2.9.5

Beweisen Sie, dass sich eine Adiabate und eine Isotherme nicht zweimal schneiden können!

Aufgabe 2.9.6

Für nicht zu tiefe Temperaturen stellt das Curie-Gesetz die Zustandsgleichung des idealen Paramagneten dar.

1. Zeigen Sie, dass für die Wärmekapazitäten

$$C_m = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_m ; \quad C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H + \mu_0 \frac{V}{C} M^2$$

gilt (C = Curie-Konstante).

2. Leiten Sie für adiabatische Zustandsänderungen die folgende Beziehung ab:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_{\text{ad}} = \frac{C_m}{C_H} \frac{\mu_0 m - \left(\frac{\partial U}{\partial H} \right)_T}{\mu_0 H - \left(\frac{\partial U}{\partial m} \right)_T}.$$

Aufgabe 2.9.7

Ein thermisch isolierter Zylinder enthält in der Mitte eine reibungslos verschiebbare, thermisch isolierende Wand. In den beiden Kammern befinden sich zwei ideale Gase mit den in der Abbildung angegebenen Anfangsdaten. In der **linken** Kammer wird das Gas so lange erwärmt, bis das Gas in der rechten Kammer den Druck $p_r = 3p_0$ angenommen hat.

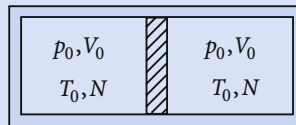


Abb. 2.15 Zwei ideale Gase in einem thermisch isolierten Zylinder, getrennt durch eine reibungslos verschiebbare, thermisch isolierende Wand

1. Welche Wärme hat das Gas rechts aufgenommen? Welche Arbeit wird vom *rechten* Gas geleistet?
2. Wie hoch sind die Endtemperaturen links und rechts?
3. Wie viel Wärme hat das Gas links aufgenommen?

Aufgabe 2.9.8

Ein Mol eines idealen zweiatomigen Gases wird bei konstanter Temperatur von 293 K quasistatisch von einem Anfangsdruck von $2 \cdot 10 \text{ N/m}^2$ auf den Enddruck $1 \cdot 10 \text{ N/m}^2$ entspannt. Über einen verschiebbaren Kolben wird dabei Arbeit geleistet.

1. Wie groß ist die geleistete Arbeit?
2. Welche Wärmemenge muss dem Gas zugeführt werden?

3. Wie groß ist die geleistete Arbeit, wenn die Expansion anstatt isotherm adiabatisch erfolgt?
4. Wie ändert sich dabei die Temperatur?

Aufgabe 2.9.9

Ein großes Gefäß endet in einer vertikalen, glattwandigen Röhre, die mit einer leicht beweglichen, aber dicht schließenden Kugel versehen ist. Das Gefäß sei mit einem idealen Gas gefüllt.

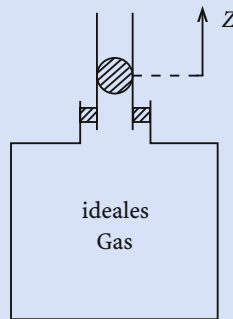


Abb. 2.16 Schematische Anordnung zum Rüchardt-Versuch

Die Kugel wird ein wenig aus der Ruhelage entfernt und dann losgelassen. Sie führt harmonische Schwingungen um die Ruhelage aus (Dämpfung vernachlässigt!). Die dabei stattfindenden Zustandsänderungen können in guter Näherung als adiabatisch angenommen werden.

Berechnen Sie $\gamma = C_p/C_V$ als Funktion der Periode τ der harmonischen Schwingung (Rüchardt-Versuch).

Aufgabe 2.9.10

Zwei Systeme A und B, deren innere Energien nur von T abhängen, sollen den Zustandsgleichungen

$$p V^2 = \alpha N T \quad (A),$$

$$p^2 V = \beta N T \quad (B)$$

genügen, wobei α, β Konstanten mit passender Dimension sind. Untersuchen Sie, ob sich für diese Systeme eine Entropie definieren lässt.

Aufgabe 2.9.11

1. Für ein reales Gas sei der Druck p eine lineare Funktion der Temperatur T :

$$p = \alpha(V) T + \beta(V) .$$

Zeigen Sie, dass dann die Wärmekapazität C_V nicht vom Volumen V abhängen kann.

2. Berechnen Sie für das van der Waals-Gas die Entropie $S = S(T, V)$ unter der Voraussetzung, dass C_V nicht von T abhängt.
3. Berechnen Sie die Temperaturänderung $\Delta T = T_2 - T_1$, die bei der *freien Expansion* eines van der Waals-Gases auftritt ($C_V \neq C_V(T)$). Dabei bedeutet *freie Expansion*: $U(T_1, V_1) = U(T_2, V_2)$.
4. Berechnen Sie für eine reversible adiabatische Zustandsänderung die *Adiabatengleichungen* des van der Waals-Gases.

Aufgabe 2.9.12

In einfacher Näherung gelte für einen Festkörper die folgende thermische Zustandsgleichung:

$$V = V_0 - \alpha p + \gamma T .$$

α und γ seien materialspezifische Parameter. Außerdem sei die Wärmekapazität bei konstantem Druck $c_p = \text{const.}$ gegeben. Berechnen Sie die Wärmekapazität c_V und die innere Energie $U(T, V)$ bzw. $U(T, p)$!

Aufgabe 2.9.13

1. Berechnen Sie für das van der Waals-Gas die Differenz der Wärmekapazitäten $c_p - c_V$. Schätzen Sie für kleine Modellparameter a, b die Korrektur zum idealen Gas ab!
2. Welche Temperaturänderung erfährt das van der Waals-Gas bei einer quasistatischen, reversiblen adiabatischen Expansion von V_0 auf $V > V_0$

Aufgabe 2.9.14

Gegeben sei eine Batterie (reversible elektrochemische Zelle), die im Ladungsbereich q_a bis $q_e > q_a$ ideal sein möge, d. h. die Potentialdifferenz, die durch die Ladungstren-

nung entsteht,

$$\varphi = \varphi(T, q) \equiv \varphi(T) \quad q_a \leq q \leq q_e$$

möge von der Ladung q unabhängig sein. Welche Wärmemenge ΔQ muss der Batterie bei isothermer Aufladung ($q_a \rightarrow q_e$) zugeführt werden? (Arbeitsdifferential $\delta W = \varphi dq$)

Aufgabe 2.9.15

Gegeben sei ein kalorisch ideales Gas ($pV = nRT$, $C_V = \text{const}$, $U = U(T)$).

1. Berechnen Sie seine Entropie $S = S(T, V)$.
2. Berechnen Sie die innere Energie U als Funktion von S und V .
3. Berechnen Sie die Entropieänderung, die bei einer freien Expansion des Gases von V_1 auf V_2 eintritt.

Aufgabe 2.9.16

Die Zustandsgleichung eines realen Gases sei durch den Ausdruck

$$pV = Nk_B T \left(1 + \frac{N}{V} f(T) \right)$$

gegeben, wobei $f(T)$ eine experimentell ermittelte Funktion ist. Unter der Voraussetzung, dass

$$C_V = \frac{3}{2} Nk_B - Nk_B \frac{N}{V} \frac{d}{dT} \left(T^2 \frac{df}{dT} \right)$$

gilt, berechnen Sie die innere Energie und die Entropie des Gases.

Aufgabe 2.9.17

Ein ideales Gas (n Mole, C_V bekannt) dehne sich reversibel

1. unter konstantem Druck p_0 (p_0 bekannt!),
2. bei konstanter Temperatur T_0 (T_0 bekannt!),
3. adiabatisch (Anfangsdruck p_1 bekannt!)

vom Volumen V_1 auf das Volumen V_2 aus. Berechnen Sie die Arbeitsleistung ΔW , die ausgetauschte Wärme ΔQ und die Entropieänderung ΔS als Funktionen von V_1 und V_2 .

Aufgabe 2.9.18

In einem idealen Gas wird reversibel und ohne Volumenänderung der Druck erhöht. Berechnen Sie ΔQ , ΔW und ΔS .

Aufgabe 2.9.19

Die Zustandsgleichung eines thermodynamischen Systems (Photonengas!) sei

$$p = \alpha \varepsilon(T); \quad \alpha = \text{const.}$$

$\varepsilon(T)$ ist dabei die innere Energie pro Volumeneinheit.

1. Bestimmen Sie die Temperaturabhängigkeit der inneren Energie.
2. Berechnen Sie die Entropie.

Aufgabe 2.9.20

Zwei verschiedene ideale Gase mit den Molzahlen n_1 und n_2 seien in einem Behälter vom Volumen $V = V_1 + V_2$ zunächst durch eine wärmeundurchlässige Wand voneinander getrennt. Der Druck p auf beiden Seiten sei gleich, die Temperaturen seien T_1 und T_2 . Die Wärmekapazitäten der beiden Gase seien gleich. – Nun werde die Trennwand entfernt.

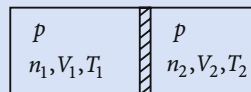


Abb. 2.17 Zwei verschiedene ideale Gase mit unterschiedlichen Temperaturen, zunächst getrennt durch eine wärmeundurchlässige Wand

1. Welche Mischungstemperatur stellt sich ein?
2. Wie groß ist die Entropieänderung?

3. Zeigen Sie, dass das Ergebnis von 2. nicht richtig sein kann, wenn die Gase in den beiden Kammern gleich sind und aus **nicht** unterscheidbaren Teilchen bestehen (Gibb'sches Paradoxon).

Aufgabe 2.9.21

Ein Stahlblock der Masse M und der konstanten Wärmekapazität C_p wird von einer Anfangstemperatur T_U , die gleich seiner Umgebungstemperatur ist, **isobar** auf die Temperatur $T_0 > T_U$ erwärmt.

1. Die Erwärmung möge durch direkten thermischen Kontakt des Blocks mit einem Wärmebad der Temperatur T_0 erfolgen. Welche Wärme gibt das Bad an den Block ab?
2. Zwischen Stahlblock und Wärmebad $WB(T_0)$ seien reversibel arbeitende Carnot-Maschinen geschaltet, die in infinitesimalen Schritten die Temperatur des Blockes durch entsprechende Wärmeentnahmen aus dem Bad erhöhen. Welche Wärmemenge muss das Bad insgesamt abgeben, damit der Block (quasi-statisch) auf die Temperatur T_0 erwärmt wird?
3. Berechnen Sie die Entropieänderungen der Erwärmungsprozesse 1) und 2), wobei daran zu denken ist, dass die Erwärmung des Blocks in 1) irreversibel erfolgt. Die Wärmeabgaben des Wärmebades selbst können als reversibel angenommen werden.

$$(\Delta S)_{WB}^{1),2)} = -\frac{\Delta Q_{1,2}}{T_0}$$

Aufgabe 2.9.22

Ein Carnot-Kreisprozess verlaufe zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 :

$$T_1 = 360 \text{ K} ; \quad T_2 = 300 \text{ K} .$$

Dem ersten Wärmebad wird die Wärme

$$\Delta Q_1 = 1 \text{ kJ}$$

entzogen. Berechnen Sie die bei einem Umlauf geleistete Arbeit.

Aufgabe 2.9.23

Ein ideales Gas mit der Wärmekapazität C_V durchlaufe reversibel den skizzierten Kreisprozess. p_a , V_a , T_a sowie p_b seien bekannt. Berechnen Sie

1. Volumen V und Temperatur T in den Zuständen b und c ,
2. ausgetauschte Wärmemengen, Energie- und Entropieänderungen bei jedem Teilprozess,
3. den Wirkungsgrad des Kreisprozesses.

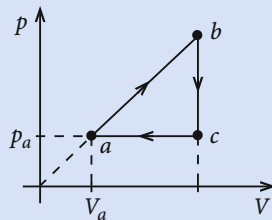


Abb. 2.18 Spezieller reversibler Kreisprozess für das ideale Gas

Aufgabe 2.9.24

Mit einem idealen Gas wird der skizzierte Kreisprozess reversibel durchgeführt. Berechnen Sie den Wirkungsgrad als Funktion von p_1 und p_2 .

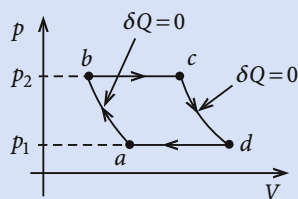


Abb. 2.19 Reversibler Kreisprozess für das ideale Gas aus Adiabaten und Isobaren

Aufgabe 2.9.25

Betrachten Sie in der T - S -Ebene den skizzierten reversiblen Kreisprozess eines idealen Gases.

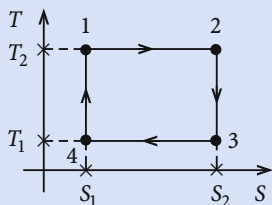


Abb. 2.20 Spezielle Darstellung des Carnot-Prozesses

1. Berechnen Sie die Wärmemengen, die das System auf den vier Teilstücken austauscht, als Funktion von T_1 , T_2 und S_1 , S_2 .
2. Bestimmen Sie die pro Umlauf geleistete Arbeit und geben Sie den Wirkungsgrad η an.
3. Wie sieht das pV -Diagramm dieses Prozesses aus?

Aufgabe 2.9.26

Ein ideales Gas durchlaufe reversibel den skizzierten Kreisprozess aus den Teilstücken (A), (B) und (C).

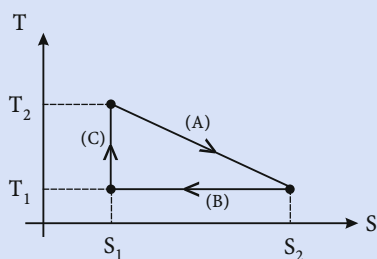


Abb. 2.21 Reversibler Kreisprozess im TS-Diagramm

Berechnen Sie die einzelnen Arbeitsleistungen und Wärmeaustauschbeiträge! Auf welchem Teilstück wird Wärme aufgenommen? Bestimmen Sie den Wirkungsgrad η der Wärmekraftmaschine!

Aufgabe 2.9.27

Betrachten Sie den skizzierten reversiblen Kreisprozess für ein ideales Gas (*Diesel-Prozess*). ($1 \rightarrow 2$) und ($3 \rightarrow 4$) sind Adiabaten. Wie groß ist die während eines Umlaufs vom System geleistete Arbeit? Welche Wärme muss zugeführt, welche muss abgeführt werden?

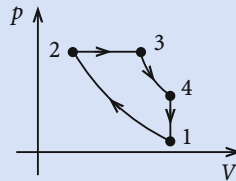


Abb. 2.22 Der Diesel-Prozess als spezieller reversibler Kreisprozess für das ideale Gas

Aufgabe 2.9.28

Der gezeichnete, aus zwei adiabatischen und zwei isochoren Ästen bestehende Kreisprozess werde mit einem idealen Gas als Arbeitssubstanz ausgeführt.

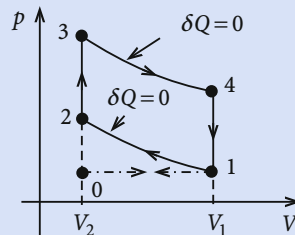


Abb. 2.23 Der Verbrennungsprozess im Otto-Motor als idealisierter Kreisprozess mit zwei Adiabaten und zwei Isochoren

1. Das Diagramm beschreibe einen idealisierten Viertakt-Verbrennungsmotor („Otto-Motor“). Welchen Taktten entsprechen die einzelnen Prozesse?
2. Berechnen Sie die im Kreisprozess geleistete Arbeit.
3. Wie würden Sie den Wirkungsgrad der Maschine definieren?
4. Wie verhält sich dieser Wirkungsgrad zu dem einer Carnot-Maschine, die zwischen der höchsten und der niedrigsten Temperatur arbeitet?

Aufgabe 2.9.29

Betrachten Sie den folgenden reversiblen Kreisprozess (Carnot).

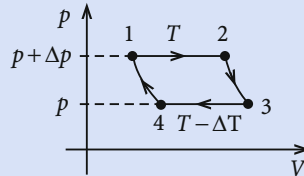


Abb. 2.24 Spezieller reversibler Kreisprozess zur Ableitung der Clausius-Clapeyron-Gleichung

1 → 2 Die bei 1. in Abb. 2.24 vorliegende Flüssigkeit mit dem Volumen V_1 wird bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck $p + \Delta p$ verdampft. Ein Teil der Verdampfungswärme wird zur Überwindung der Kohäsionskräfte verbraucht und später beim Kondensieren zurückgewonnen. Der zweite Anteil dient der Expansion des Dampfes ($V_1 \rightarrow V_2$).

2 → 3 Adiabatische Expansion mit Abkühlung um ΔT .

3 → 4 Isotherme Kompression, wobei der Dampf wieder vollständig kondensiert.

4 → 1 Adiabatische Kompression mit Erwärmung um ΔT .

Leiten Sie unter der Voraussetzung, dass die Volumenänderungen auf den Adiabaten vernachlässigbar klein sind, mithilfe des Wirkungsgrades η des Carnot-Kreisprozesses die Clausius-Clapeyron-Gleichung ab,

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{Q_D}{T(V_2 - V_1)},$$

die die Koexistenzkurve von Gas und Flüssigkeit beschreibt.

Aufgabe 2.9.30

Eine bestimmte Wassermenge werde einem Carnot-Prozess zwischen den Temperaturen 2°C und 6°C unterworfen. Wegen der Anomalie des Wassers muss auf beiden Isothermen Wärme zugeführt werden. Handelt es sich hier um einen Widerspruch zur Kelvin'schen Formulierung des Zweiten Hauptsatzes?

Aufgabe 2.9.31

Ein ideales Gas durchlaufe den skizzierten *Stirling'schen* Kreisprozess:

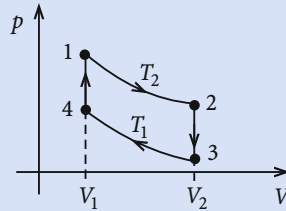


Abb. 2.25 Der Stirling'sche Kreisprozess aus zwei Isothermen und zwei Isochoren

$1 \rightarrow 2$; $3 \rightarrow 4$: isotherm,
 $2 \rightarrow 3$; $4 \rightarrow 1$: isochor.

Berechnen Sie den Wirkungsgrad.

Aufgabe 2.9.32

Mit einem idealen Gas wird ein Kreisprozess ausgeführt, der aus den folgenden Zustandsänderungen besteht:

$$(1) \{p_1, V_1\} \rightarrow (2) \{p_1, V_2\} \rightarrow (3) \{p_2, V_2\} \rightarrow (4) \{p_2, V_1\} \\ \rightarrow (1) \{p_1, V_1\} .$$

Dabei gelte:

$$p_1 V_2 = p_2 V_1 .$$

1. Stellen Sie den Prozess in der pV -Ebene dar und zeichnen Sie Isothermen ein.
2. Stellen Sie den Prozess in der TV -Ebene dar und zeichnen Sie Isobaren ein.
3. Stellen Sie den Prozess in der pT -Ebene dar und zeichnen Sie Isochoren ein.

Aufgabe 2.9.33

Bei einem Gummifaden wird folgender Zusammenhang zwischen der Länge L , der Zugkraft Z und der Temperatur T festgestellt:

$$L = L_0 + \frac{\alpha Z}{T} \quad (L_0, \alpha : \text{Konstante}) .$$

Die Zugkraft $Z = mg$ werde durch ein angehängtes Gewicht der Masse m realisiert. Zum Erwärmen des Fadens um die Temperaturdifferenz 1 K bei fester Länge $L = L_0$ benötigt man, unabhängig von der Ausgangstemperatur, die konstante Wärmemenge $C > 0$.

1. Zeigen Sie, dass die Wärmekapazität des Fadens bei konstanter Länge L weder von der Temperatur T noch von L abhängt.
2. Berechnen Sie die innere Energie $U(T, L)$ und die Entropie $S(T, L)$. Wie lauten die Adiabaten Gleichungen $T = T(L)$ und $Z = Z(L)$?
3. Skizzieren Sie die Isothermen und Adiabaten in einem Z - L -Diagramm.
4. Berechnen Sie die Wärmekapazität C_Z bei konstanter Belastung Z .
5. Bei konstanter Belastung Z verkürzt sich der Faden bei Erwärmung von T_1 auf $T_2 > T_1$. Welcher Bruchteil β der zugeführten Wärme wird dabei durch Heben des Gewichtes in mechanische Arbeit umgewandelt?
6. Der Faden wird wärmeisoliert von L_1 auf $L_2 > L_1$ gedehnt. Steigt oder sinkt dabei seine Temperatur?

Aufgabe 2.9.34

Betrachten Sie noch einmal das System aus Aufgabe 2.9.33: Benutzen Sie die Teilergebnisse 1. bis 3.

1. Skizzieren Sie im Z - L -Diagramm einen Carnot'schen Kreisprozess. In welcher Richtung muss er durchlaufen werden, damit er als Wärmekraftmaschine wirkt?
2. Die beiden bei dem Carnot-Prozess durchlaufenen Isothermen mögen zu den Temperaturen T_1 und $T_2 > T_1$ gehören. ΔQ_1 und ΔQ_2 seien die auf diesen Isothermen ausgetauschten Wärmemengen. Berechnen Sie ΔQ_1 , ΔQ_2 sowie den Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses.
3. Diskutieren Sie einen Kreisprozess, der nur aus einem Isothermen- und einem Adiabatenstück besteht und dessen eine Ecke bei $L = L_0$ liegt.

Aufgabe 2.9.35

Für einen Gummifaden gelte wie in Aufgabe 2.9.33 der folgende Zusammenhang zwischen Länge L , Zugkraft Z und Temperatur T :

$$L = L_0 + \frac{\alpha Z}{T}.$$

Der zunächst mit Z belastete Faden werde schlagartig entlastet ($Z = 0$). Die anschließende Kontraktion des Fadens erfolge so schnell, dass dabei kein Wärmeaustausch mit der Umgebung möglich ist. Berechnen Sie die Entropiezunahme ΔS bei diesem irreversiblen Prozess als Funktion von Z und T . Wie kann man den gleichen Endzustand durch einen reversiblen Prozess erreichen und ΔS durch Integration von $\delta Q/T$ berechnen?

Aufgabe 2.9.36

Ein Kristallgitter enthalte an bestimmten Gitterplätzen permanente magnetische Momente. Dieses Momentensystem sei durch eine Magnetisierung

$$M = \widehat{C} \frac{H}{T} \quad (\text{Curie-Gesetz, } \widehat{C} : \text{Curie-Konstante})$$

und eine Wärmekapazität bei konstantem H ,

$$C_H^{(m)} = \widehat{C} \mu_0 V \frac{H^2 + H_r^2}{T^2} \quad (V, H_r : \text{Konstante}),$$

charakterisiert. Das Kristallgitter habe eine Wärmekapazität C_K , deren Temperaturabhängigkeit wegen $C_K \gg C_H^{(m)}$ im Folgenden nicht berücksichtigt zu werden braucht. Der gesamte Kristall sei nach außen thermisch isoliert.

1. Zeigen Sie, dass die von dem Momentensystem bei einem quasistatischen Prozess aufgenommene Wärmemenge durch

$$\delta Q^{(m)} = C_H^{(m)} dT - \mu_0 V H \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T dH$$

beschrieben wird. (Das Volumen V ist hier eine unbedeutende Konstante, keine thermodynamische Variable!)

2. Leiten Sie eine Bestimmungsgleichung für die Temperatur $T(H)$ des magnetischen Systems ab,
 - a) falls kein Wärmeaustausch zwischen magnetischem System und Kristallgitter stattfindet;
 - b) falls sich die beiden Teilsysteme dauernd im thermischen Gleichgewicht befinden!
3. Das Gesamtsystem habe eine Anfangstemperatur T^* und befinde sich in einem Feld $H = H^*$.
 - a) Das Feld werde so schnell abgeschaltet, dass kein Wärmeaustausch zwischen Momentensystem und Kristallgitter stattfindet, andererseits aber auch so langsam, dass der Prozess als quasistatisch behandelt werden kann. Welche Temperatur T_0 hat das Momentensystem nach Abschalten des Feldes?

- b) Durch den anschließenden Wärmeaustausch zwischen den Teilsystemen stellt sich ein thermisches Gleichgewicht mit der Temperatur T_g ein. Berechnen Sie T_g .
4. Ausgehend von dem gleichen Anfangszustand wie unter (3a) werde das Feld so langsam abgeschaltet, dass die beiden Teilsysteme immer im thermischen Gleichgewicht sind. Welche Endtemperatur \widehat{T}_g wird nun erreicht?
5. Diskutieren Sie die Ergebnisse aus 3. und 4.
- Sind die Prozesse reversibel?
 - Warum sind die Endtemperaturen T_g und \widehat{T}_g nicht gleich? Welche Temperatur ist höher?

2.10 Kontrollfragen

Zu Abschn. 2.1

- Was ist die wesentliche Aussage des Ersten Hauptsatzes?
- Wie ist die innere Energie U definiert? Wie ändert sie sich bei einem Kreisprozess?
- Was versteht man unter dem chemischen Potential μ ?
- Welche Relation bezeichnet man als *kalorische*, welche als *thermische* Zustandsgleichung?
- Formulieren Sie den Ersten Hauptsatz für isolierte, geschlossene und offene Systeme.

Zu Abschn. 2.2

- Wie sind Wärmekapazitäten definiert? Welche physikalischen Aussagen machen sie?
- Wodurch unterscheiden sich Wärmekapazität, spezifische Wärme und Molwärme?
- Erklären Sie, warum beim idealen Gas $C_p > C_V$ ist.

Zu Abschn. 2.3

- Was versteht man unter einer adiabatischen Zustandsänderung?
- Wie lauten die drei Adiabatengleichungen des idealen Gases?
- Was kann man über die Wärmekapazitäten C_V und C_p des Schwarzen Strahlers aussagen?
- Formulieren Sie Adiabatengleichungen des Schwarzen Strahlers.
- Was ist eine Isotherme?
- Zeichnen Sie qualitativ für ein ideales Gas im pV -Diagramm eine Isochore, Isobare, Isotherme und Adiabate. Dabei sollen alle Kurven einen gemeinsamen Punkt (p_0, V_0) haben.

Zu Abschn. 2.4

1. Warum reicht der Erste Hauptsatz zur Beschreibung von thermodynamischen Systemen nicht aus?
2. Was versteht man unter einem perpetuum mobile zweiter Art?
3. Was besagt der Zweite Hauptsatz? Geben Sie die Kelvin'sche und die Clausius'sche Aussage an.
4. Wie ist eine *Wärmekraftmaschine* definiert?
5. Was bedeutet ihr *Wirkungsgrad* η ?

Zu Abschn. 2.5

1. Definieren Sie den Carnot-Prozess.
2. Was ist eine *Wärmepumpe*?
3. Wie lautet der Wirkungsgrad der Carnot-Maschine?
4. Was kann über den Wirkungsgrad einer beliebigen reversibel und periodisch arbeitenden Maschine gesagt werden?

Zu Abschn. 2.6

1. Welche universelle Eigenschaft der Carnot-Maschine wird zur Festlegung der absoluten thermodynamischen Temperaturskala ausgenutzt?
2. In welcher Weise wird beim Beweis der Universalität des Wirkungsgrades reversibler Kreisprozesse davon Gebrauch gemacht, dass die Arbeitssubstanz ein ideales Gas ist?
3. Skizzieren Sie, wie man mit Hilfe von reversiblen Kreisprozessen eine absolute, substanzunabhängige Temperatur festlegen kann.

Zu Abschn. 2.7

1. Was besagt die Clausius'sche Ungleichung?
2. Wie ist die Entropie S definiert? Ist dieselbe eindeutig?
3. Welcher integrierende Faktor macht aus der Differentialform δQ das totale Differential dS ?
4. Wie berechnet man die Entropie, wenn Zustandsänderungen irreversibel verlaufen?
5. Wie formuliert man *mathematisch* den Zweiten Hauptsatz?
6. Was versteht man unter der Grundrelation der Thermodynamik?
7. Was würden Sie als die zentralen Begriffe der phänomenologischen Thermodynamik bezeichnen?
8. Wie verhält sich die Entropie eines isolierten Systems, in dem noch Prozesse ablaufen? Was kann über die Entropie nach Erreichen des Gleichgewichts gesagt werden?
9. Wodurch sind irreversible Prozesse gekennzeichnet?
10. Beschreiben Sie eine reversible und eine irreversible Möglichkeit, das ideale Gas isotherm zu expandieren.

Zu Abschn. 2.8

1. Nennen Sie einige wichtige Schlussfolgerungen, die sich aus der Tatsache ergeben, dass dS und dU totale Differentiale sind.
2. Zeigen Sie, dass sich bei bekannter Wärmekapazität C_V die innere Energie $U(T, V)$ allein aus der Zustandsgleichung ableiten lässt.
3. Begründen Sie die Ungleichung $C_p > C_V$.
4. Zeigen Sie, dass die Aussage des Gay-Lussac-Versuchs eine direkte Folge der Grundrelation der Thermodynamik ist.
5. Verifizieren Sie mit eben dieser Grundrelation für das Photonengas das Stefan-Boltzmann-Gesetz.
6. Was bezeichnet man als *T dS-Gleichungen*?
7. Welche Analogien bestehen zwischen dem fluiden und dem magnetischen System?

Grundkurs Theoretische Physik 4/2

Thermodynamik

Nolting, W.

2016, XIII, 296 S. 87 Abb., 19 Abb. in Farbe., Softcover

ISBN: 978-3-662-49032-7