



Solarenergie

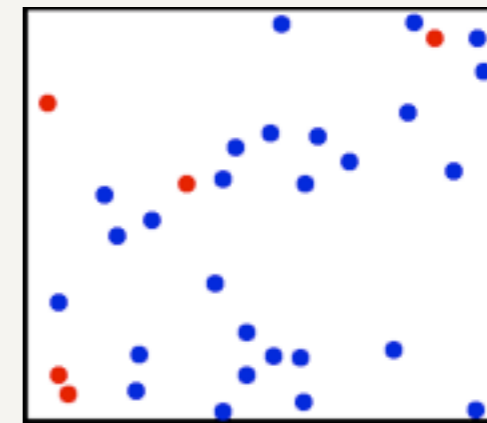
Thermodynamik

Innere Energie

Innere Energie

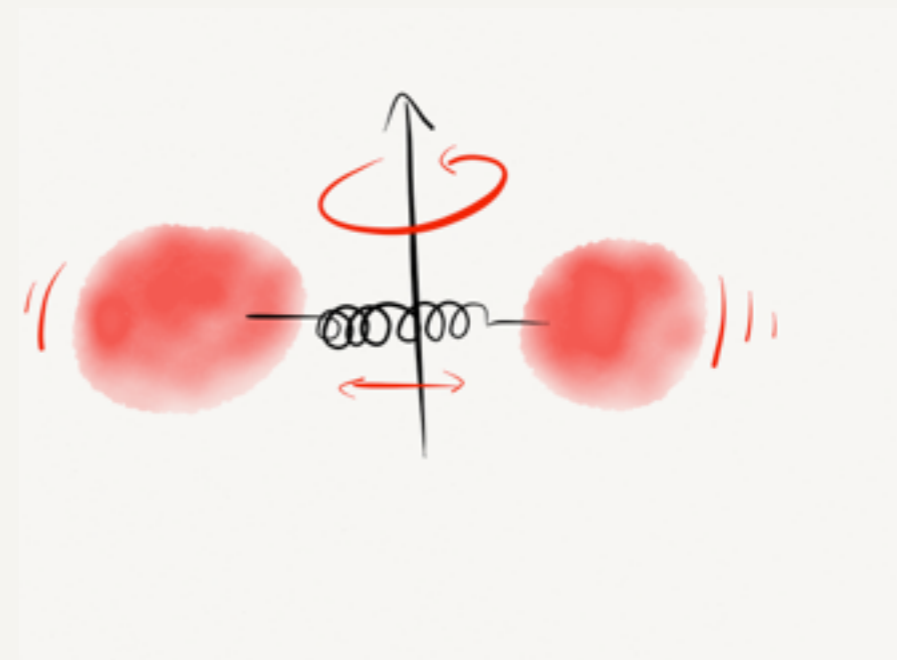
- Die innere Energie beschreibt die kinetische und potenzielle Energie aller Moleküle im System
- Sie teilt sich in translatorische, rotatorische und vibratorische Beiträge auf
- Dazu gehören auch Bindungsenergien

Translation



Reales Gas

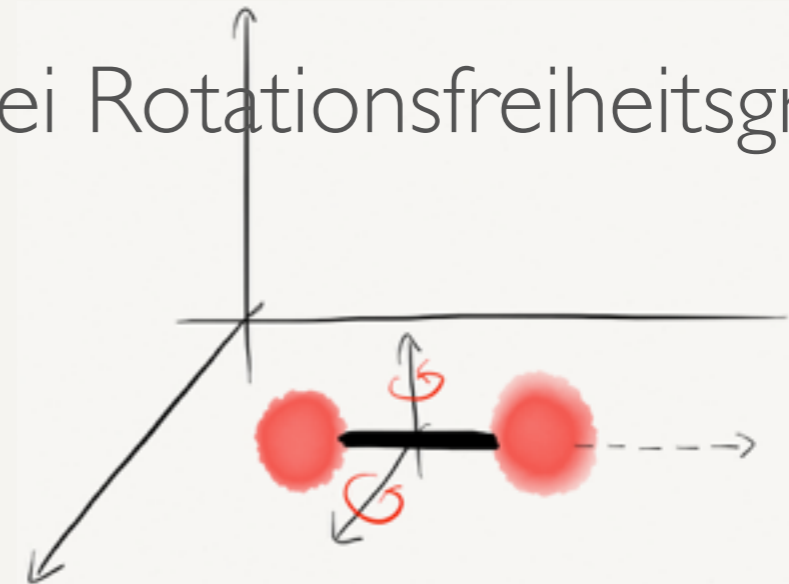
Rotation und Vibration



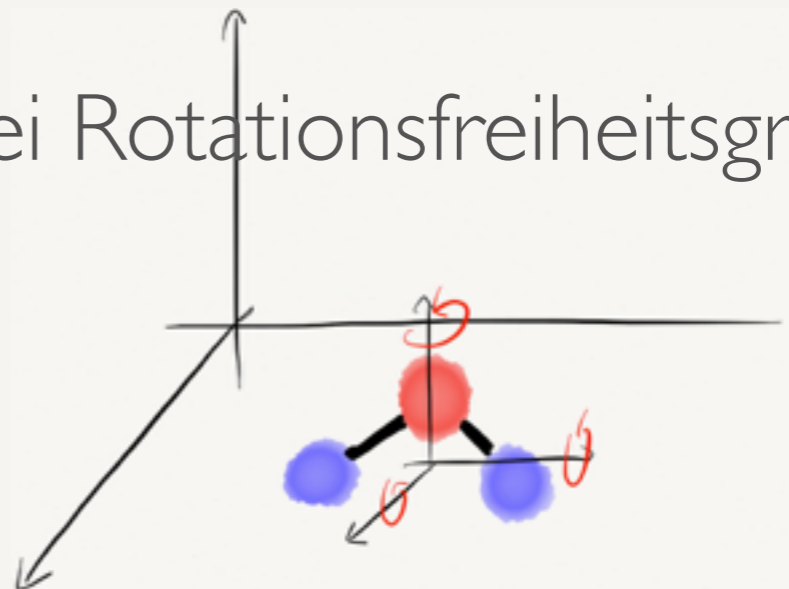
Innere Energie eines Gases

- Ideales einatomiges Gas:
ausschließlich die drei
Freiheitsgrade der Bewegung
- Mehratomige Gase:
zusätzliche zwei bis drei
Rotationsfreiheitsgrade
(Schwingungsfreiheitsgrade
noch „eingefroren“)
- Chemische sind in erster
Näherung nicht vorhanden.

Zwei Rotationsfreiheitsgrade



Drei Rotationsfreiheitsgrade

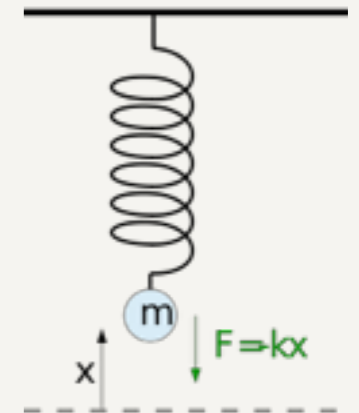


Molekülschwingungen

- Die Schwingungsfrequenzen hängen von der Stärke der Bindung und den Massen der schwingenden Atome ab.
- Die Rotationsenergie hängt auch von der Masse des Moleküls ab.
- Bei größeren Molekülen können Molekülgruppen gegen den Rest schwingen

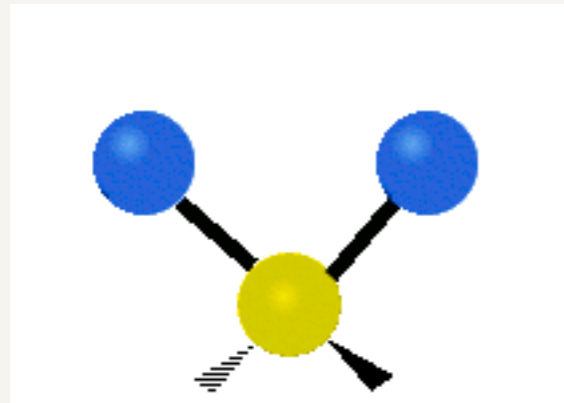
Harmonischer Oszillator:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

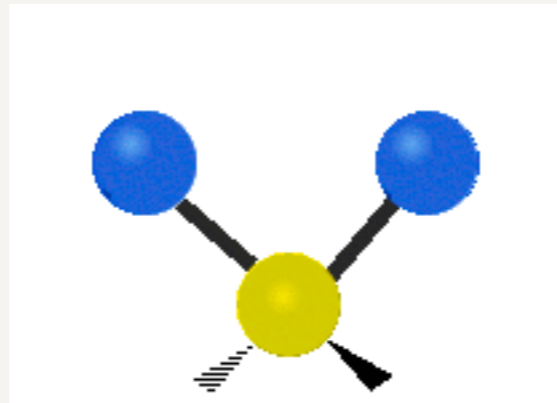


- Masse: Bindungen mit Wasserstoff-Atomen haben höhere Frequenzen als Bindungen mit schweren Atomen (C, N, O).
- Federkonstante: Dreifach-Bindungen haben höhere Frequenzen als zweifach-Bindungen als einfach-Bindungen.

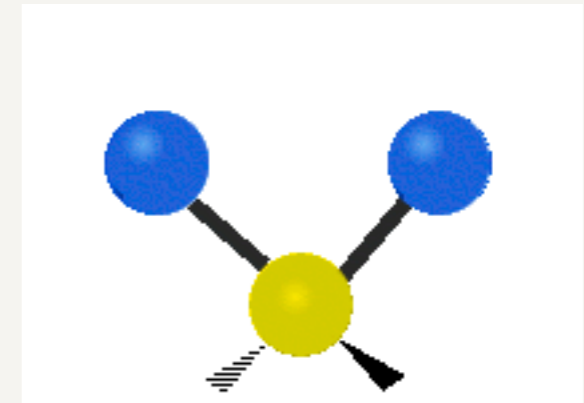
Molekülschwingungen



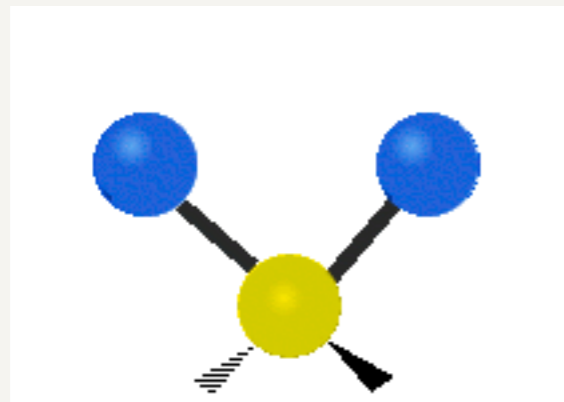
Symmetrische
Streckschwingung



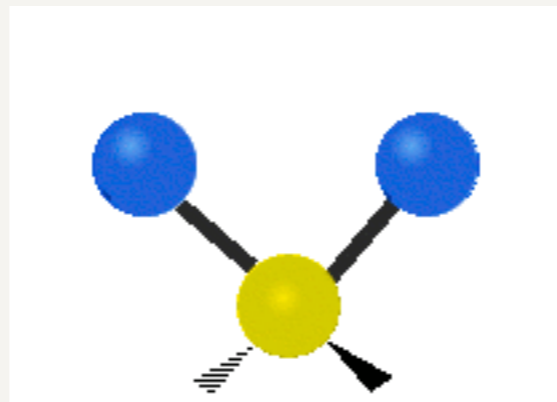
Asymmetrische
Streckschwingung



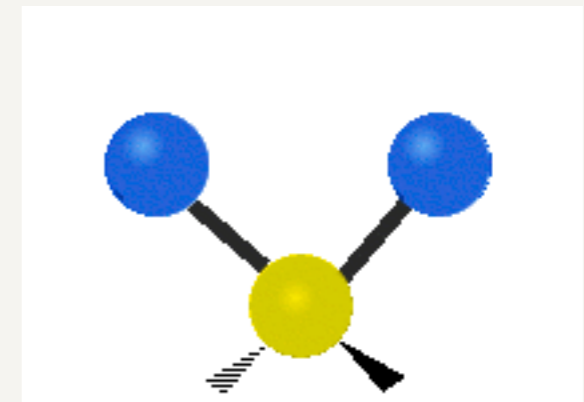
Schaukel-
schwingung



Scher-
schwingung

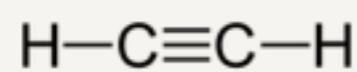


Dreh-
schwingung



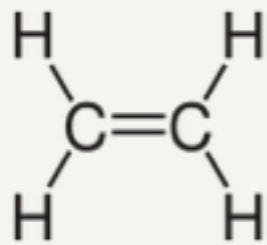
Wipp-
schwingung

Molekülschwingungen

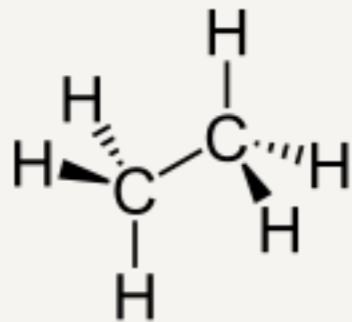
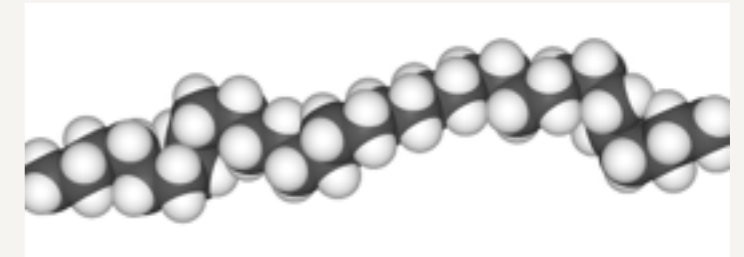
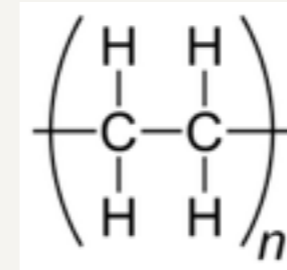


Ethin

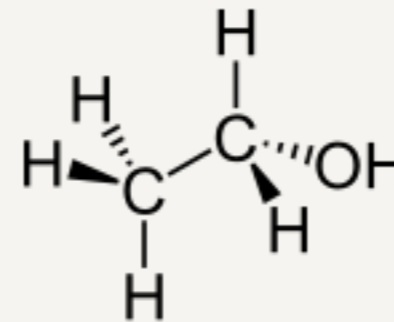
Polyethylen



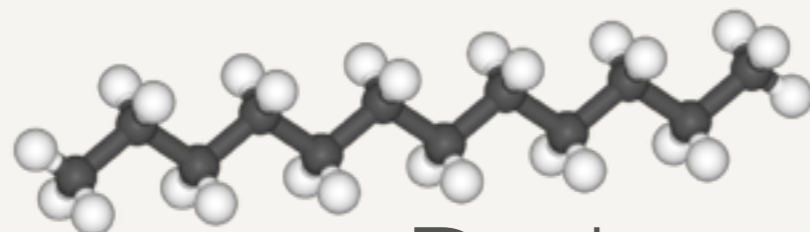
Ethen (Ethylen)



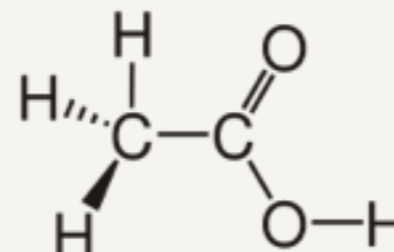
Ethan



Ethanol



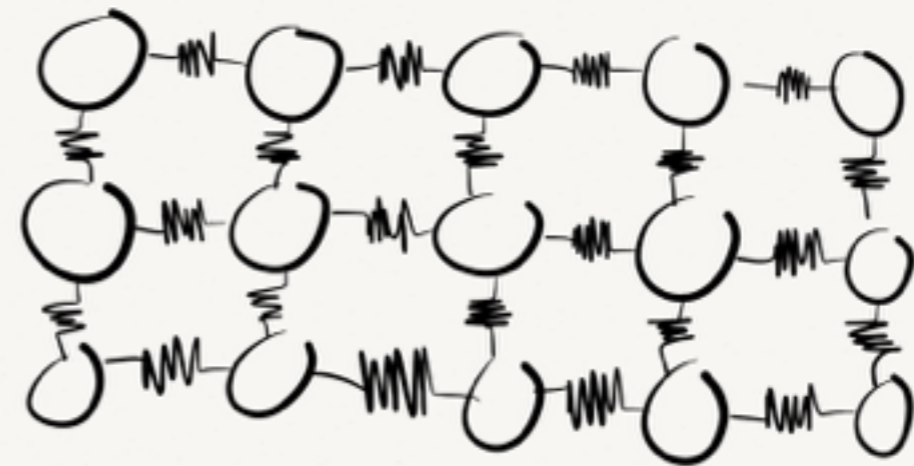
n-Dodecan



Essigsäure

Innere Energie eines Festkörpers

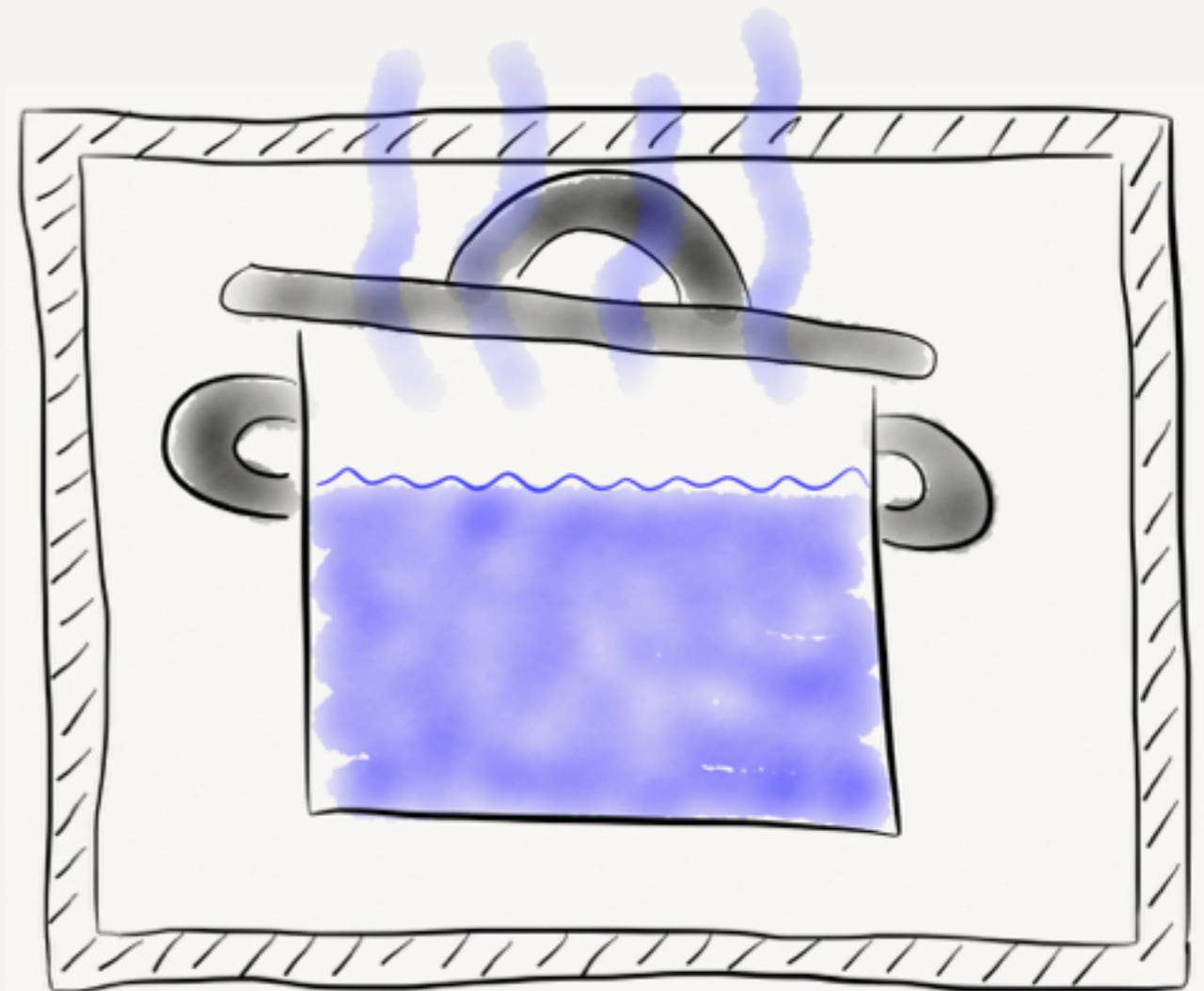
- Wärme ist Bewegung der Atome
- Im Festkörper ist Bewegung die Atomen bzw. der ganzen Atom-Ionen
- Diese Energie ist aber so niedrig Plätzen bleiben.



Thermodynamik Grundbegriffe

Thermodynamische Systeme

- Ein abgeschlossenes System kann weder Wärme noch Teilchen mit der Umgebung austauschen. **Gibt es nicht!**
- Ein geschlossenes System kann Wärme mit der Umgebung austauschen, aber keine Teilchen.
- Ein offenes System kann Wärme und Teilchen mit der Umgebung austauschen.



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

• Stoff-Menge (Mol)

Wie viele Teilchen sind in einem Mol?

• Avogadro-Zahl

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

• Molare Masse

Wie viel wiegt ein Mol eines Stoffes?

• Boltzmann-Konstante

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

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:

$$\Delta E = Q + W$$

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

Im Gleichgewicht:

$$\Delta E = 0$$

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

Aufgabe

- Potentielle Energie: Sie haben ein Pumpspeicherwerk mit einem Höhenunterschied von 210m.
- Berechnen Sie die potentielle Energie und damit die Arbeit W um 1 kg Wasser hochzupumpen.
- Nehmen Sie für Wasser eine Wärmekapazität von $4.2 \text{ kJ} / (\text{kg K})$ an.
- Wie warm können Sie das Wasser mit der eingesetzten Arbeit W damit machen?

Entropie

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



Eis: geordnet

Wasser: weniger geordnet

Mikroskopische Definition:

$$S = k_B \ln \Omega$$

Messbare Definition:

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

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

2. Hauptsatz der Thermodynamik

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

$$dS \geq 0$$

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

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

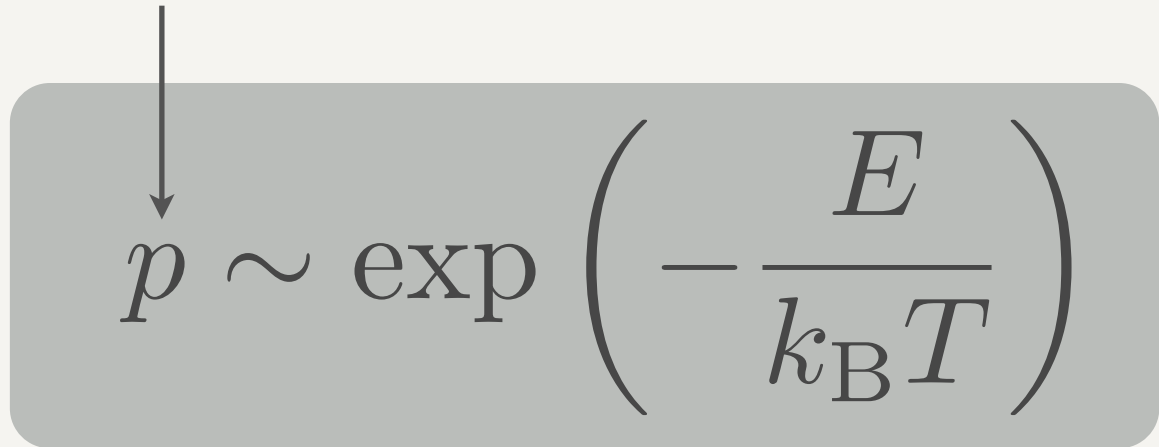
Zusammenfassung

- 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.

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?

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

Wärme

Wärme ist nicht Temperatur

- Wärme ist Energie, nicht Temperatur!
- Wärme wird in $[Q] = \text{J}$ angegeben.
- Der Begriff Wärmemenge verdeutlicht das besser.

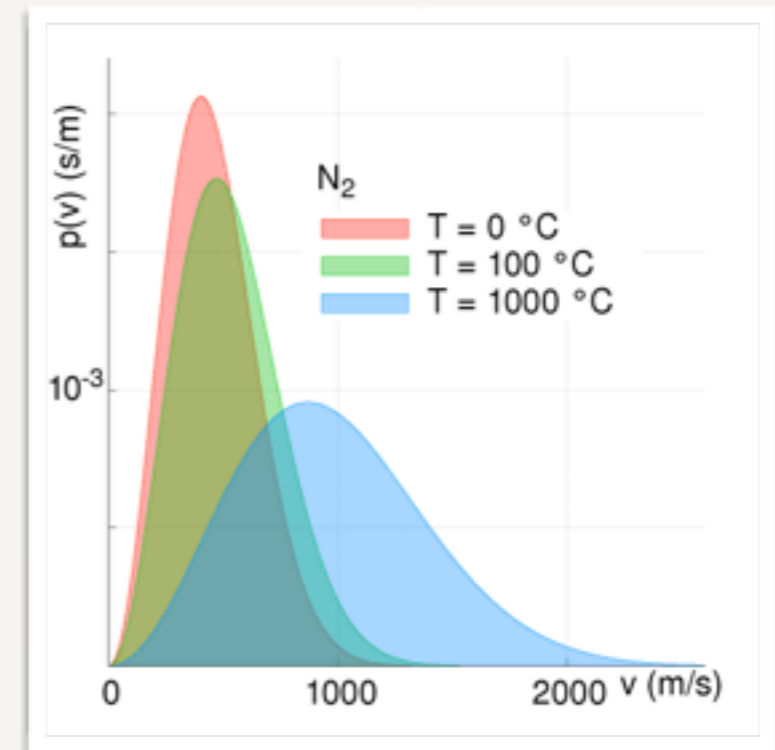
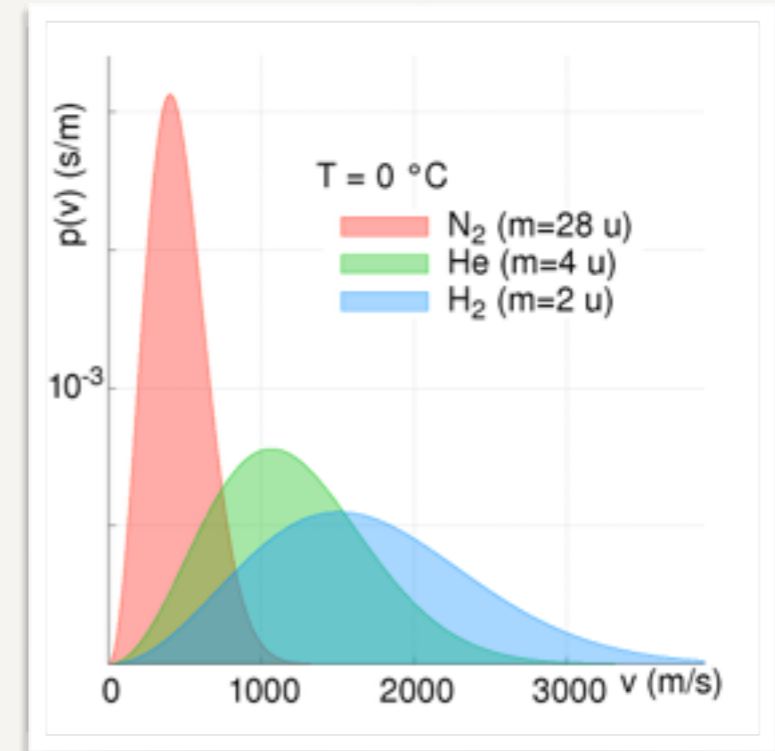
$$Q \neq T$$

Wärme in Gasen

Quelle:



- Innere Energie in Gasen
- Mittlere kinetische Energie so hoch, dass keine Flüssigkeit mehr gebildet wird.
- Konvektion oder Drift ist eine überlagerte Bewegung und keine Wärme!
- Geschwindigkeit = Maxwell-Boltzmann-Verteilung



Wärme in Flüssigkeiten und Festkörpern

- In Flüssigkeiten und Festkörpern ist die Geschwindigkeit der Atome und Moleküle so stark reduziert, dass anziehende Wechselwirkungen zwischen den Teilen dominant werden.
- In Festkörpern reicht die mittlere Energie (Boltzmann-Faktor!) nicht aus um die Plätze zu tauschen.
- Um einen Festkörper zu schmelzen muss so viel Energie hinzugefügt werden, dass die mittlere Energie die Bindungsenergie des Kristallgitters überwinden kann.
- Entsprechendes gilt beim Sieden einer Flüssigkeit.
- Die Bindungsenergie ist Teil der inneren Energie.

Wärmekapazität

$$Q = C \cdot \Delta T$$

- Wieviel Wärme kann in einem Stoff (Gas, Flüssigkeit, Festkörper) gespeichert werden.
- Symbol C
- Einheit J / K

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$$

H = Enthalpie. Dazu nächstes Mal mehr.

Wärmekapazität

- Die Wärmekapazität von Gasen und Flüssigkeiten wird typischerweise bei konstantem Volumen gemessen.
- Bei konstantem Druck vergrößert sich das Volumen und muss mechanische Arbeit gegen den Zylinderdruck aufbringen.
- Deswegen ist die Wärmekapazität bei konstantem Druck höher.

Spezifische Wärmekapazität

- Häufig wird die Wärmekapazität auf ein Kilogramm des Stoffes bezogen.
- Damit ist die Wärmekapazität unabhängig von der konkreten Größe des Speichers.
- Diese Größe wird spezifische Wärmekapazität genannt.
- Ein Einheit ändert sich entsprechend in J / (K kg).

$$C = \frac{Q}{\Delta T \cdot m}$$
$$[C] = \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$$

Wärmekapazität

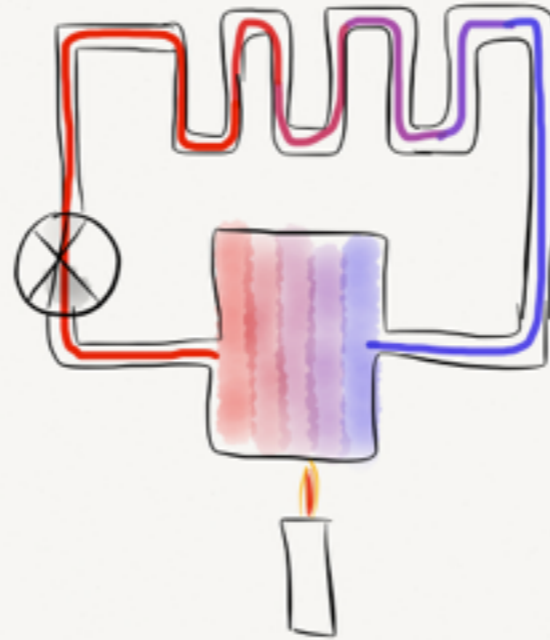
Beispiele

- Luft: $1.0 \text{ kJ} / (\text{kg K})$
- Wasser (flüssig): $4.2 \text{ kJ} / (\text{kg K})$
- Kupfer: $0.385 \text{ kJ} / (\text{kg K})$

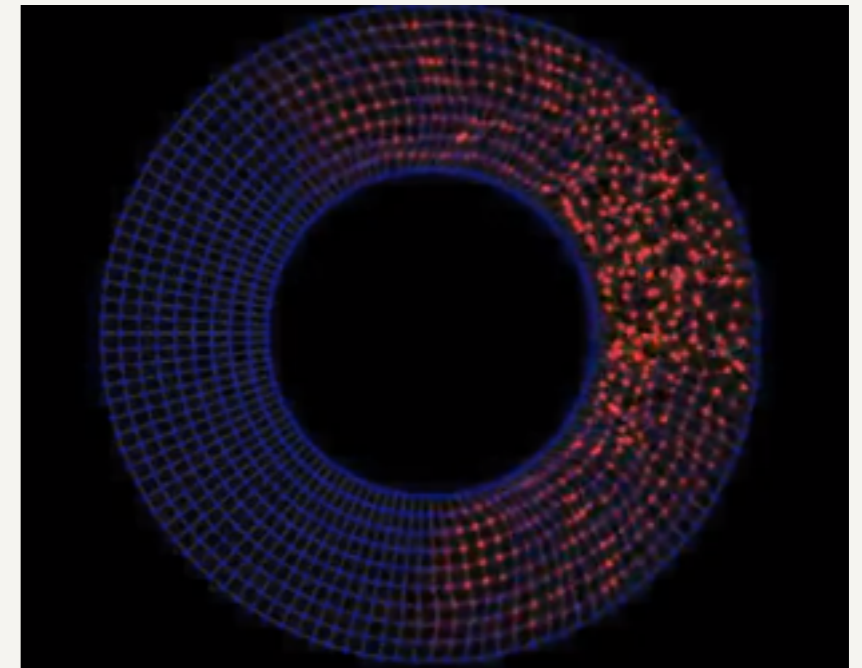
Wärmetransport

Wärmetransport

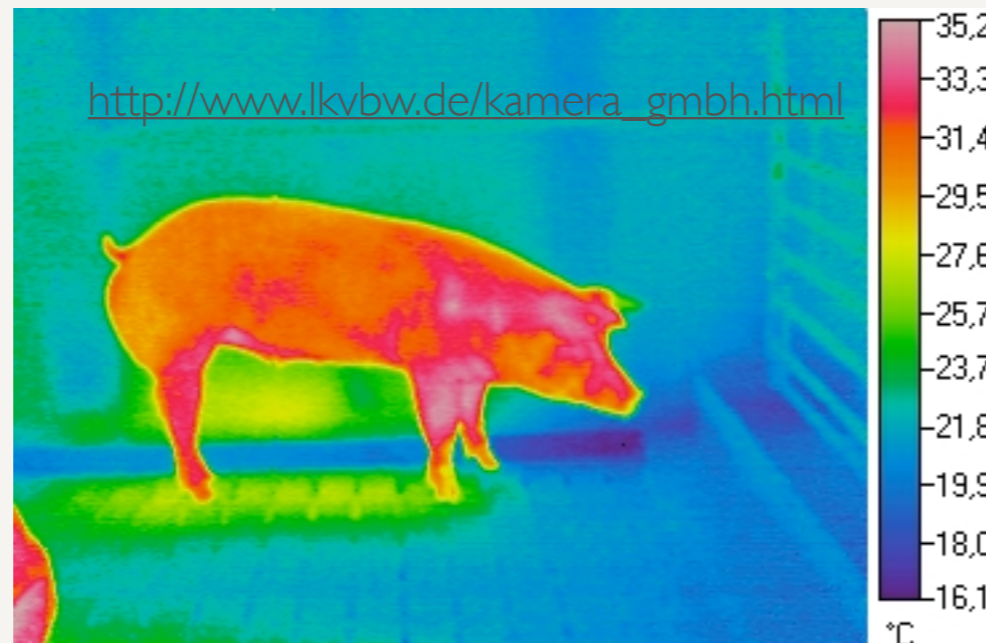
Konvektion



Konduktion



Strahlung

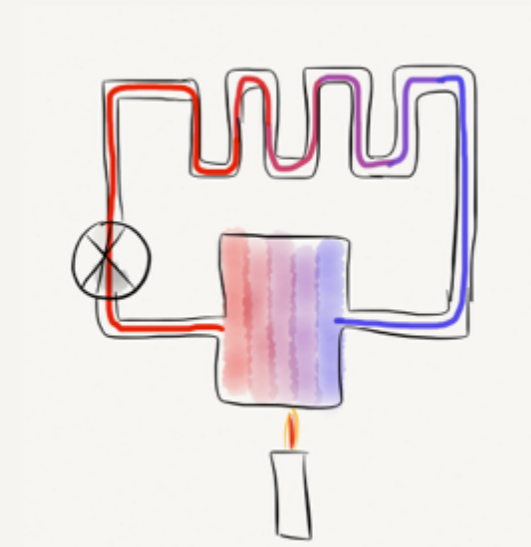


<http://www.youtube.com/watch?v=RI998KRkpPA>

Konvektion - Materialfluss

- Materialfluss: Atome oder Moleküle bewegen sich durch eine Strömung an einen anderen Ort.
- Dazu müssen Sie fließen können, wie in einer Flüssigkeit oder Gas.
- Das Material wird Fluid genannt, egal ob gasförmig oder flüssig.
- In einem Festkörper sind die Atome in der Kristallstruktur gebunden.
- Die Atome oder Moleküle transportieren Wärme in Form ihrer kinetischen Energie.

Erzwungene Konvektion

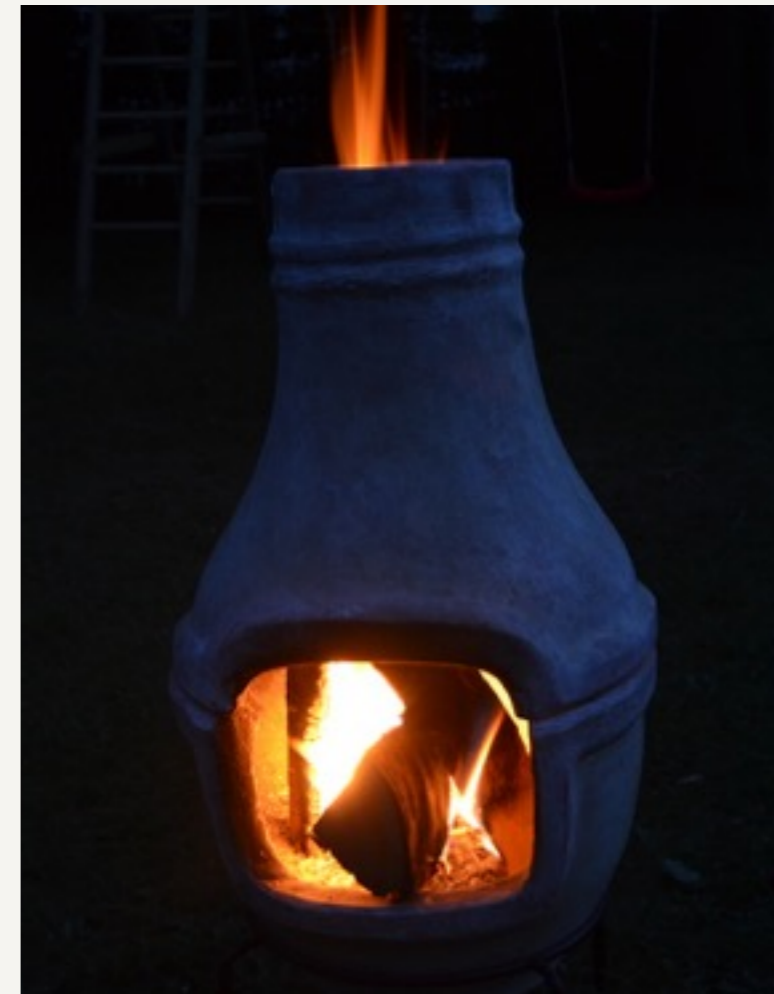


Freie Konvektion



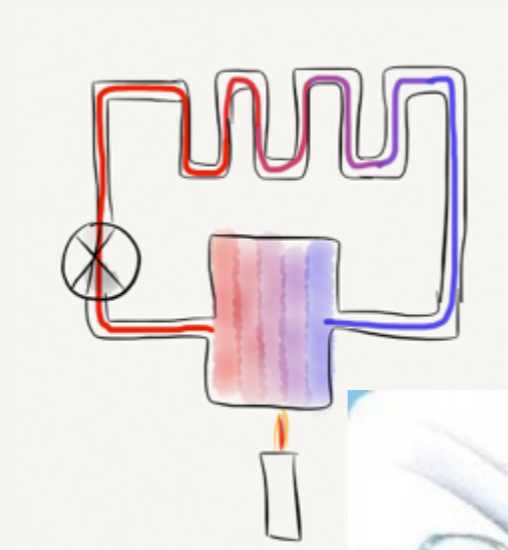
Freie / natürliche Konvektion

- Ein Temperaturunterschied in einem Fluid (Gas oder Flüssigkeit) führt zu Konvektion.
- Beispiel: Warme Luft hat eine geringere Dichte und steigt auf.
- Beispiel: Golfstrom.

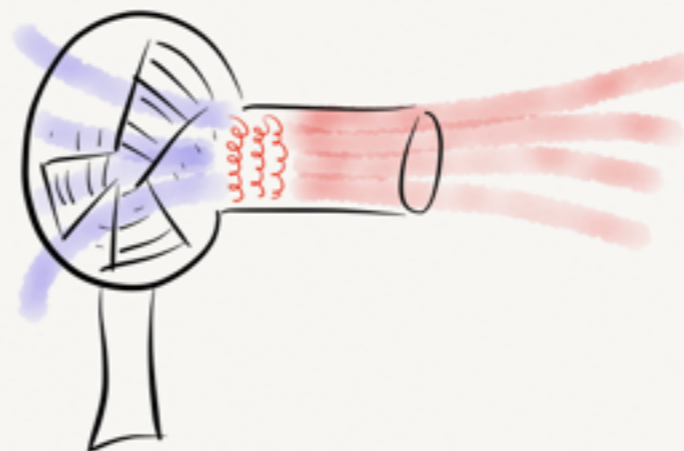
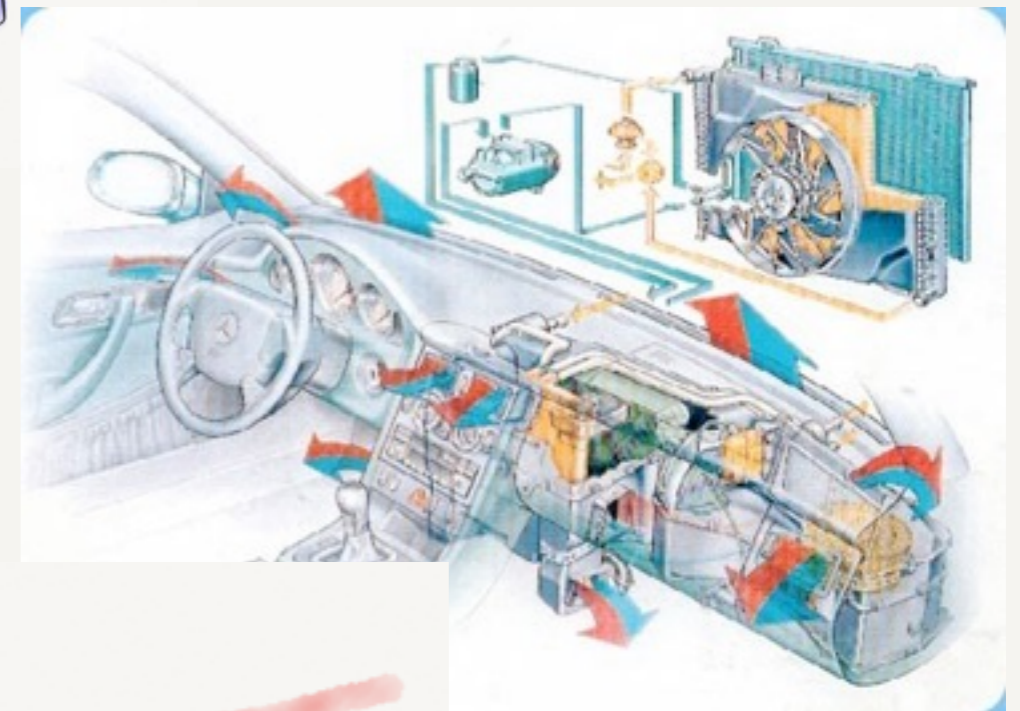


Erzwungene Konvektion

- Das Fluid wird mit einer externen Kraft bewegt.
- Pumpen oder Ventilatoren erzeugen Druckunterschiede, die zum fließen führen.

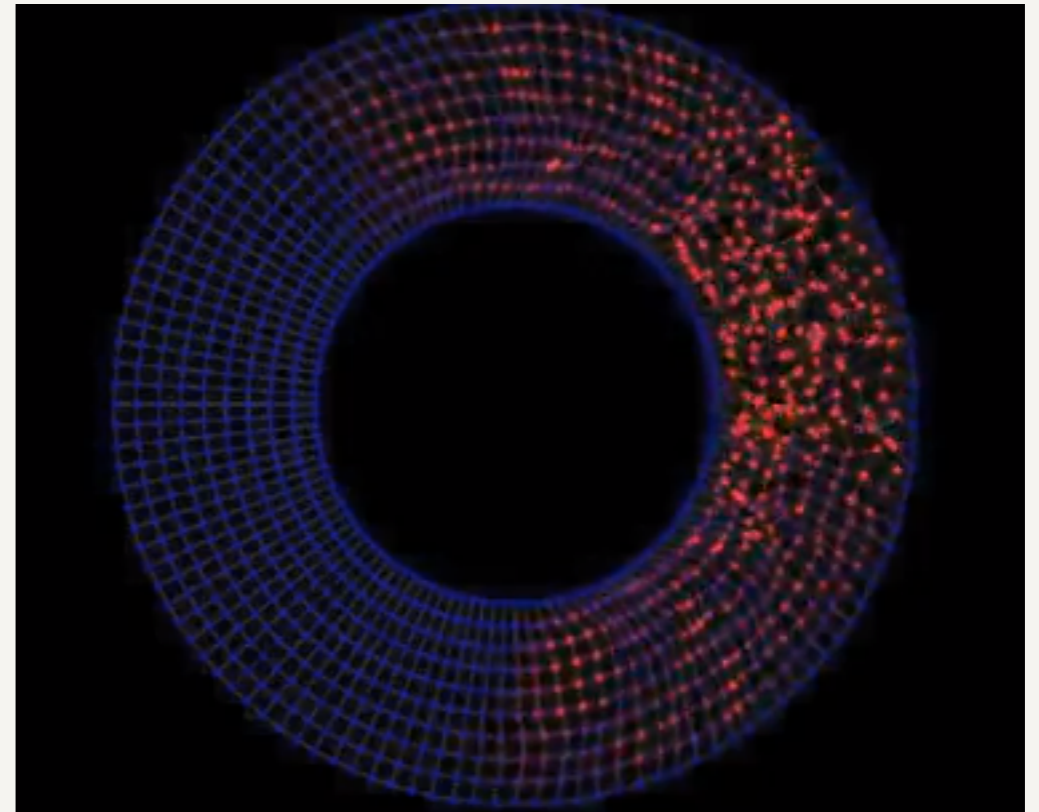


<http://www.buchwald-gmbh.de>



Konduktion - Wärmeleitung

- Wärmeübertragung ohne Materialtransport
- Im Festkörper oder Flüssigkeit
- Schwingungsbewegung wird von einem Atom / Molekül auf die benachbarten übertragen.



<http://www.youtube.com/watch?v=RI998KRkpPA>

Konduktion

- 1. Hauptsatz: Energie geht nicht verloren oder wird erzeugt.
- 2. Hauptsatz: Wärme fließt immer von warm nach kalt.
- Wärmestrom(dichte) ist proportional zur Temperaturdifferenz.
- Wärmeleitfähigkeit ist eine Materialeigenschaft.

Wärmestromdichte

Wärmeleitfähigkeit

$$\dot{q} = -\lambda \nabla T$$

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{A} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dQ}{dt}$$

$$[\dot{q}] = \frac{W}{m^2}$$

$$[\lambda] = \frac{W}{K \cdot m^2} \cdot m = \frac{W}{K \cdot m}$$

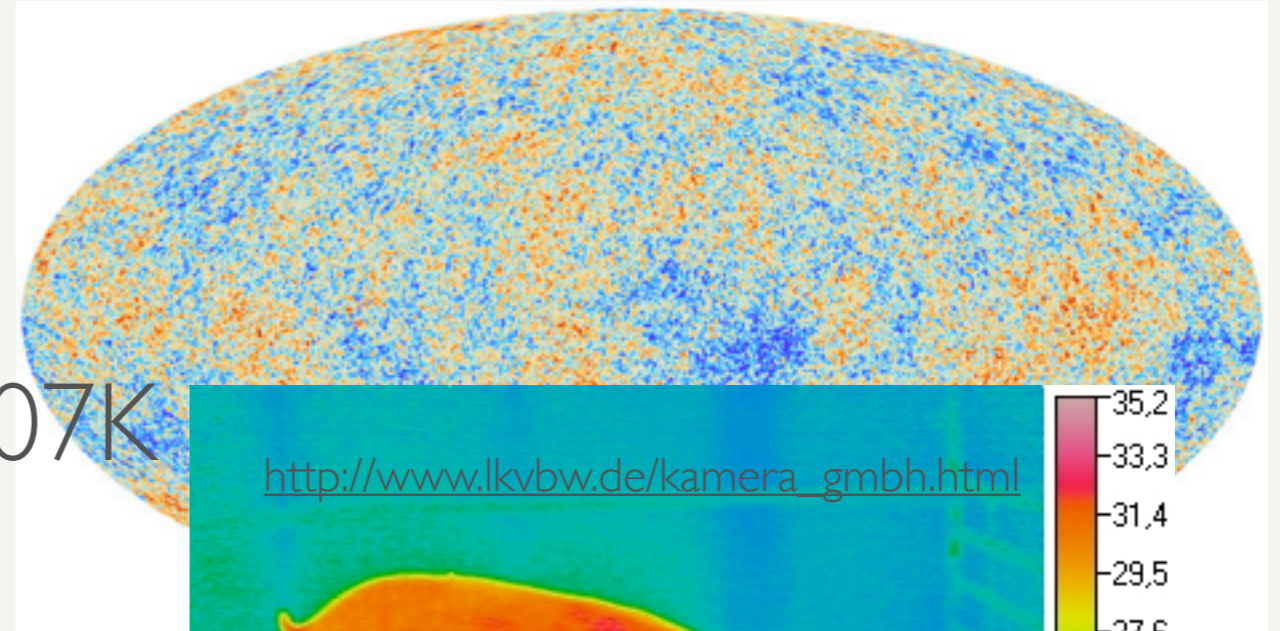
Konduktion

Material	Wärmeleitfähigkeit in W/(m K)
Kupfer	401
Stahl	40 - 50
Beton	2.1
Luft	0.0262
Wasser	0.56
Kohlenstoffnanoröhrchen	6000

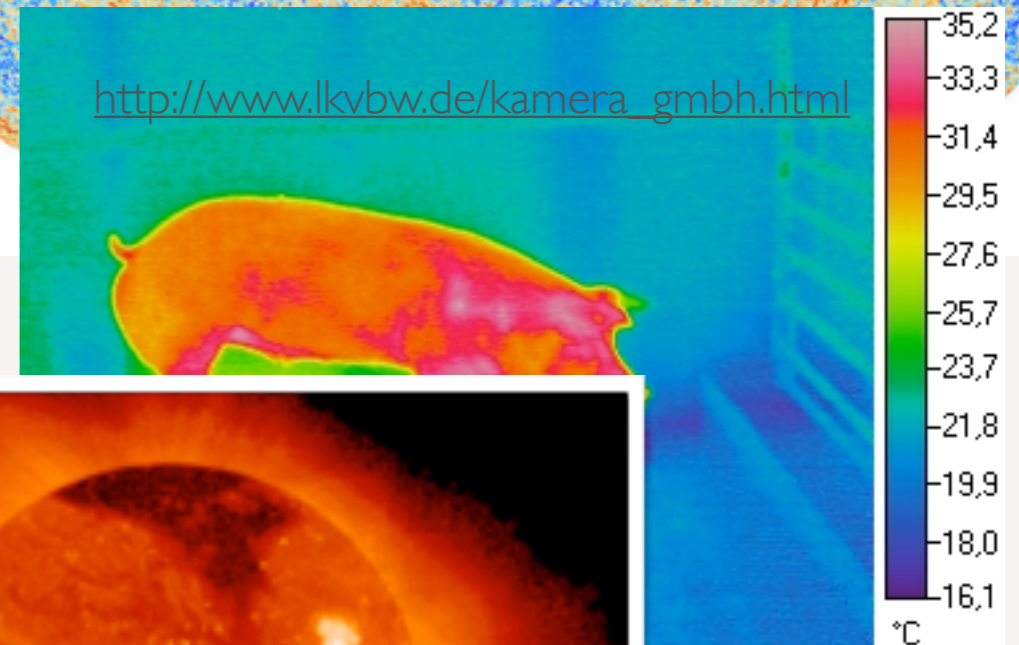
Wärmestrahlung

Welt der Physik

$$T = 2.7\text{K}$$

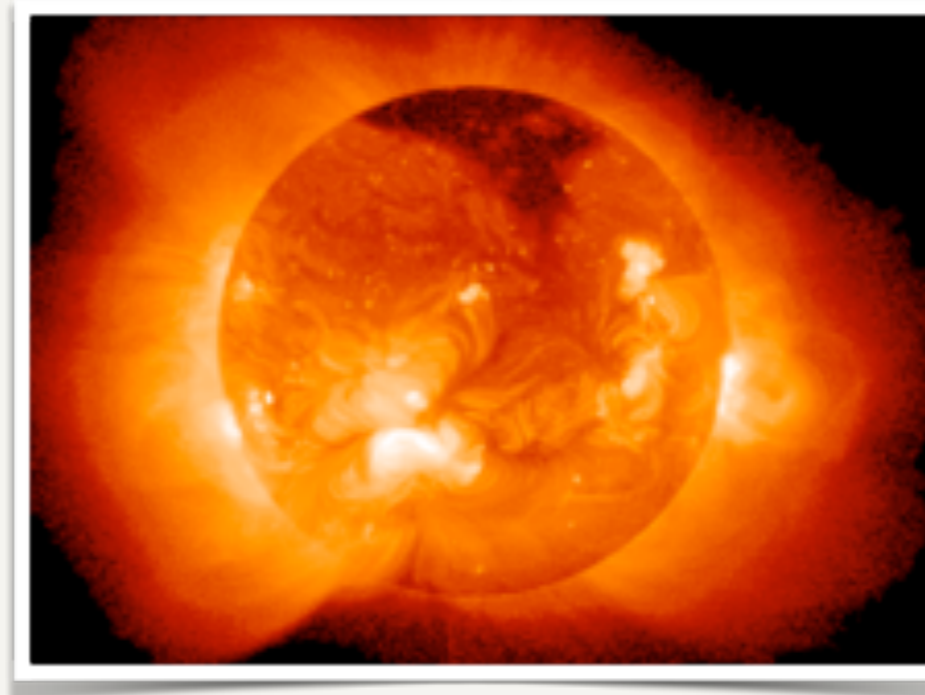


$$T = 307\text{K}$$



- Alles strahlt Wärmestrahlung ab!
- Alles: mit einer Temperatur oberhalb von absolut Null (also alles).

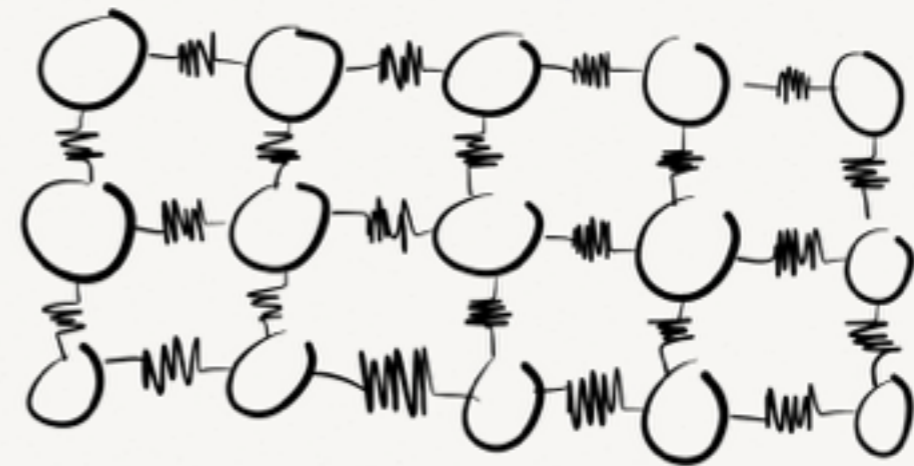
$$T = 5900\text{K}$$



Wärmestrahlung

Lichtentstehung

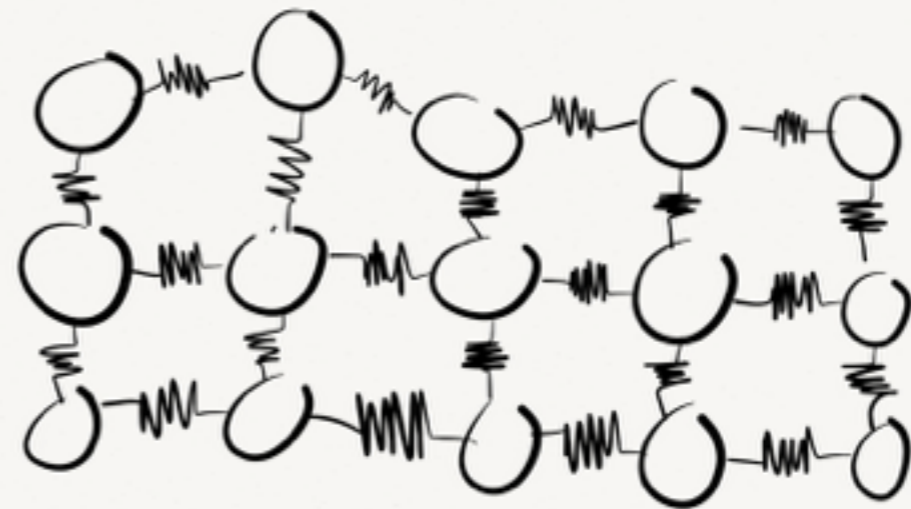
- Wärme ist Bewegung der Atome
- Im Festkörper ist die Bewegung Schwingung
- Diese Schwingungen können selber Photonen aufnehmen und abgeben



Wärmestrahlung

Lichtentstehung

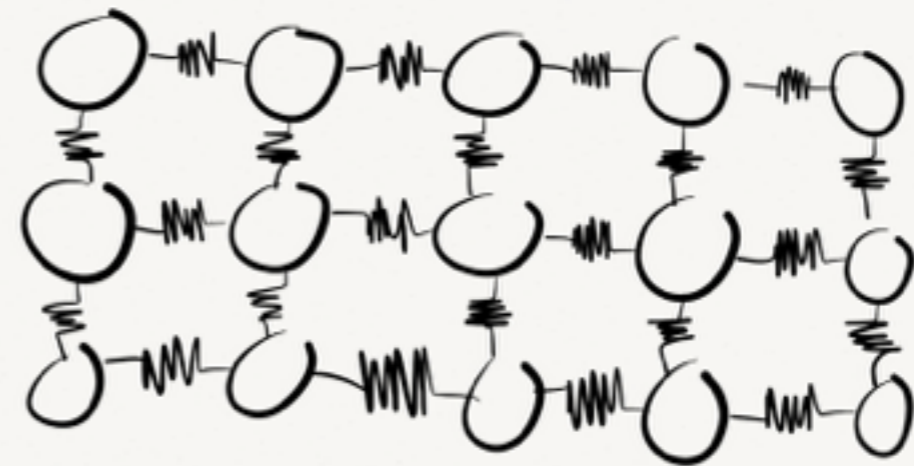
- Wärme ist Bewegung der Atome
- Im Festkörper ist die Bewegung Schwingung
- Diese Schwingungen können selber Photonen aufnehmen und abgeben



Wärmestrahlung

Lichtentstehung

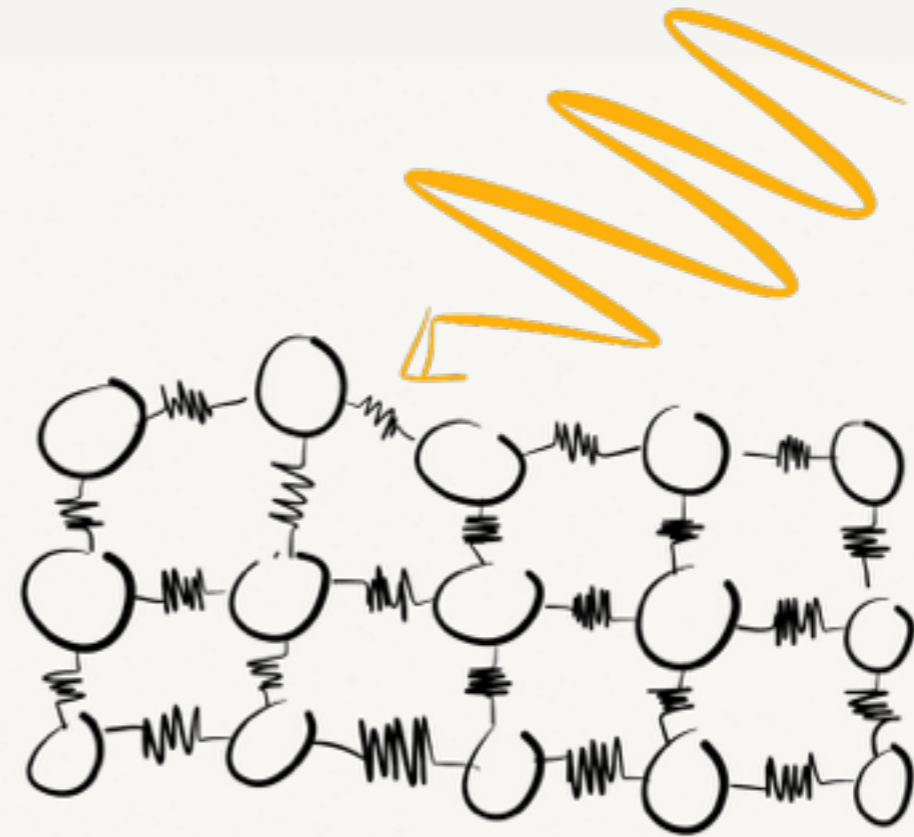
- Wärme ist Bewegung der Atome
- Im Festkörper ist die Bewegung Schwingung
- Diese Schwingungen können selber Photonen aufnehmen und abgeben



Wärmestrahlung

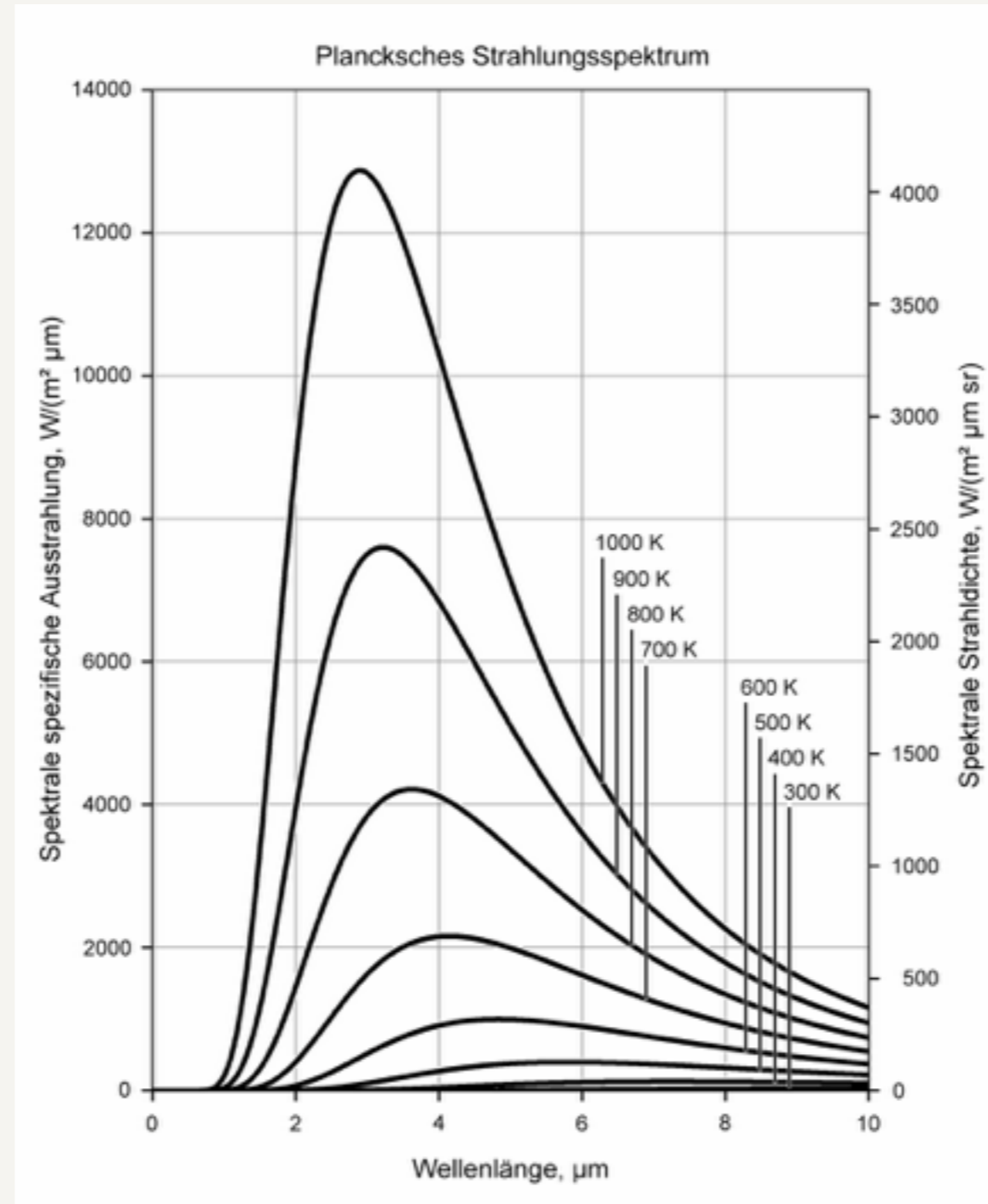
Lichtentstehung

- Wärme ist Bewegung der Atome
- Im Festkörper ist die Bewegung Schwingung
- Diese Schwingungen können selber Photonen aufnehmen und abgeben
- Schwingungsquanten heißen Phononen.



Wärmestrahlung

Spektrum des Schwarzen Strahlers



Quelle: Wikipedia



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)

Zusätzliches

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.

Wirkungsgrad

Wärmekraftmaschinen

- Wärmekraftmaschinen wandeln Wärme in mechanische Energie um.
- Sie arbeiten i.A. zyklisch (Motor).
- Wie viel Wärme Q kann maximal in Arbeit W umgesetzt werden?
- Gibt es eine Obergrenze des Wirkungsgrades?



Wirkungsgrad

- Allgemein: Verhältnis von nutzbarer Energie zu eingesetzter Energie.
- Wärmekraftmaschine: Verhältnis von nutzbarer Arbeit W zur eingesetzten Wärmemenge Q .

$$\eta = \frac{W}{Q}$$

Wärmepumpe

- Der Carnot-Prozess kann auch umgekehrt werden.
- Dann wird Wärme durch Einsatz mechanischer Energie von einem kalten Reservoir in ein warmes Reservoir gepumpt.
- Beispiele: Erdwärme-Pumpe, Luftwärme-Pumpe
- Die Leistungszahl (Coefficient of Performance, COP) ist der Kehrwert des dazugehörigen Wirkungsgrades.
- Auch der Kühlschrank funktioniert so.

$$COP = \frac{1}{\eta} = \frac{T_H}{T_H - T_K}$$

Carnot'scher Kreisprozess

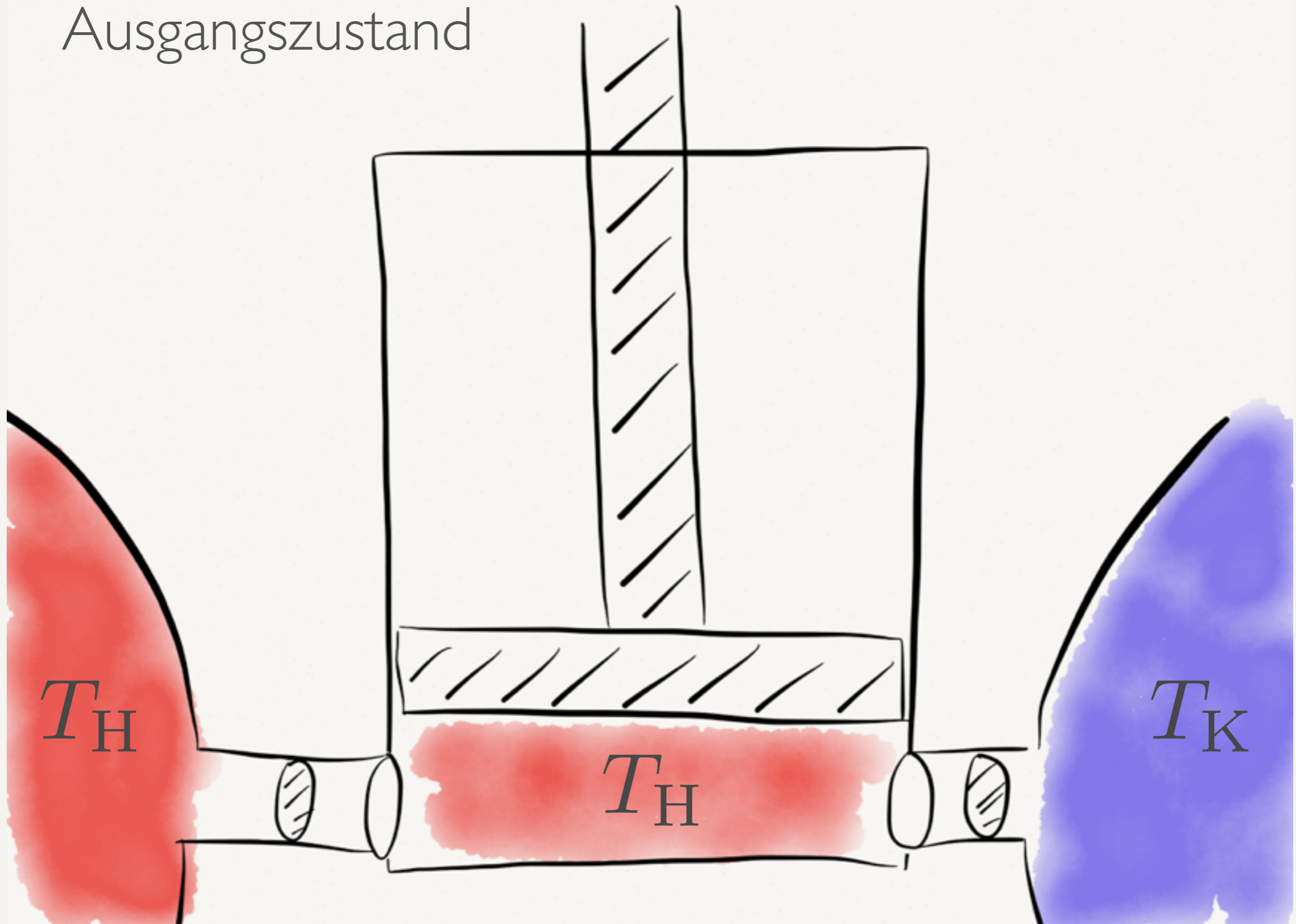
Carnot'scher Kreisprozess

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

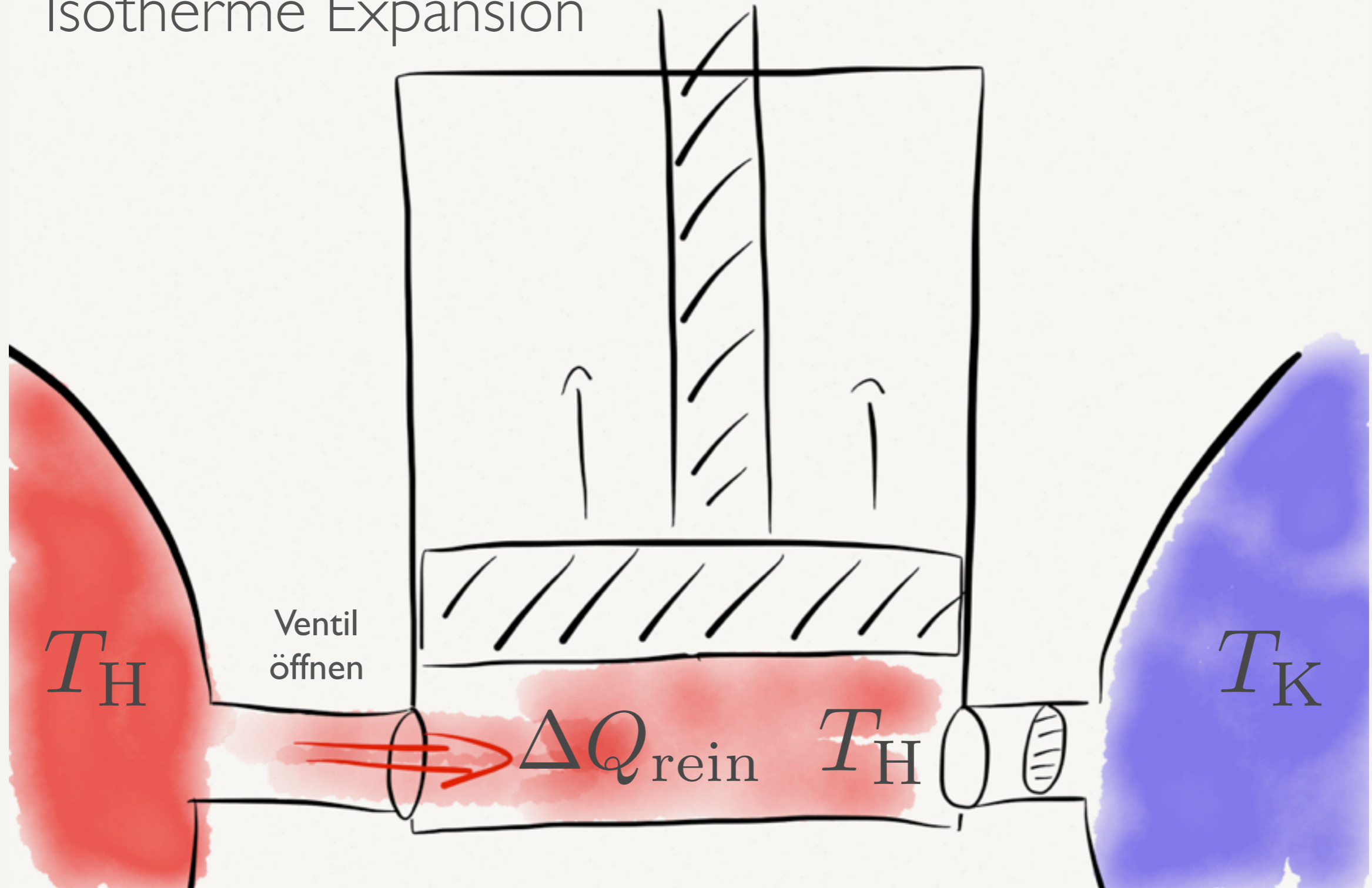


<http://www.youtube.com/watch?v=liyu9SeNTuA>

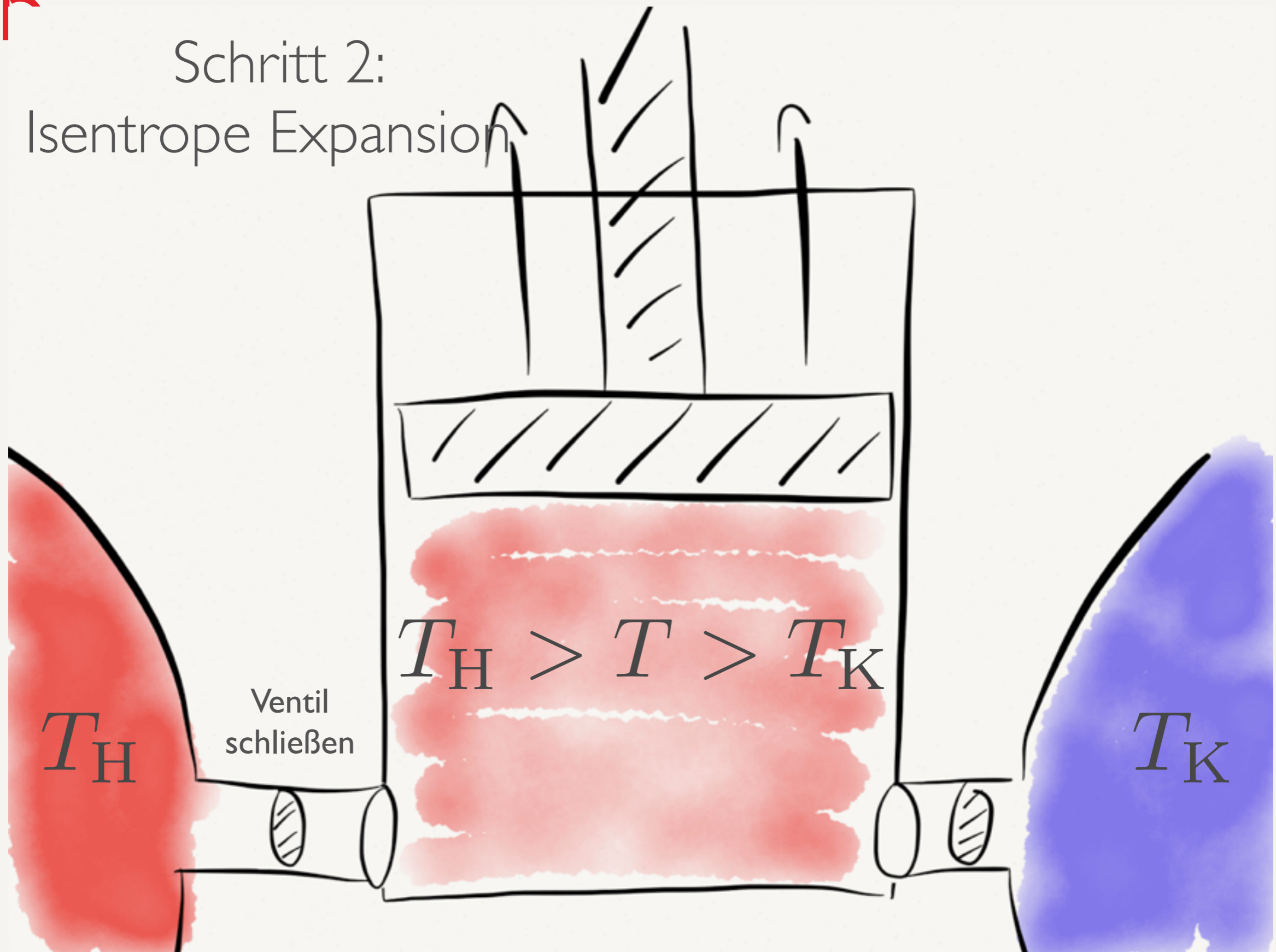
Ausgangszustand



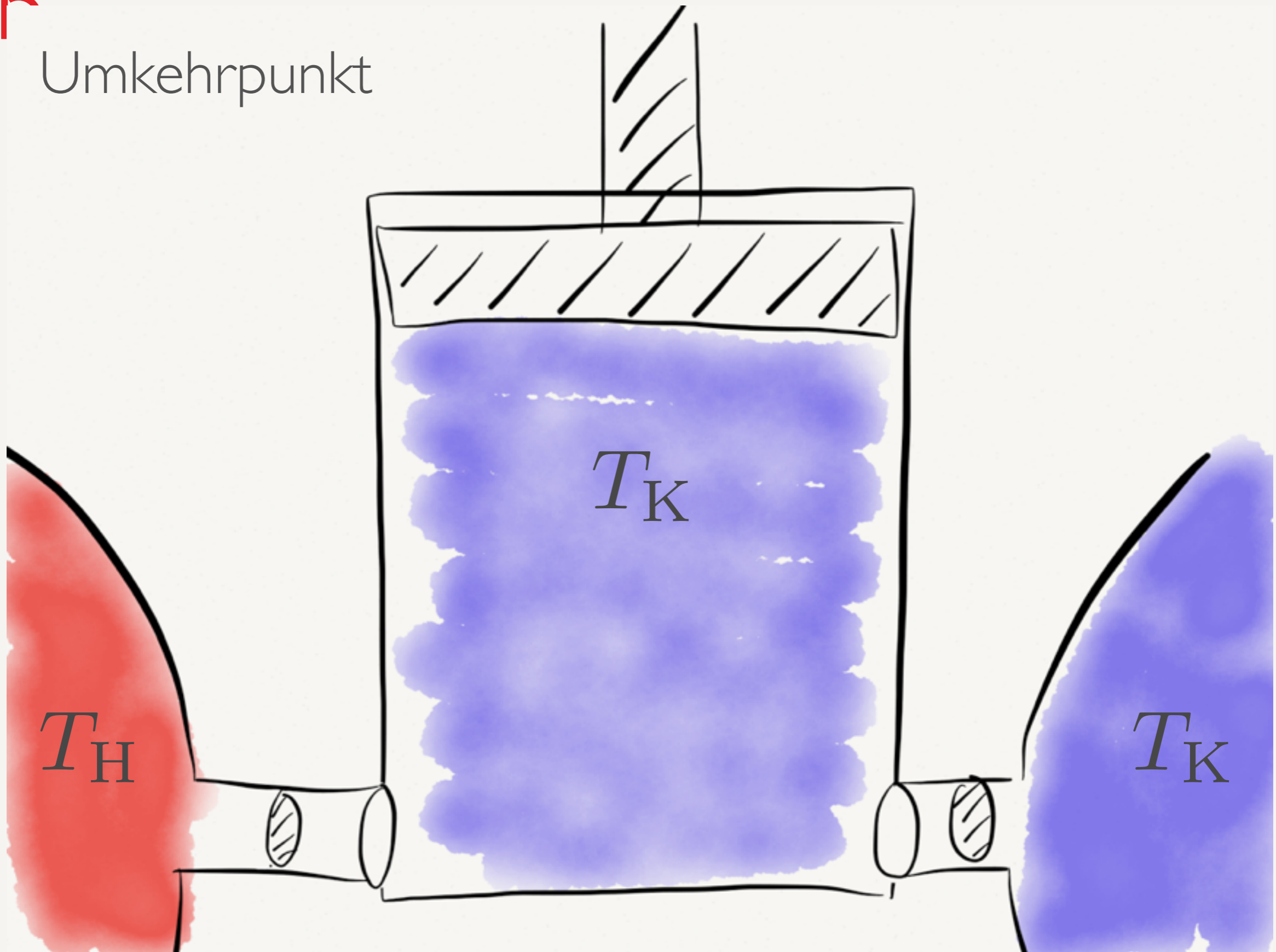
Schritt I: Isotherme Expansion



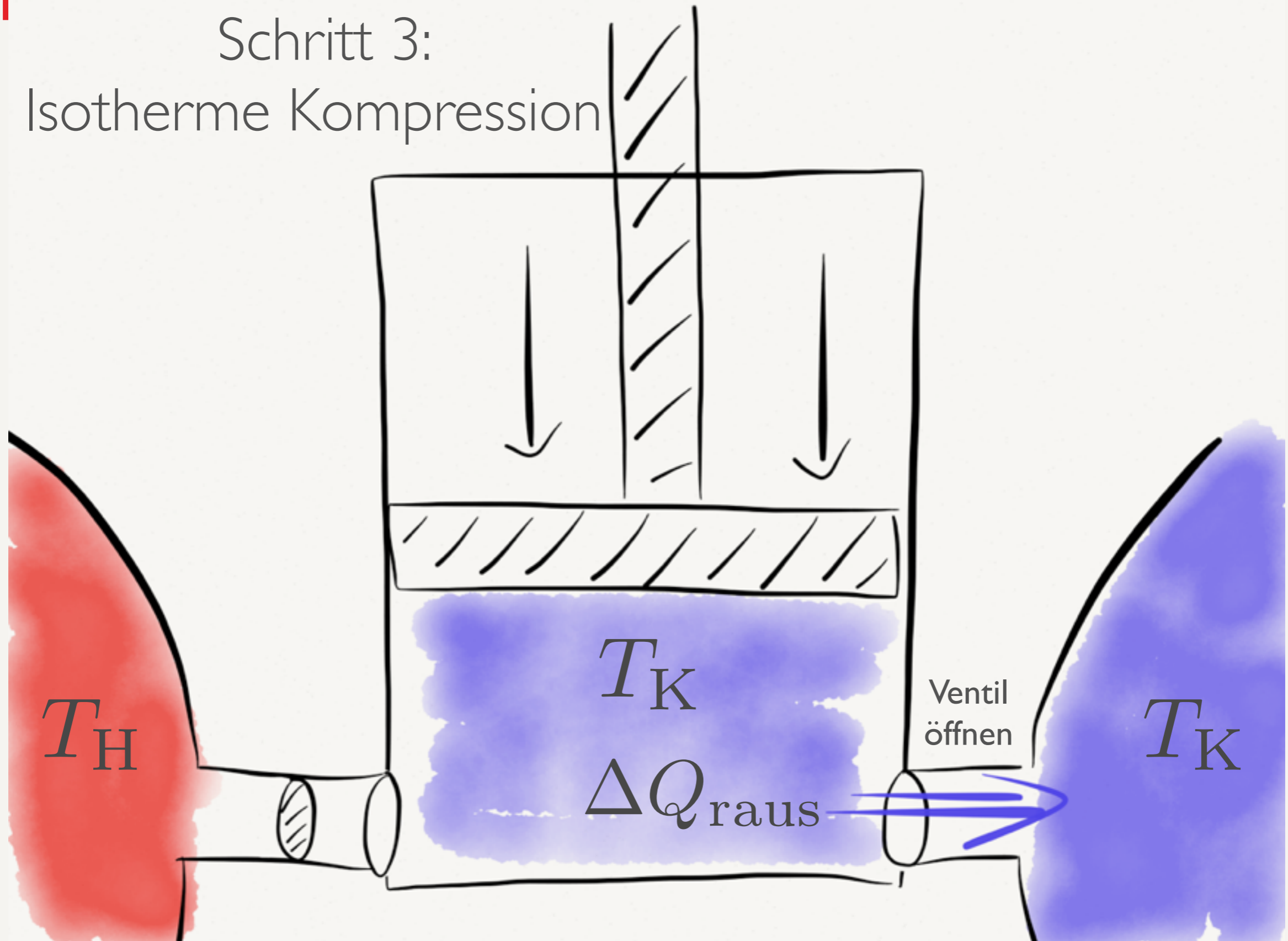
Schritt 2: Isentrope Expansion



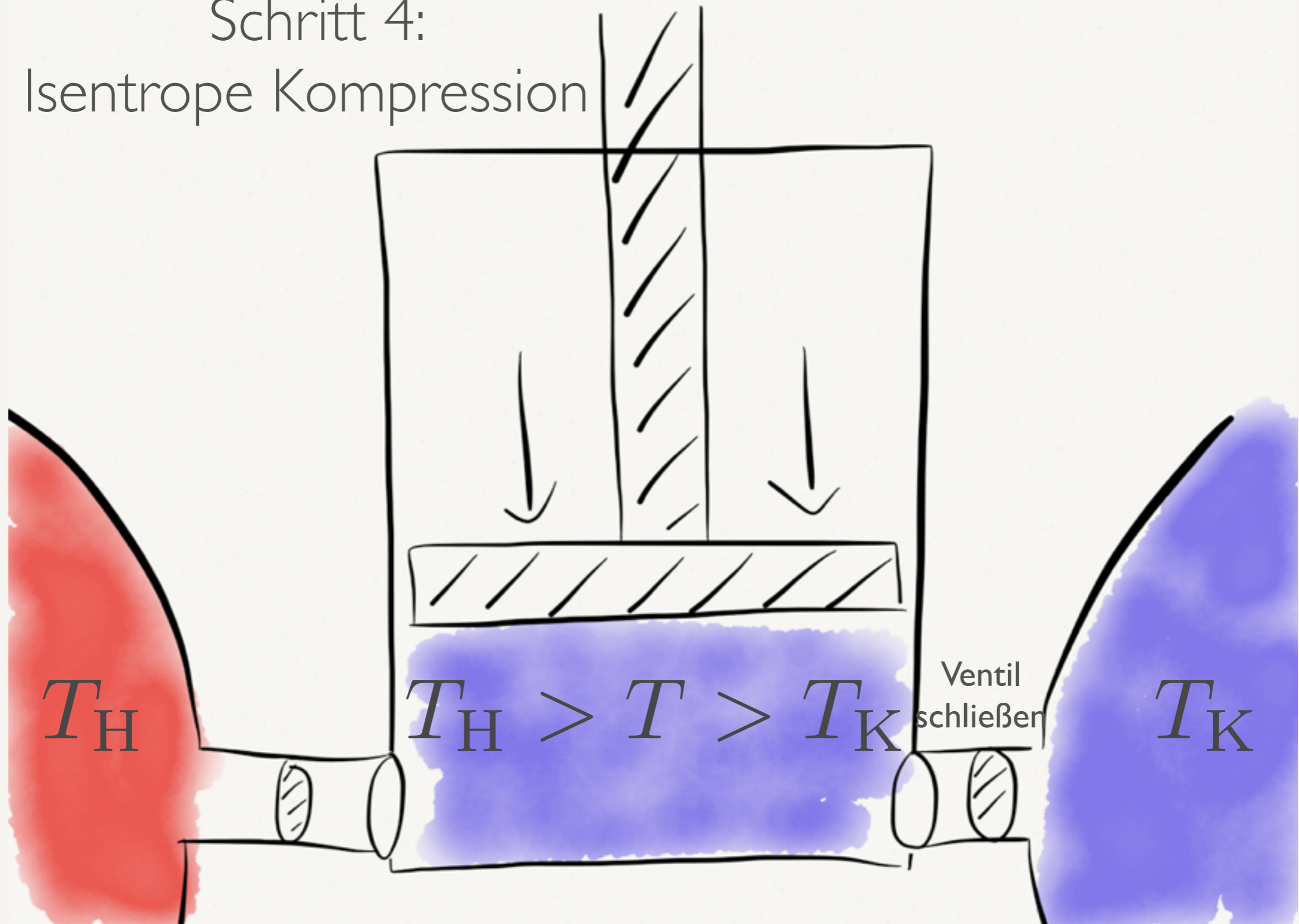
Umkehrpunkt



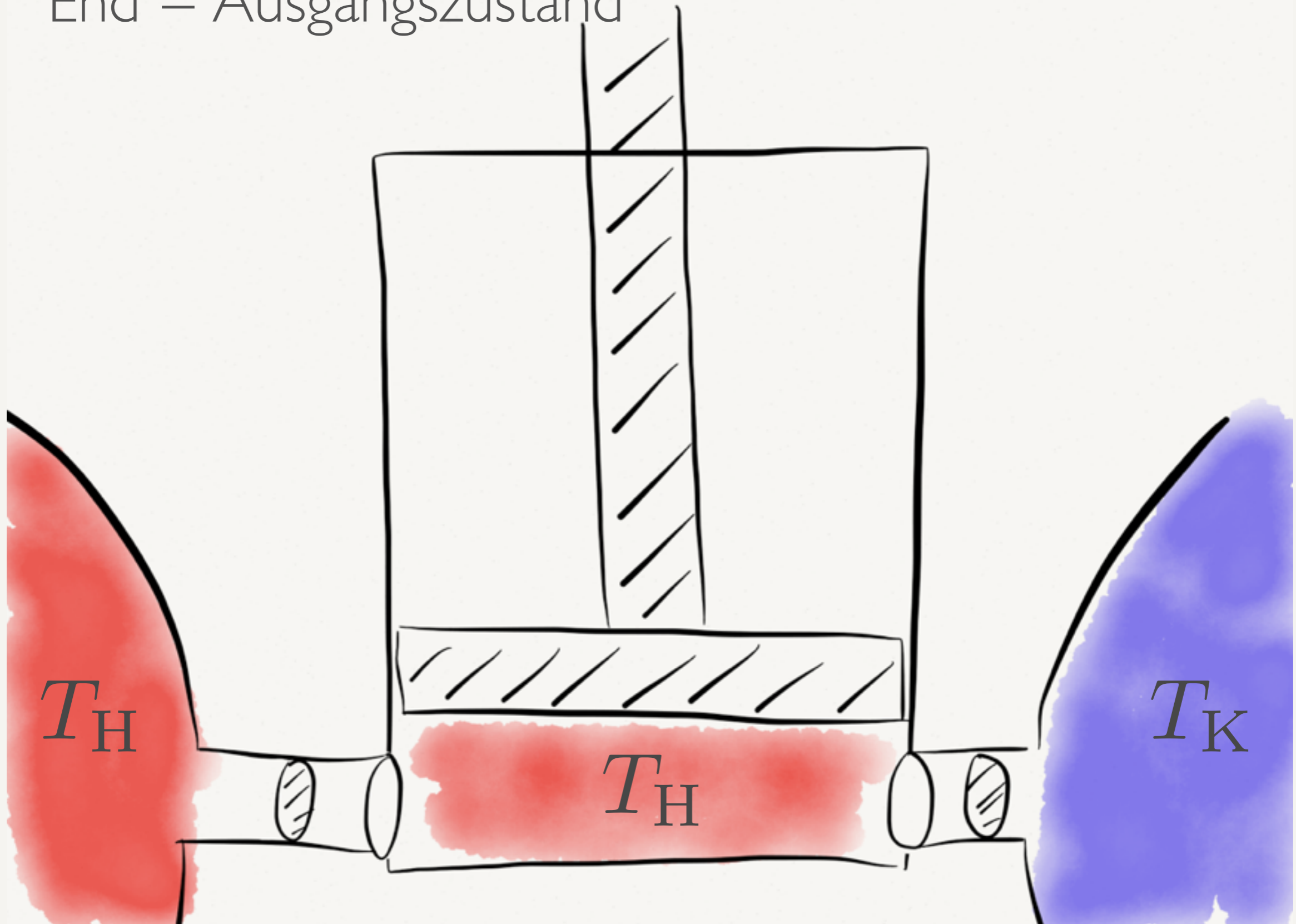
Schritt 3: Isotherme Kompression



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