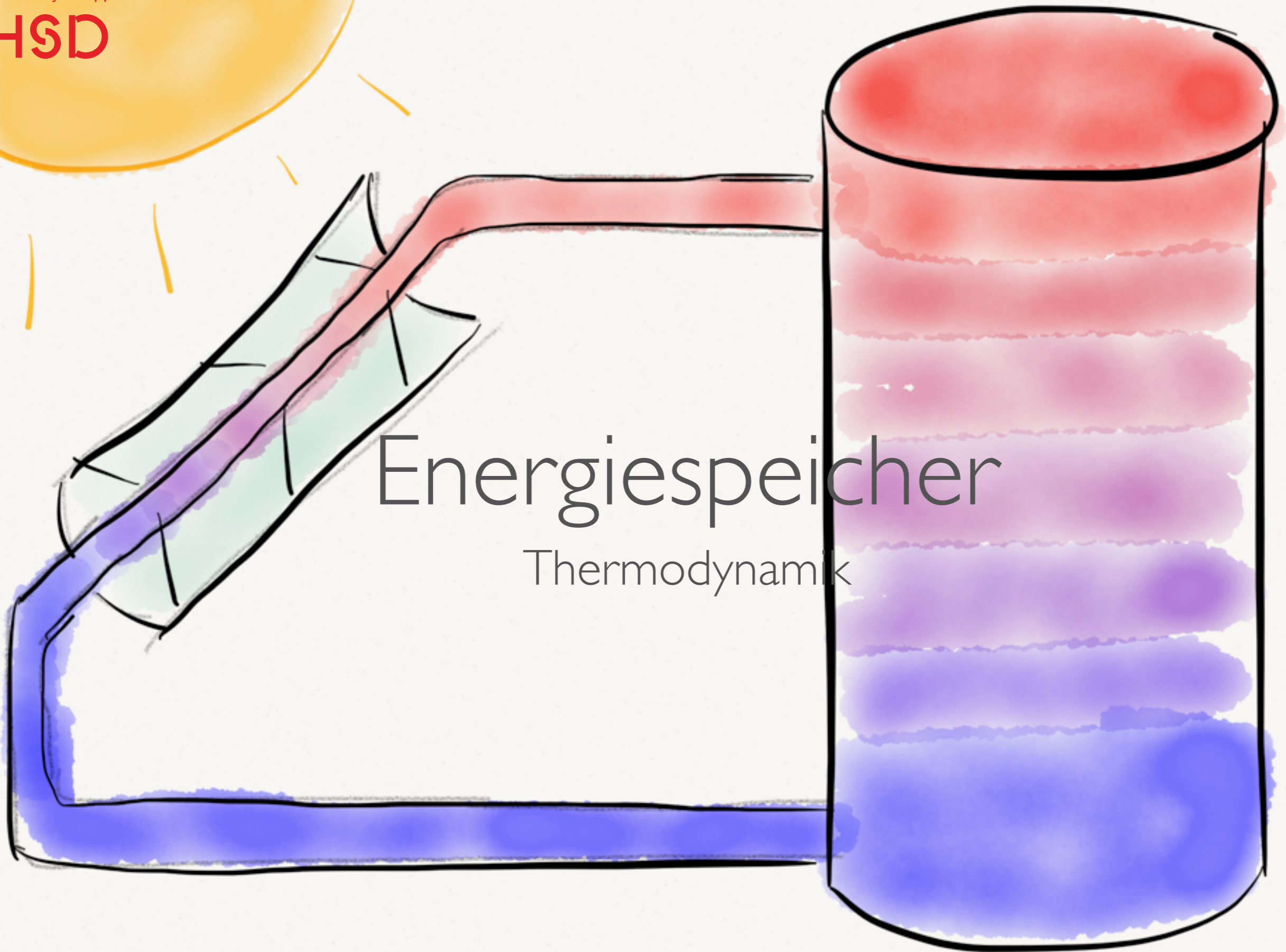


Energiespeicher

Thermodynamik

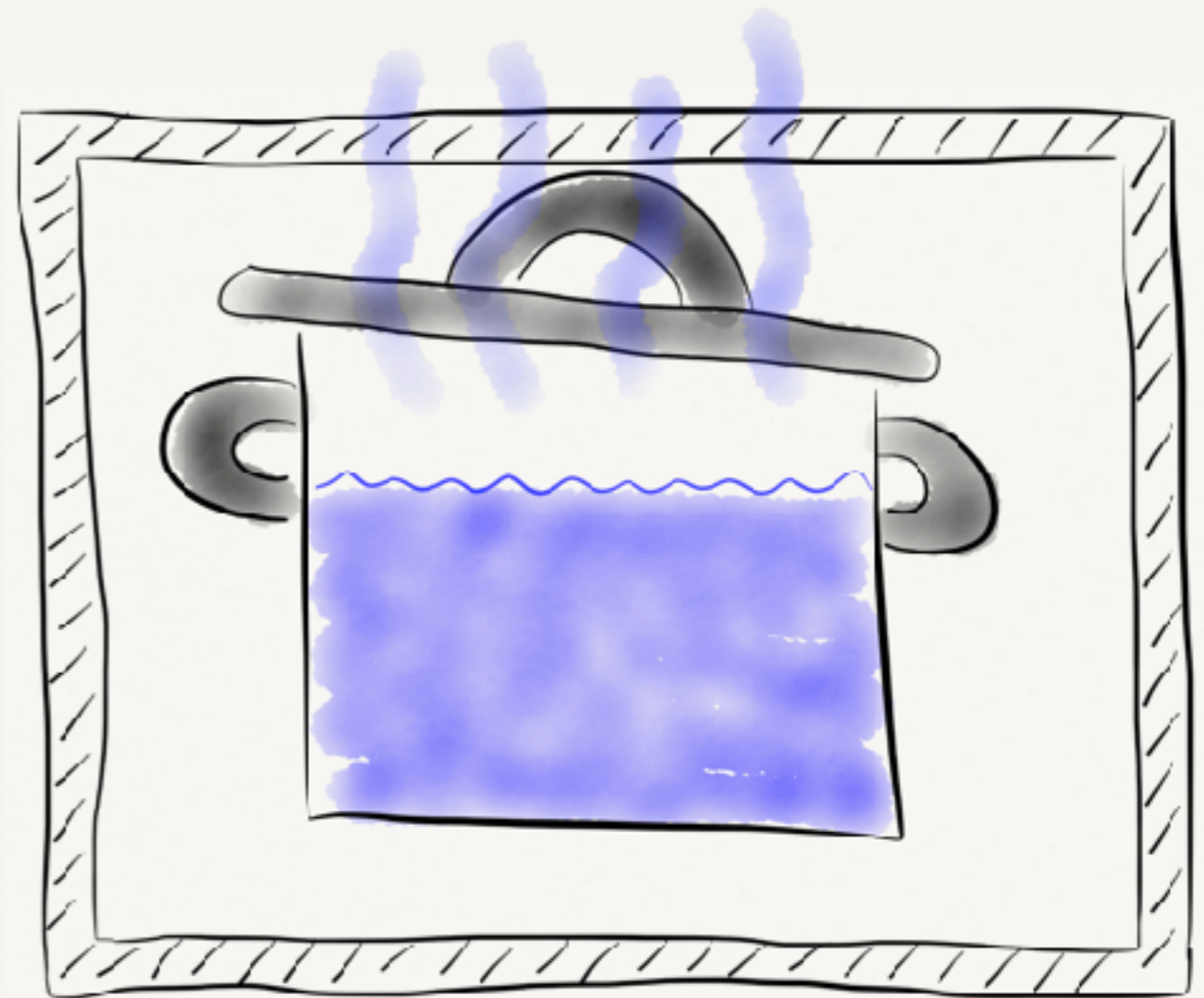


Thermodynamik Grundbegriffe

Thermodynamische Systeme

- Ein **abgeschlossenes** System tauscht weder Wärme noch Teilchen mit der Umgebung aus.
- Ein **geschlossenes** System kann Wärme mit der Umgebung austauschen, aber keine Teilchen.
- Ein **offenes** System kann Wärme und Teilchen mit der Umgebung austauschen.

Gibt es nicht!



Zustandsgrößen

- Zustandsgrößen beschreiben das thermodynamische System.
- Draus leiten sich weitere ab (z.B. Dichte = Masse / Vol.)

Größe	Symbol
Druck	p
Temperatur	T
Volumen	V
Masse	m
Teilchenzahl	N

Wichtige Konstanten

Wie viele Teilchen sind in einem System?

Einheit: Mol

Wie viele Teilchen sind in einem Mol?

• Stoff-Menge (Mol)

• Avogadro-Zahl

$$N_A = 6 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

• Molare Masse

Wie viel wiegt ein Mol eines Stoffes?

• Boltzmann-Konstante

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Energie

Aufgabe

- Die mittlere kinetische Energie eines freien Teilchens ist in der Formel gegeben.
- Berechnen Sie die kinetische Energie für geeignete Temperaturen.
- Rechnen Sie dies für ein Sauerstoffmolekül in eine Geschwindigkeit um.
- Was hat das mit dem idealen Gasgesetz zu tun?

$$E_{\text{kin}} = k_{\text{B}}T$$

Anmerkung: gilt nur zur Veranschaulichung!
Geschwindigkeiten werden über Boltzmann- oder Maxwell-Boltzmann-Verteilung hergeleitet.

I. Hauptsatz der Thermodynamik

- Energie kann nicht vernichtet oder erzeugt werden.
- Energie ist eine „Erhaltungsgröße“.
- Energie kann nur von einer Form in die andere umgewandelt werden.
- Es gibt kein Perpetuum Mobile der I. Art (Energie einfach so erzeugen).

$$\Delta E = Q + W$$

Wärme Arbeit

Ideales Gas

- Wärme ist die kinetische Energie der Teilchen.
- Es sind N Teilchen.
- Das entspricht der Arbeit die in das Gas hineingesteckt wurde, z.B. in dem ein Zylinderkolben gedrückt wurde.

$$Q = E_{\text{kin}} = Nk_{\text{B}}T$$

$$W = -pV$$

I. Hauptsatz:

$$\begin{aligned}\Delta E &= Q + W \\ &= Nk_{\text{B}}T - pV\end{aligned}$$

Im Gleichgewicht:

$$\Delta E = 0$$

$$pV = Nk_{\text{B}}T$$

Entropie

Qualität der Energie

Qualität der Energie

- Strom lässt sich zu 100% in Wärme umwandeln, Wärme aber nicht zu 100% in Strom.
- Es geht sogar noch besser mit einer Wärmepumpe: Strom wird in ein vielfaches an Wärmeenergie umgewandelt (aktueller Stand der Technik: 500%, das entspricht einer Leistungszahl (Cycle of Performance) von $COP = 5$).
- Der Unterschied zwischen den beiden Energieformen ist deren **Entropie**, ein Maß für die **Qualität der Energie**.
- Die theoretischen Grenzen für beide Umwandlungsrichtungen werden durch den *Carnot'schen Kreisprozess* beschrieben.
- Diese Grenzen hängen *ausschließlich* vom **Temperaturunterschied** ab!

Zustandssumme Ω

- Die Zustandssumme Ω ist die **Anzahl** der möglichen Zustände des Systems zu einer gegebenen Energie.

Entropie

Mikroskopische Definition:

$$S = k_B \ln \Omega$$

Messbare Definition:

$$dS = \frac{\Delta Q}{T}$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

- Anzahl der möglichen Mikrozustände Ω eines Systems.
- Maß der „Qualität“ der Energie eines Systems.
- Einheit J/K.

2. Hauptsatz der Thermodynamik

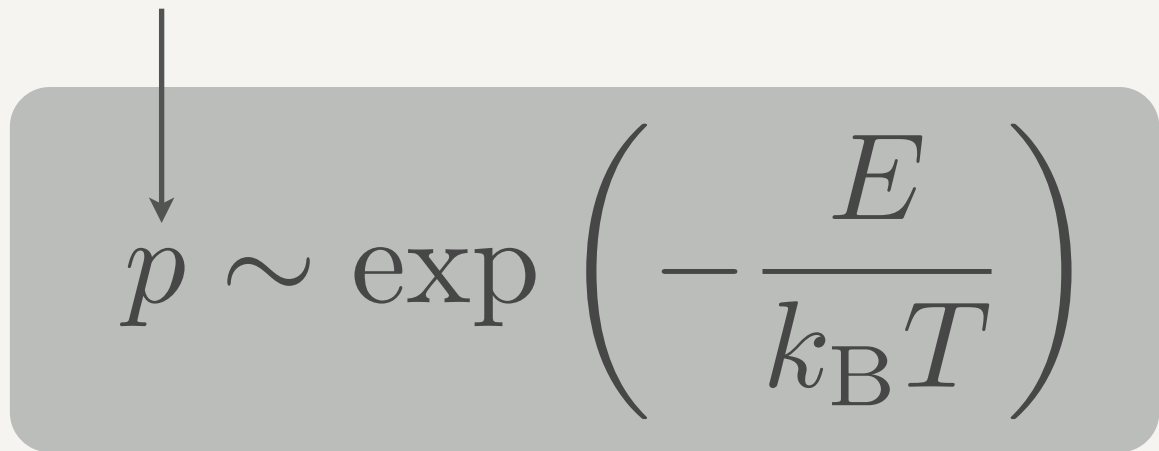
- Wärme kann nicht vom kälteren zum wärmeren System fließen.
- Die Entropie kann nicht von selber abnehmen.
- In einem reversiblen Prozess gilt die Gleichheit.

$$dS \geq 0$$

Boltzmann-Faktor

- Wird aus der statistischen Mechanik hergeleitet.
- Grundidee: der Boltzmann-Faktor gibt die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen mit Temperatur T in einem Zustand der Energie E zu sein.
- Das Teilchen ist Teil eines Viel-Teilchen-Systems im thermodynamischen Gleichgewicht.

Wahrscheinlichkeit


$$p \sim \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

Boltzmann-Faktor

Aufgabe

- Berechnen Sie mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Elektron in einer Solarzelle den Sprung über die Bandlücke schafft.
- Überlegen Sie sich zwei sinnvolle Temperaturen für eine Solarzelle.
- Welche Temperatur ist nötig um eine Anregungswahrscheinlichkeit von 0.5 zu erreichen?

$$\Delta E_{\text{Si}} = 1.1 \text{ eV}$$

Temperatur

Definition Temperatur I

- Die saubere Definition der Temperatur aus der Thermodynamik ist umfangreich und hier nicht hilfreich.
- Etwas anschaulicher: Temperatur gibt die Energie pro Freiheitsgrad an.
- Gilt für Viel-Teilchen-Systeme im thermischen Gleichgewicht.

Boltzmann-Konstante
↓
Entropie Zustandssumme

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

Temperatur Energie

Definition Temperatur II

- Die Temperatur eines Systems ist ein Maß für die mittlere ungerichtete Bewegung von Atomen.
- Gleichgewichtspostulat:

Bringt man die beiden Systeme A und B, in welchen die eingeschlossenen Gase über unterschiedliche Drücke, Temperaturen und Volumina (p, T, V) verfügen, in thermischen Kontakt, so ändern sich die Zustände durch Wechselwirkung so lange, bis sich ein Gleichgewicht (thermisches Gleichgewicht) einstellt.

Quelle: [3], S. 7f

Temperatur

Zusammenfassung

- Systeme mit unterschiedlichen Temperaturen gleichen sich immer aneinander an.
- Die Prozess läuft von selber ab.
- Der Prozess hört erst auf wenn das thermische Gleichgewicht erreicht wird.
- Das Gleichgewichtspostulat ist die Basis aller Temperaturmessungen.

Carnot'scher Kreisprozess

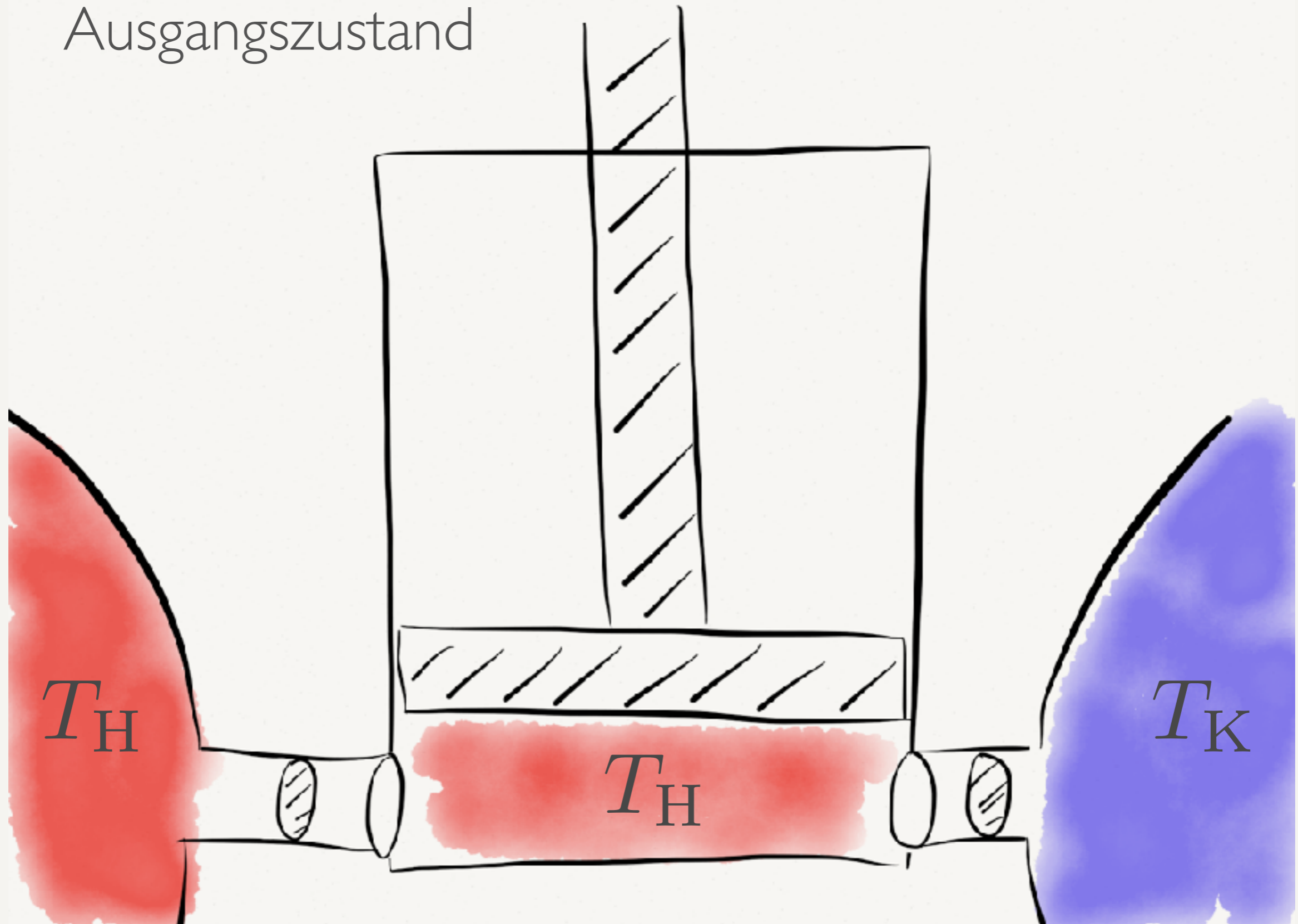
Carnot'scher Kreisprozess

- Theoretische Maschine
- Zyklisch
- Nach Ende eines Zyklus wieder im Ausgangszustand
- Reibungsfrei
- Reversibel

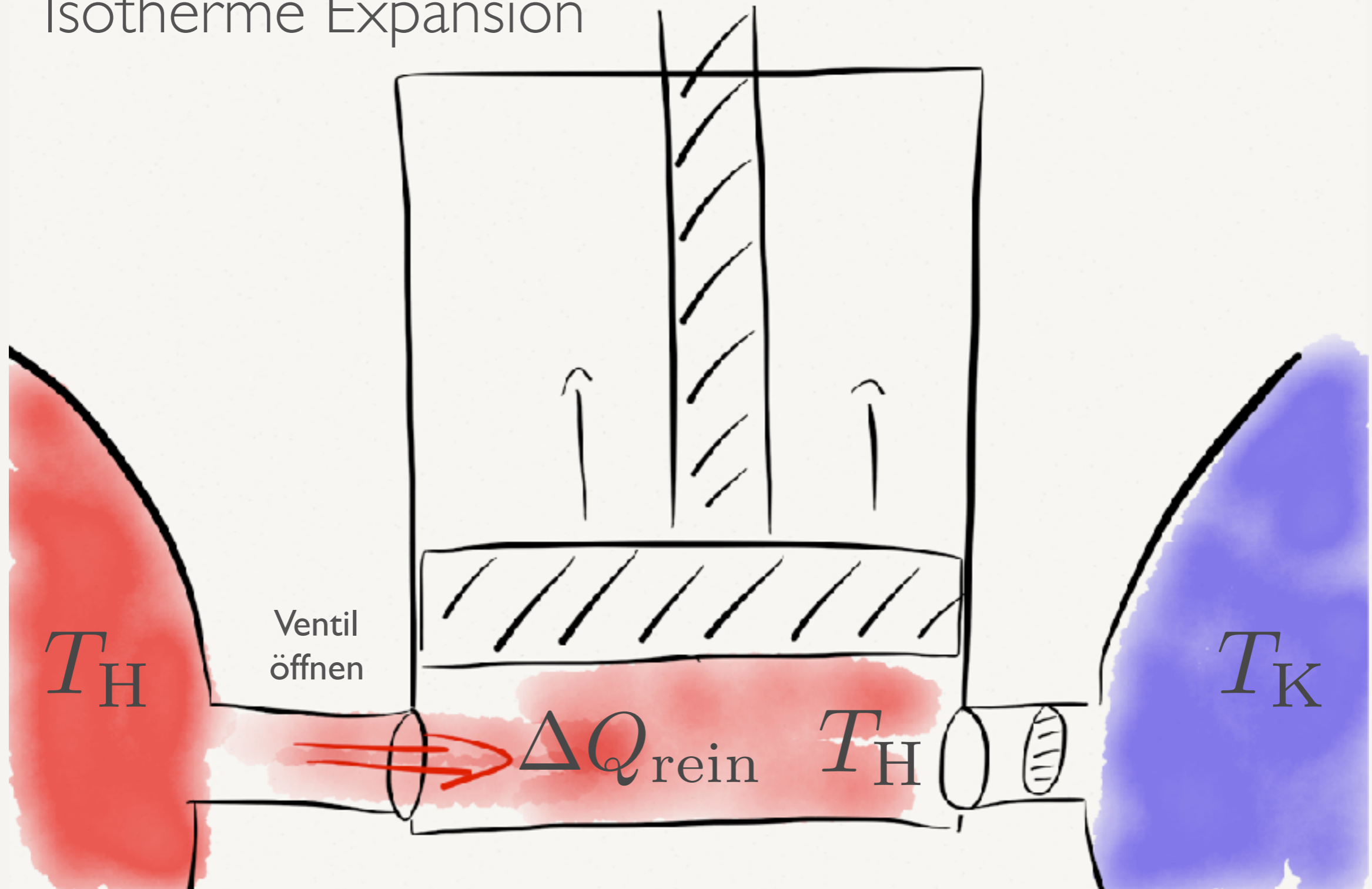


<http://www.youtube.com/watch?v=liyu9SeNTuA>

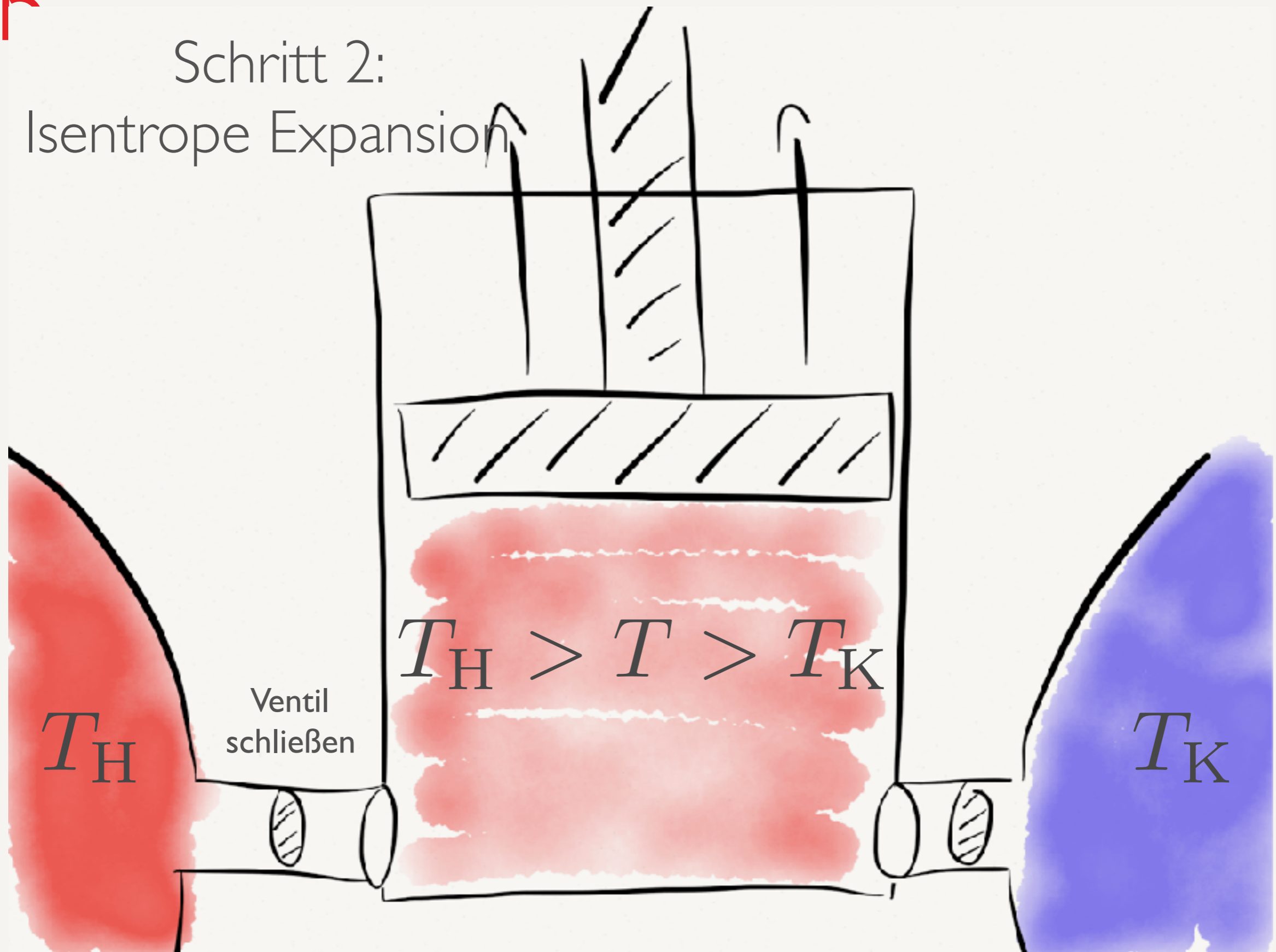
Ausgangszustand



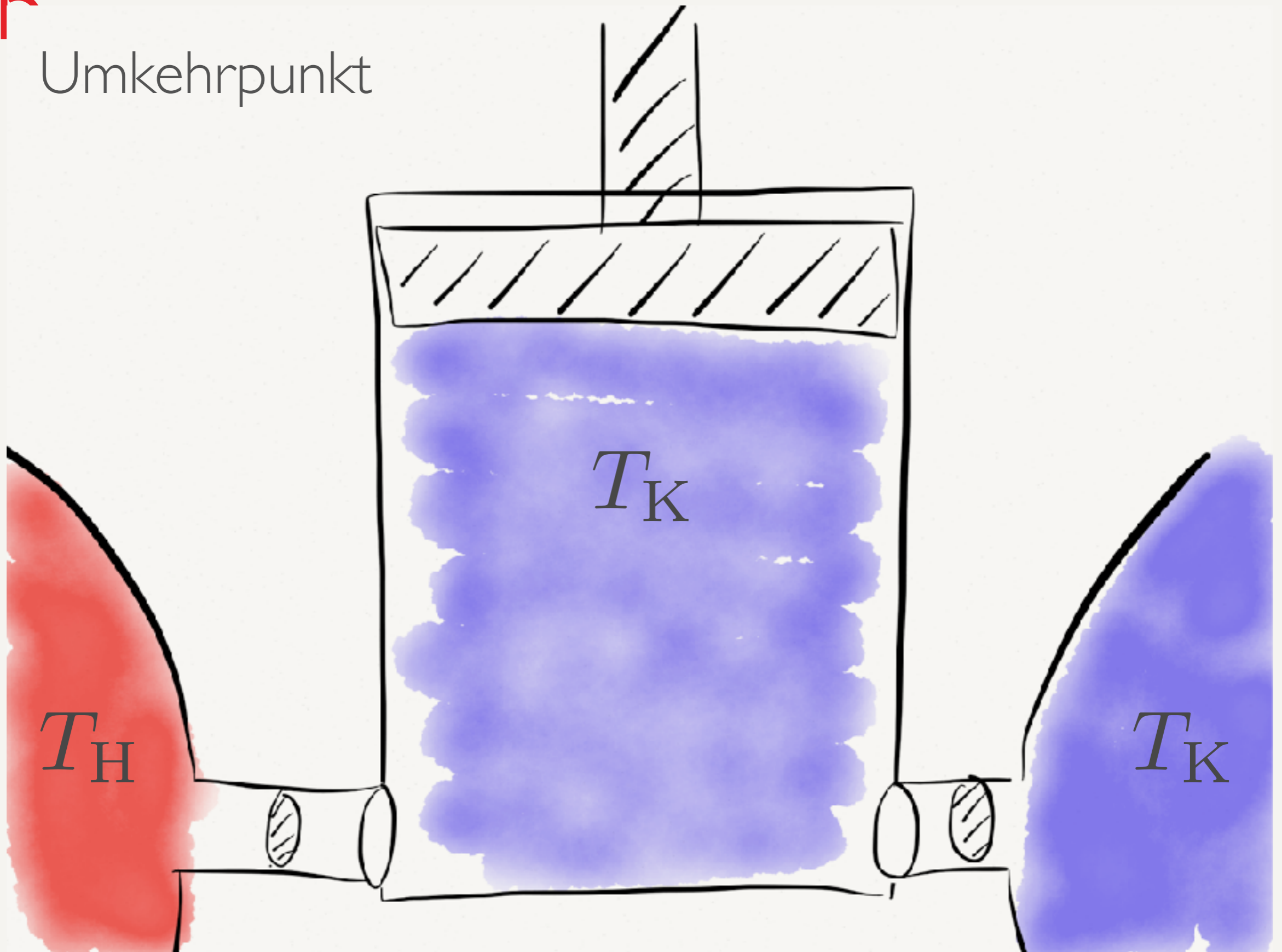
Schritt I: Isotherme Expansion



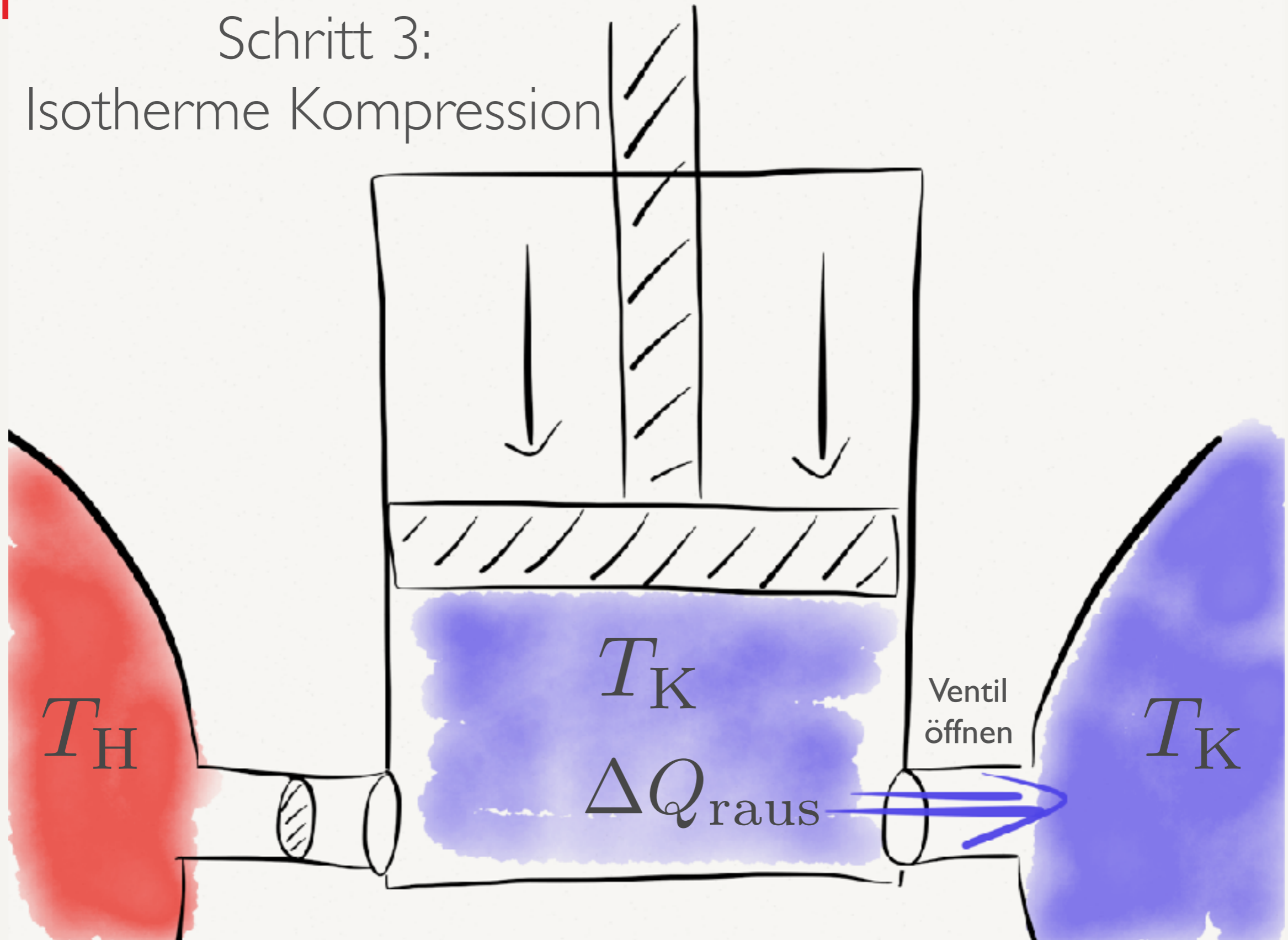
Schritt 2: Isentrope Expansion



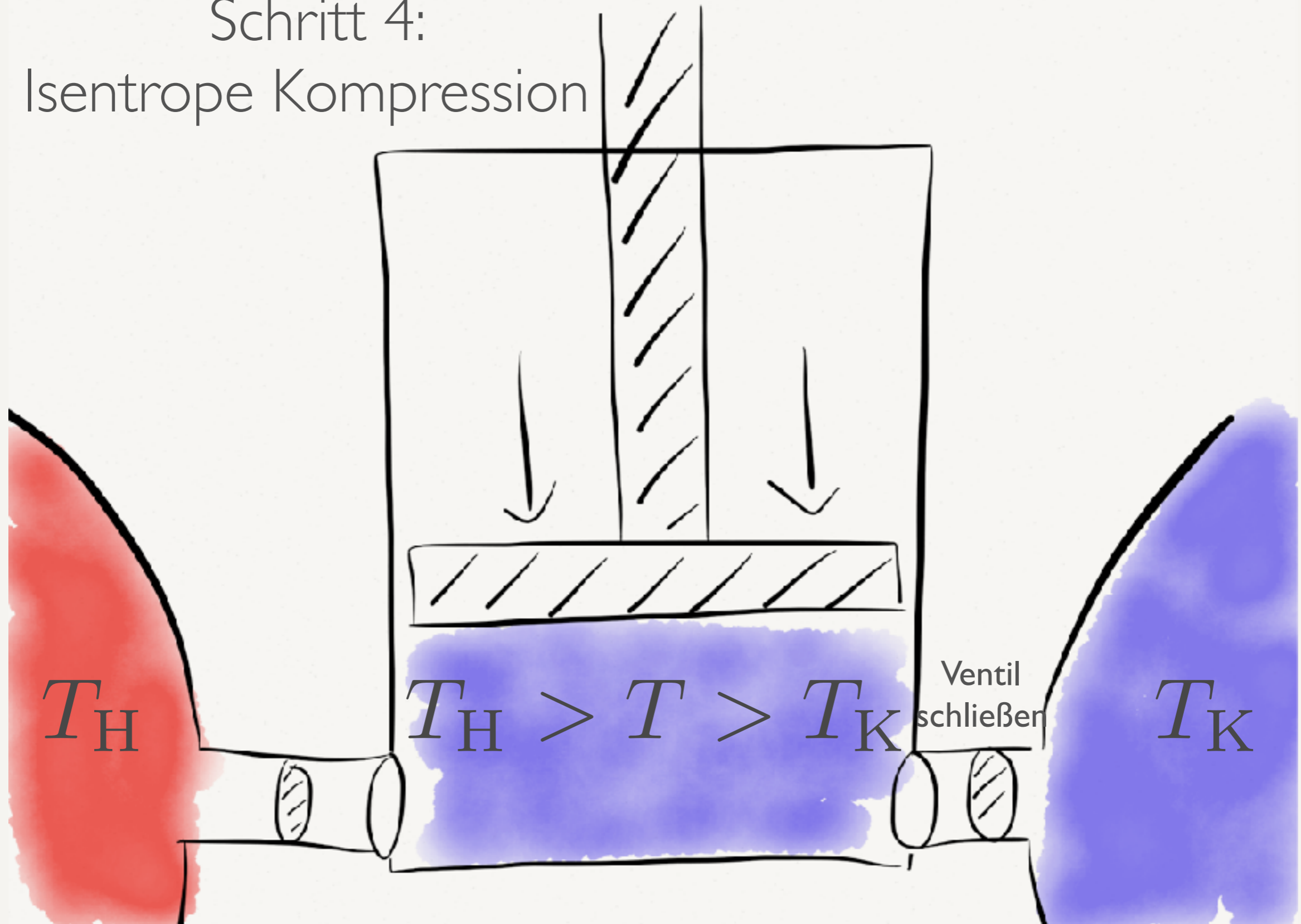
Umkehrpunkt



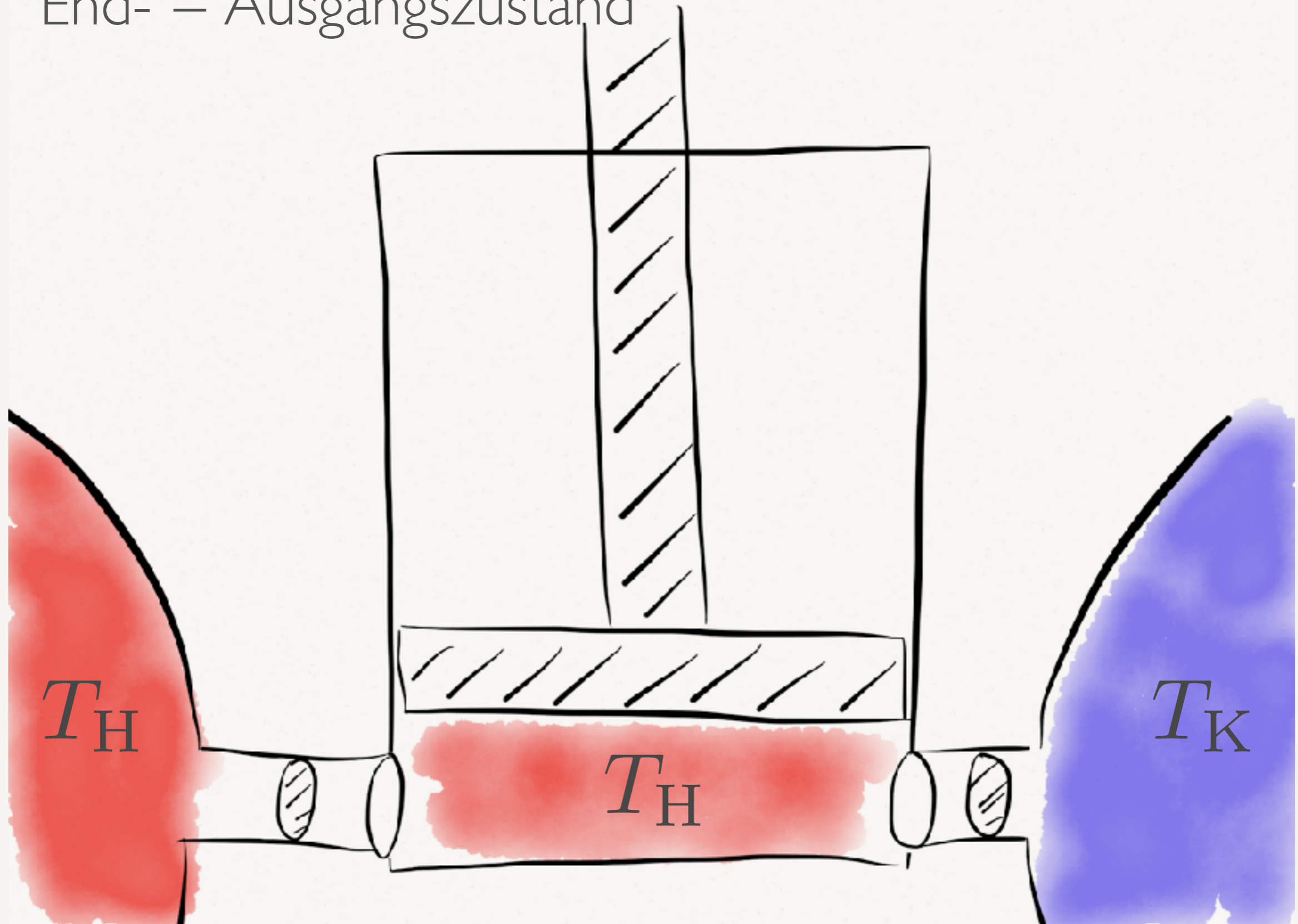
Schritt 3: Isotherme Kompression



Schritt 4: Isentrope Kompression



HSR End- = Ausgangszustand



http://galileoandeinstein.physics.virginia.edu/more_stuff/flashlets/carnot.htm

Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine

1. Hauptsatz: $\Delta E = Q + W$
 $= Q_{\text{rein}} + Q_{\text{raus}} + W$
 $= T_H \cdot \Delta S_H + T_K \cdot \Delta S_K + W$

$$\Delta S_K = \frac{\Delta Q}{T_K}$$

$$\Delta S_H = \frac{\Delta Q}{T_H}$$

$$\Delta E = 0 \Rightarrow -W = T_H \cdot \Delta S_H + T_K \cdot \Delta S_K$$

2. Hauptsatz: $\Delta S = 0 \Rightarrow \Delta S = \Delta S_H + \Delta S_K = 0$
reversibel $\Rightarrow \Delta S_H = -\Delta S_K$

Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{|W|}{Q_{\text{rein}}} \\ &= \frac{Q_{\text{rein}} + Q_{\text{raus}}}{Q_{\text{rein}}} \\ &= \frac{T_{\text{H}} \cdot \Delta S_{\text{H}} - T_{\text{K}} \cdot \Delta S_{\text{H}}}{T_{\text{H}} \cdot \Delta S_{\text{H}}} \\ &= \frac{T_{\text{H}} - T_{\text{K}}}{T_{\text{H}}}\end{aligned}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_{\text{K}}}{T_{\text{H}}}$$

Anwendung von Carnot

- Thermodynamik zeigt: der Grenzwert des Wirkungsgrads gilt für alle Maschinen, die Wärme umwandeln!
- Völlig unabhängig davon, wie die Maschinen ausgeführt werden.

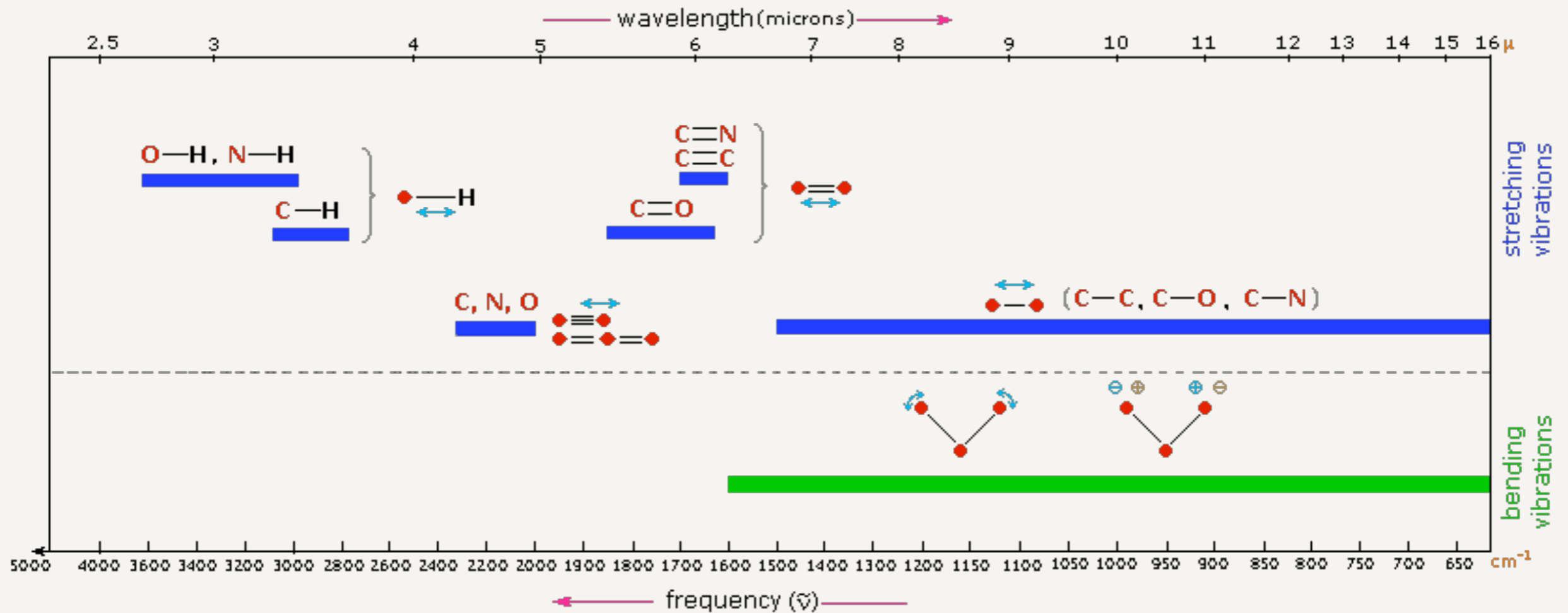


Wirkungsgrad: Beispiele

Typ	T_H (°C)	T_K (°C)	η_{\max} (%)	$\eta_{\text{typ.}}$ (%)
Motor	2500	1000	54	38 (Otto) 45 (Diesel)
Kohlekraftwerk	600	20	66	38
GuD-Kraftwerk	1500	100	79	60
Photovoltaik	5600	40	90	20
PV Multijunction	5600	40	90	44

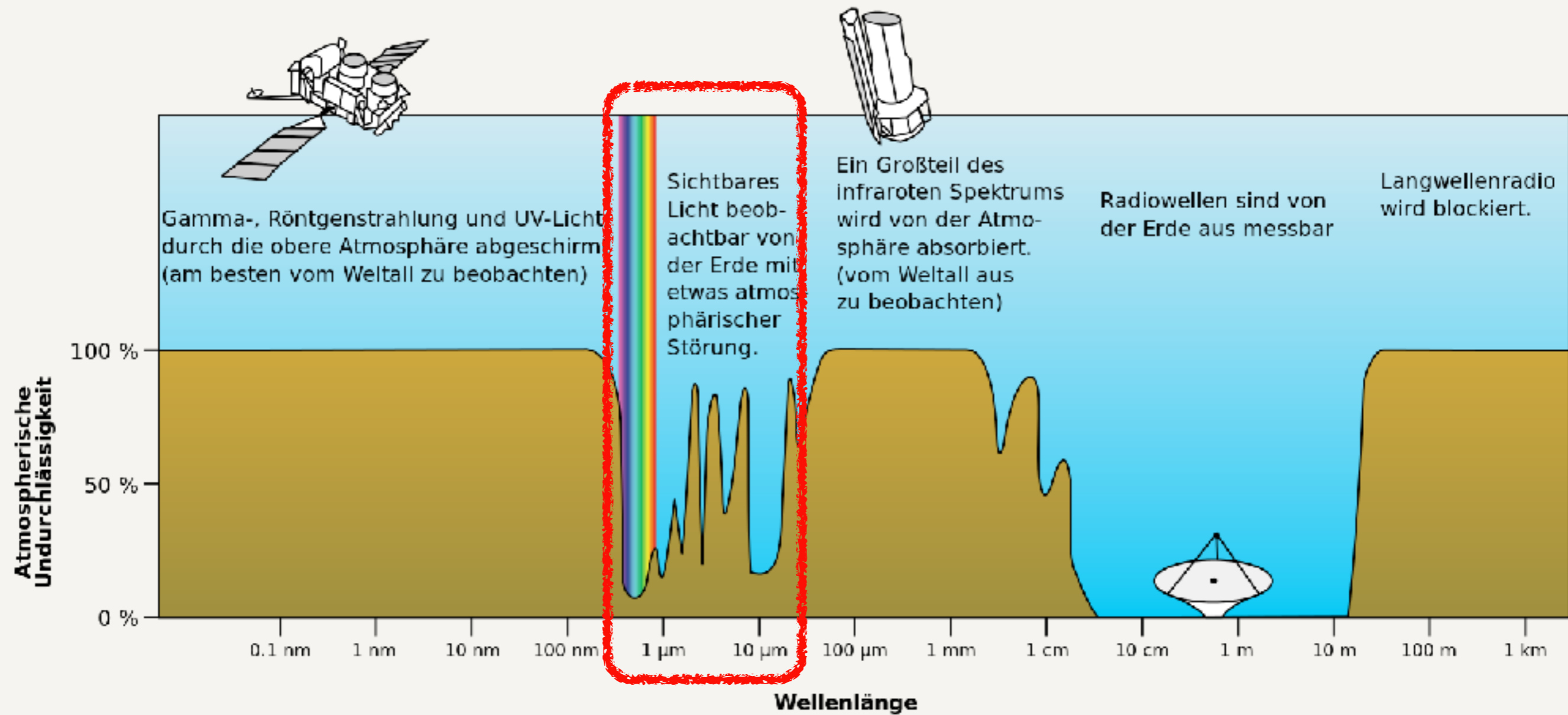
Boltzmann-Statistik

Spektrum der Schwingungen



<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm#ir1>

Absorption in der Atmosphäre



Quelle:



Aufgabe

- Ermitteln Sie aus der Wellenlänge der ausgesandten Strahlung die Frequenz der Schwingung für
 - ▶ Die Schwingung eines Wasserstoff-Atoms im Wasser-Moleküls
 - ▶ Die Schwingung des Stickstoff-Moleküls
- Ermitteln Sie mit der Frequenz die Energie der Schwingung nach

$$E = hf = \hbar\omega$$

Aufgabe

Anregungswahrscheinlichkeit der Schwingungen

- Bei Raumtemperatur sind die Freiheitsgrade der Schwingung bei mehratomigen Molekülen noch „eingefroren“.
- Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit dass eine Molekülschwingung angeregt ist.

$$p \sim e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

Welche Energie nehmen Sie an?

Welche Temperatur nehmen Sie an?

Aufgabe

Anregungswahrscheinlichkeit der Schwingungen

$$\lambda = 5 \mu\text{m} \quad \text{s. Spektrum der Schwingungen}$$

$$\begin{aligned}\Delta E &= hf \\ &= h \frac{c}{\lambda} \\ &= 6.626 \cdot 10^{-34} \text{Js} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{m/s}}{5 \cdot 10^{-6} \text{m}} \\ &\approx 4 \cdot 10^{-20} \text{J}\end{aligned}$$

- Bei Raumtemperatur sind die Freiheitsgrade der Schwingung bei mehratomigen Molekülen noch „eingefroren“.
- Welche Temperatur wird benötigt um die Freiheitsgrade „aufzutauen“?

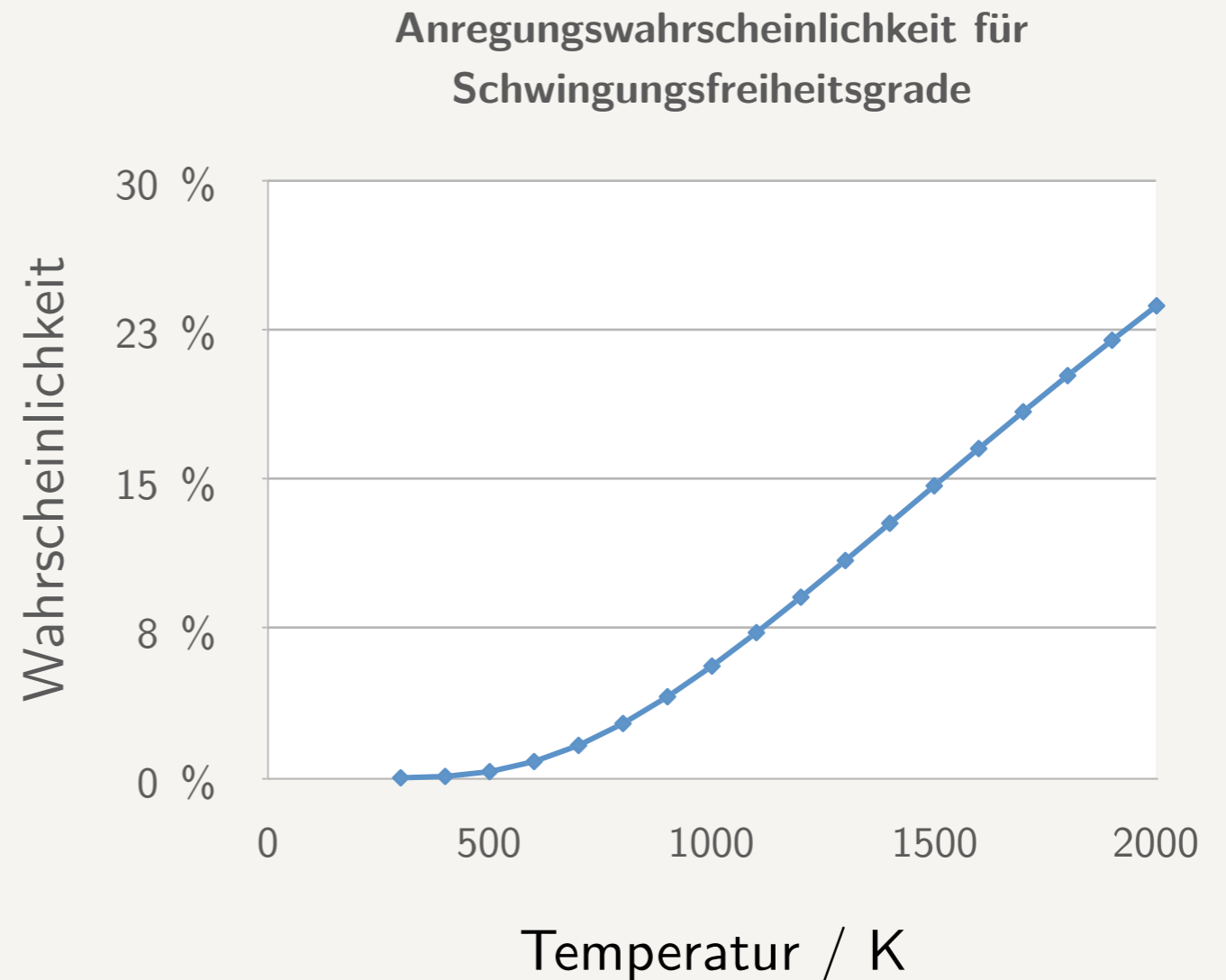
$$\begin{aligned}k_B T &= 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K} \cdot 300 \text{K} \\ &\approx 4 \cdot 10^{-21} \text{J}\end{aligned}$$

$$e^{-10} \approx 4.5 \cdot 10^{-5} = 0.0045\%$$

Aufgabe

Anregungswahrscheinlichkeit der Schwingungen

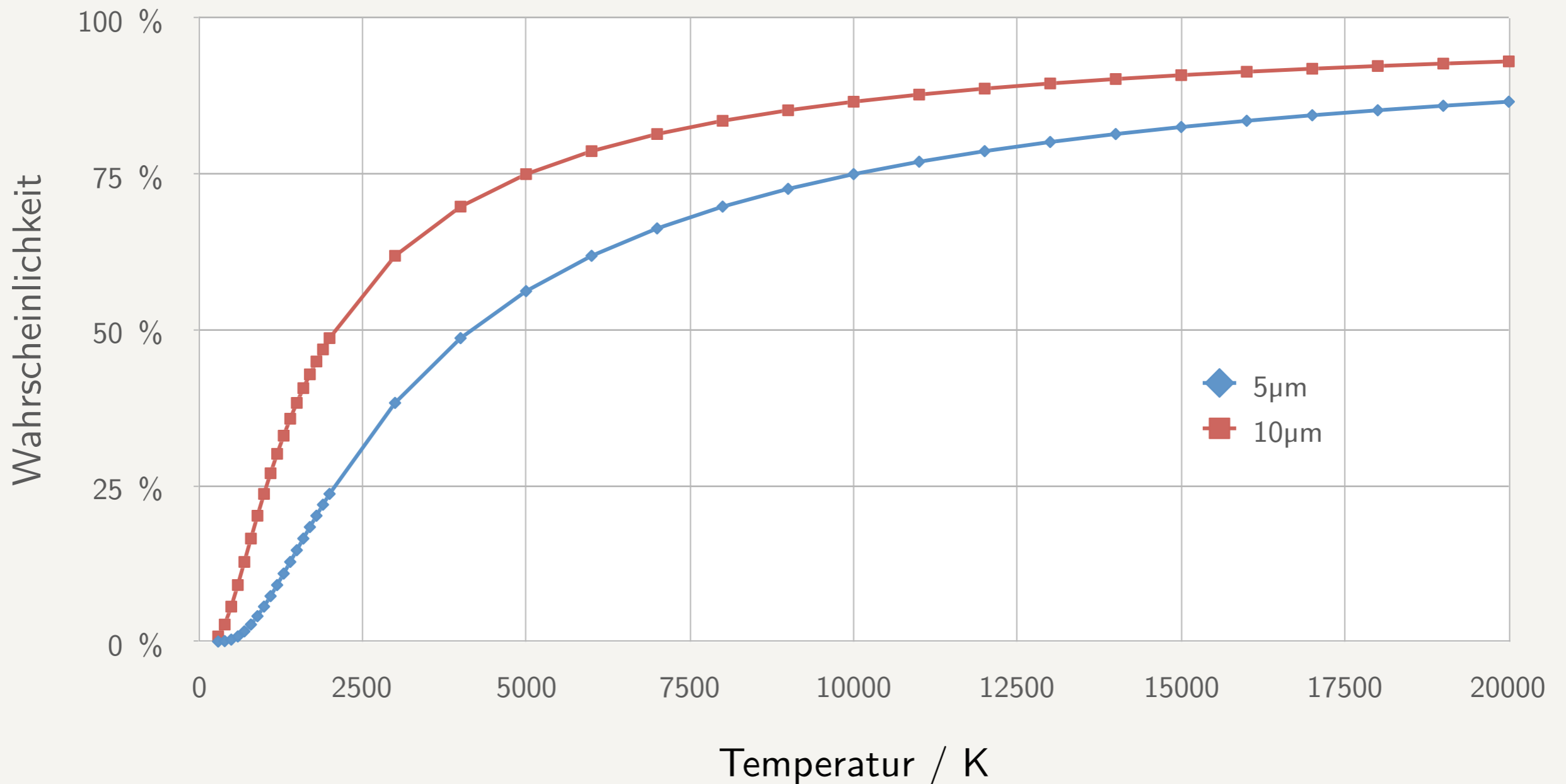
- Bei Raumtemperatur sind die Freiheitsgrade der Schwingung bei mehratomigen Molekülen noch „eingefroren“.
- Welche Temperatur wird benötigt um die Freiheitsgrade „aufzutauen“?



$$p \sim e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

Anregungswahrscheinlichkeiten bei hohen Temperaturen

Anregungswahrscheinlichkeit für Schwingungsfreiheitsgrade



Aufgabe

- Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem Bandabstand von Silizium und mit der Energie von Sonnenlicht.
- Rechnen Sie dazu bei 300K die Wahrscheinlichkeit der Anregung zu den entsprechenden Energien aus.

$$\Delta E_{\text{Si}} = 1.1 \text{ eV}$$

$$\lambda_{\text{Sonne}} = 500 \text{ nm}$$

$$p_{300 \text{ K}} = ?$$

Äquipartitionstheorem

- Zuvor: Temperatur ist Energie pro Freiheitsgrad.
- Genauere Definition: das **Äquipartitionstheorem**.
- Im thermischen Gleichgewicht entfällt auf jeden Freiheitsgrad des Systems die gleiche Energie.
- Dieses E ist grade unsere innere Energie!

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Äquipartitionstheorem

Beispiel Gas

- Das ideale, einatomige Gas hat nur die drei Freiheitsgrade der Translation.
- Schwingung und Rotation kann es nicht vollführen.

$$f = 3$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Aufgabe

- Welche innere Energie hat gasförmiger Stickstoff?
- Welche innere Energie hat gasförmiges Wasser?

Äquipartitionstheorem

Beispiel Festkörper

- Jedes Atom im Kristallgitter kann in drei Raumrichtungen schwingen.
- Diese Schwingung kann durch den harmonischen Oszillator genähert werden.
- Dadurch kann jede der Schwingungen als Freiheitsgrad des Äquipartitionstheorems betrachtet werden.
- Es seien N Atome in dem Festkörper.

Gesetz von Dulong-Petit

- Das Gesetz von Dulong-Petit beschreibt die Wärmekapazität von Festkörpern bei ‚hohen‘ Temperaturen (Raumtemperatur)
- Jedes Atom im Festkörper kann in drei Raumrichtungen schwingen.
- Jede Schwingung hat im Mittel die kinetische Energie $k_B T$.
- Pro Atom also $3k_B T$.
- Pro Mol also $3k_B T N_A$

$$U = N_A 3 k_B T$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \\ = 3N_A k_B$$

Aufgabe

- Rechnen Sie den Zahlenwert des Gesetzes von Dulong-Petit aus.

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial U}{\partial T} \\ &= 3N_A k_B \\ &= 24.9 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \end{aligned}$$

Aufgabe

- Vergleichen Sie den Wert von Kupfer mit dem Ergebnis aus dem Gesetz von Dulong-Petit.

Literatur

1. Stieglitz, Heinzel: Thermische Solarenergie, Springer (2008)
2. U. Sauer et al: Technologischer Überblick zur Speicherung von Elektrizität, SEFEP (2012). Übersetzung der englischen Originalversion. Siehe www.sefep.eu.
3. Weigand, Köhler, v. Wolfersdorf: Thermodynamik kompakt, Springer-Vieweg (2013)