

5.2 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

5.2.1 Grundlagen

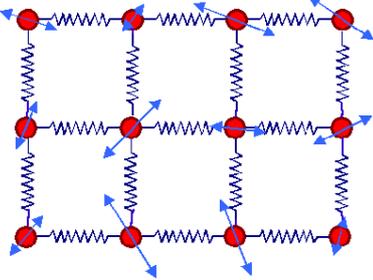
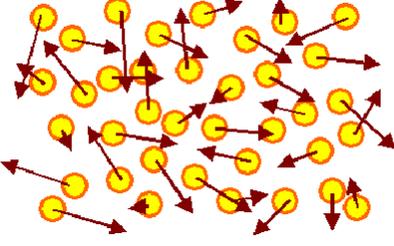
Allgemeine Vorbemerkungen

- Bevor wir das *thermodynamische Gleichgewicht* näher behandeln, müssen wir einige Grundelemente der **Thermodynamik** näher betrachten oder uns ins Gedächtnis zurückrufen. Wir wollen dazu nicht, wie üblich und durchaus nützlich, die historische Entwicklung nachvollziehen, sondern gleich die wichtigsten Aussagen der "modernen" **statistischen** Betrachtung der Thermodynamik verwenden - auf immer verbunden mit dem Namen **Ludwig Boltzmann** (siehe auch [Thermodynamik Skript](#)).
- Dem einen oder der anderen mag es bei dem Begriff "*statistische*" Thermodynamik grausen. Dieser Teil der Physik gilt als schwer und mit länglichen Formeln und merkwürdigen Begriffen wie "großkanonische Gesamtheit" oder "*Ergodenhypothese*" befrachtet.
 - Das ist schon richtig - aber nicht für uns bei dieser Vorlesung. Hier gilt das genaue Gegenteil: Die Grundlagen der statistischen Thermodynamik sind (bei Verzicht auf einige trickreiche Herleitungen wesentlicher Formeln) viel einfacher zu verstehen, als die Grundlagen der klassischen Thermodynamik!
- Zunächst brauchen wir den *ersten* und *zweiten Hauptsatz* der Thermodynamik.
- Der **erste Hauptsatz** ist im Grund nichts anderes als der altbekannte **Energieerhaltungssatz**, aber ergänzt durch die monumentale Entdeckung **Robert Meyers**, daß **Wärme** eine Energieform ist.
- Über das "**mechanische Äquivalent**": $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$ läßt sich **Arbeit** (gemessen in Joule, **J**) in **Wärme** (gemessen in Kalorien, **cal**) umrechnen und umgekehrt.
- Zum **zweiten Hauptsatz** kommt man, wenn man berücksichtigt, daß zwar mechanische Arbeit oder Energie sich immer zu **100 %** in Wärme umsetzen läßt, Wärmeenergie aber *nie* zu **100 %** in mechanische Arbeit.
- Der zweite Hauptsatz berücksichtigt damit, daß viele Prozesse im Universum *irreversibel* sind; sie können nicht umgekehrt werden.
 - Hier steckt ein tiefes Rätsel der Natur: Rückwärtslaufende Filme der menschliche Welt sind sofort als mit der Erfahrung unvereinbar zu erkennen, während in der Zeit rückwärtslaufende "Filme" aller Vorgänge auf der Ebene der Elementarteilchen nicht von den in der Zeit vorwärtslaufenden zu unterscheiden sind.
 - Woher kommt diese offenbar vorgegebene **Richtung der Zeit** von der *Vergangenheit* in die *Zukunft* in *makroskopischen* Dimensionen? Denn in *mikroskopischen* Dimensionen gibt es *keine* Richtung der Zeit! In allen Formeln kann t durch $-t$ ersetzt werden, ohne daß etwas falsch wird.
 - Der **2. Hauptsatz** postuliert als *einziges* physikalische Grundgesetz eine Richtung der Zeit. Er hat damit etwas Geheimnisvolles, denn eine Richtung der Zeit ist aus den anderen physikalischen Grundgesetzen nicht zu erkennen. Der **2. Hauptsatz** war und ist einer der zentralen Sätze mit dem sich philosophierende Naturwissenschaftler beschäftigen. [Mehr dazu im Link](#).
- Die Thermodynamik mit all ihren Verästelungen, Wärmekraftmaschinen und **Perpetuum Mobiles** war lange Zeit eine *phänomenologische* Theorie - und zwar eine sehr erfolgreiche.
- Wärme war eine Form von Energie, soviel war klar, aber was *genau* einen warmen von einem kalten Körper im Inneren unterscheidet, war nicht klar (die Atome waren noch nicht "*erfunden*"). Im übrigen beschäftigt sich die klassische Thermodynamik vorzugsweise mit Gasen, die uns in der Materialwissenschaft weniger interessieren.
 - Wir ersparen uns hier weitgehend die phänomenologischen Grundlagen und konzentrieren uns auf einige wenige Schlüsselaussagen der **statistischen Theorie der Wärme**, in der alle Begriffe der phänomenologischen klassischen Thermodynamik auf das Verhalten der Atome zurückgeführt sind.
- Trotzdem sollte der Materialwissenschaftler die Grundzüge der klassischen Theorie kennen. Dazu kann man bei dem entsprechenden [Basisbegriff](#) nachschauen (im *Hyperscript* "[Defects](#)"), oder [Bücher zur Thermodynamik](#) zu Rate ziehen.

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

- Doch nun zum **ersten Hauptsatz der TD** (so kürzen wir *Thermodynamik* gelegentlich ab).
- Wir betrachten ihn, abweichend vom normalem Vorgehen, zunächst in einer mehr modernen Form. Wir wissen nämlich schon, daß **Wärme** eine Form von **Energie** darstellt, daß es **Atome** gibt und daß Energie immer als *kinetische* und/oder *potentielle* Energie der Atome oder Moleküle (in den entsprechenden elektrischen-, magnetischen- oder Gravitationsfelder) aufgefaßt werden kann.
 - Als Ausgangspunkt betrachten wir die **innere Energie** eines Teilchensystems. "*Innere*" heißt, daß wir nur die dem System innewohnenden wichtigen Energiebeiträge mitnehmen, die zum Teil schon durch die Wahl eines "inneren" Koordinatensystems bestimmt sind.

- Wenn wir z.B. einen **Si**-Kristall betrachten, der auf einem Tisch liegt und den wir vielleicht heiß oder kalt machen und evtl. noch irgendwelchen Drücken aussetzen wollen, interessiert uns nicht die kinetische Energie, die im Kristall steckt weil sich die Erde um die Sonne bewegt usw.; diese Beiträge sind auch automatisch weg wenn wir unser Koordinatensystem am Kristall (oder, in dem Beispiel, am Tisch) "festmachen". In diesem Beispiel interessiert uns aber auch nicht unbedingt die potentielle Energie des **Si**-Kristalls im Schwerfeld der Erde, weil sie im Vergleich zur kinetischen und elektrostatischen Energie der Atome klein ist und sich vor allem bei unseren geplanten Manipulationen nicht ändert.
 - Uns interessieren *nur* Energiebeiträge, auf die wir Einfluß nehmen können, die sich *ändern* können; z.B. indem man dem System Wärmeenergie zuführt. Damit fallen (fast immer) auch die Energien der inneren Elektronen weg; denn die können wir nur beeinflussen, wenn wir (per Kernspaltung) die Atome ändern.
 - Da bei einem Stück **Si** das nur so rumliegt auch keine chemischen Reaktionen stattfinden (im wörtlichen oder im erweiterten Sinn), können wir die Energien der Elektronen auch weitgehend ignorieren.
- Was für unseren **Si-Kristall** (oder jeden anderen festen Körper) *bleibt*, ist also nur noch die **ungeordnete kinetische Energie** der um ihre Gleichgewichtslage im Gitter schwingenden Atome, zusammen mit der aus dem Bindungspotential kommenden **potentiellen** Energie.
- Wenn wir ein **Gas** betrachten, ist es die nur die **kinetische** Energie der im vorgegebenen Volumen **ungeordnet** ("statistisch") herumsausenden Atome und Moleküle. Bei Molekülen muß man evtl auch noch die Energie mitbetrachten, die in Rotationen und Schwingungen steckt.
- Betrachten wir, was geschieht, wenn man einem solchen System Energie in Form von Wärme zuführt. Wir wollen dies im direkten Vergleich Festkörper (= Kristall) und Gas tun:

Festkörper	Gas
	
<p>Die Atome schwingen in ihrem Potentialtopf (symbolisiert durch Federn) um die Gleichgewichtslage (angedeutet durch blaue Doppelpfeile). Dies ist eine Momentaufnahme mit Bezug auf die Geschwindigkeiten mit ganz kurzer Belichtungszeit. Wenige Picosekunden später sehen die Doppelpfeile überall anders aus; die in der Bewegung steckende innere Energie (= Summe aus der mittleren kinetischen und potentiellen Energie der Schwingungen) bleibt aber konstant.</p>	<p>Die Atome (oder auch Moleküle) fliegen mit konst. Geschwindigkeit (angedeutet durch braune Pfeile) durch den verfügbaren Raum. Dies ist eine Momentaufnahme mit ganz kurzer Belichtungszeit. Wenige Nanosekunden später sehen die Pfeile überall anders aus, da sich durch Stöße die Vektoren ständig ändern. Die in der Bewegung steckende innere Energie (= Summe der kinetischen Energie der Teilchen) bleibt aber konstant.</p>
<p>Wir führen jetzt Wärme zu (d.h. wir erhöhen die Temperatur)</p>	
<p>Damit erhöht sich die innere Energie durch:</p>	
<p>Erhöhung der mittleren kinetischen Energie der Schwingung und Erhöhung der mittleren potentiellen Energie durch Abweichungen von der Ruhelage im Potentialtopf des Atoms in seiner Bindungsumgebung</p>	<p>Ausschließliche Erhöhung der kinetischen Energie der Gasteilchen (mit möglichen Energieanteilen in Translation, Rotation und Schwingungen).</p>
<p>Da die potentielle Energie und die Schwingungsenergie im Prinzip unabhängig voneinander sind (man könnte gedanklich einem Atom nur potentielle Energie zuführen, d.h. den Abstand zum Nachbarn ändern ohne die momentane Geschwindigkeit zu ändern und umgekehrt), hat ein Atom im Kristall 6 Freiheitsgrade um Energie aufzunehmen: 3 für potentielle Energie und 3 für kinetische Energie - je ein Freiheitsgrad pro Raumrichtung.</p>	<p>Ein 1-atomiges Gas hat 3 Freiheitsgrade, es kann Energie nur durch Bewegung in jede der drei Raumrichtungen aufnehmen. Bei einem 2-atomigen Gas wird es komplizierter: Zu den 3 Freiheitsgraden der Translation kommen im Prinzip noch 2 Freiheitsgrade der Rotation (es kann um zwei Achsen senkrecht zur Bindungsrichtung rotieren) und Freiheitsgrade möglicher Schwingungen.</p>

Wir haben schon mehrfach den einfachen Zusammenhang benutzt, daß die Temperatur ein Maß für die dem System innewohnende *innere Energie* ist. Der quantitative Zusammenhang ist durch eine einfache Proportionalität gegeben, die Proportionalitätskonstante ist die **Boltzmannkonstante k** .

- Wir müssen aber beachten, daß es je nach System unterschiedlich viele Möglichkeiten dafür gibt, Energie aufzunehmen; die Zahl der unabhängigen Möglichkeiten heißen die **Freiheitsgrade f** des Systems.
- Ein zweiatomiges Molekül könnte beispielsweise Energie aufnehmen, indem es seine Geschwindigkeit in eine der drei Raumrichtungen erhöht, schneller um eine Achse rotiert, oder mit größerer Amplitude schwingt. Jede Möglichkeit ist ein Freiheitsgrad. Wieviele es jeweils gibt, mag schwer zu beurteilen sein, jedenfalls sind es aber immer nur endlich viele.
- Aus der **statistischen Thermodynamik** ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen der Temperatur **T** und der Energie **E** (wer will, darf das auch als **Definition der Temperatur** betrachten).
- Dieser Zusammenhang heißt **Gleichverteilungssatz**; er ist so elementar einfach und gleichzeitig so ungeheuer wichtig, dass die Formel herausgehoben werden soll:

$$E = \frac{1}{2} \cdot f \cdot kT$$

- Das bedeutet in Worten, daß pro Freiheitsgrad und Teilchen im Mittel **$\frac{1}{2} \cdot kT$** thermische Energie im System steckt. Ein Ansatz zu einer Herleitung findet sich im [Link](#).
- Die Energie **E** ist dabei die *innere Energie* wie oben definiert; zukünftig wollen wir sie als *spezielle* Energie mit einer anderen Abkürzung versehen nämlich mit dem Buchstaben **U** .
- Dazu machen wir jetzt eine Übung

Übung 5.2-1

Gleichverteilungssatz und Zahlen

Diese simple Beziehung ist zwar (noch) nicht der erste Hauptsatz, enthält aber seinen Kernpunkt, nämlich den Verbleib der in einen Körper hineingesteckten Wärmeenergie.

- Die Formel kann (mit einigem Aufwand) zwar ganz sauber aus der statistischen Mechanik hergeleitet werden, hat aber große Probleme aufgeworfen, denn sie ist gelegentlichen ganz eindeutig *falsch*, wenn man sie experimentell überprüft. Reale Systeme scheinen manchmal *weniger* Freiheitsgrade zu haben, als definitiv da sein müssen. In dieser Beobachtung steckte einer der **Stolpersteine** der Physik zu Beginn des **20.** Jahrhunderts, der erst (von **Albert Einstein**) mit der Quantentheorie überwunden wurde.
- Das Problem war, daß nicht alle vorhandenen Freiheitsgrade eines Systems beobachtet wurden. Zum Beispiel kann in einem **2**-atomigen Molekül Energie auch in einer Schwingung der Atome gegeneinander aufgenommen werden; diese Schwingung ist ein gültiger Freiheitsgrad des Systems. *Klassisch* kann diese Schwingung mit beliebig kleiner Amplitude stattfinden, und damit auch beliebig kleine Energiebeiträge aufnehmen - sie sollte immer beobachtbar sein.
- Quantenmechanisch* geht das *nicht*, die Energie ist gequantelt. Bei kleinen Temperaturen reicht die thermische Energie nicht aus, um die Schwingung anzuregen, der Freiheitsgrad ist "eingefroren".

Woran erkennt man das Problem? Wie beobachtet man die Zahl der Freiheitsgrade experimentell?

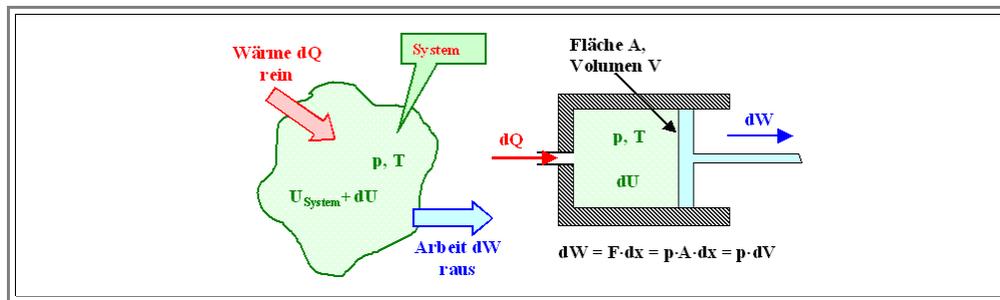
Um das zu verstehen, formulieren wir zunächst den **ersten Hauptsatz der Thermodynamik** in der üblichen mathematischen Form:

$$dU = dQ - dW$$

- Mit **dU** =Änderung der inneren Energie **U** des betrachteten Systems, **dQ** =zugeführte (differentiell kleine) Wärmeenergie, **dW** =nach außen geleistete (differentiell kleine) Arbeit

Das ist der **Energieerhaltungssatz** unter Einschluß der Wärmeenergie. In Worten besagt obige Gleichung

- Die (differentiell kleine) *Änderung* der im System vorhandenen inneren Energie ist gleich der (differentiell kleinen) zugeführten Wärmeenergie minus der nach außen geleisteten (differentiell kleinen) Arbeit.
- Statt dem differentiellen " **d** " hätten wir auch das "Änderungs" **Δ** nehmen können, aber in der gewählten Form wird klar, daß die **dU** , **dQ** usw. mit Ableitungen der eigentliche Funktionen nach den Variablen zusammenhängen.
- Die nach außen geleistete Arbeit resultiert in der Regel aus einer *Volumen*änderung - der paradigmatische Kolben bewegt sich in einem Zylinder, z.B. in der Wärmekraftmaschine Benzin- oder Dieselmotor.



● Hier ist die Illustration zum 1. Hauptsatz. Links ganz allgemein, rechts in der üblichen technischen Ausführung mit einem Kolben, der sich in x -Richtung bewegen kann.

▸ Diese Formulierung (in etwas anderer Weise im Jahre **1842**) war eine monumentale Leistung, verbunden mit den Namen **Robert Mayer** und **J. P. Joule**; außerdem noch mit einer [interessanten Geschichte](#).

▸ Schauen wir uns ein einfaches Beispiel an: Einem (perfekten) Kristall wird ein *bißchen* (dQ) Wärme zugeführt.

● Die nach außen geleistete Arbeit ist immer Kraft mal Weg, oder umgeschrieben, Druck p mal Volumen V . Da wir unseren Kristall nur "rumliegen" lassen, ändert sich der Druck nicht, der Kristall wird sich aber etwas ausdehnen, d.h. das Volumen ändert sich.

● In differentieller Form erhalten wir für die geleistete Arbeit dW

$$dW = p \cdot dV$$

▸ Daß hier wirklich Arbeit geleistet wird, kann man sofort sehen, wenn man gedanklich versucht, den Kristall an der Volumenausdehnung zu hindern. Man müßte dazu beachtliche Kräfte aufwenden und den Kristall dann unter sehr hohem Druck halten. Oder, andersherum, der sich ausdehnende Kristall kann eine große Kraft auf einem sehr kleinen Weg wirken lassen, d.h. etwas Arbeit leisten.

● Noch einfacher wird es, wenn wir statt einem Kristall ein Gas nehmen: Alle Wärmekraftmaschinen - von der alten Dampfmaschine über den Ottomotor zum Düsentriebwerk - beziehen die nach außen geleistete Arbeit aus der Ausdehnung von Gasen bei Erwärmung.

● Läßt man Ausdehnung *nicht* zu, geht der Druck hoch. Dabei wird aber *keine* Arbeit nach außen geleistet. In diesem Fall gilt $dW=0$ und der erste Hauptsatz reduziert sich für den Fall konstanten Volumens auf

$$dU|_{V=\text{const}} = dQ$$

● Die gesamte zugeführte Wärme geht in die Erhöhung (oder, bei Vorzeichenwechsel, Erniedrigung) der inneren Energie.

▸ Für unseren Kristall jedoch, den wir i.a. bei konstantem Druck belassen und dafür eine Volumenausdehnung akzeptieren, schreibt sich der erste Hauptsatz wie folgt:

$$dU|_{p=\text{const}} = dQ - p \cdot dV$$

● In Worten: Die (differentiell kleine) *Änderung* der im System vorhandenen inneren Energie ist gleich der (differentiell kleinen) zugeführten Wärmeenergie minus Druck mal der (differentiell kleinen) Änderung des Volumens.

Die Enthalpie als neues Energiemaß

▸ Bei sehr vielem, was wir mit *festen Körpern* so treiben, bleibt der Druck konstant - ganz im Gegensatz zu Gasen! Um in vielen Beziehungen den Term $-pdV$ nicht immer mitschleppen zu müssen, führt man eine *neue* Größe ein, die aus schreibtechnischen Gründen unter diesen Bedingungen anstelle der (inneren) Energie verwendet wird, nämlich die **Enthalpie H** .

● Das Wort "**Enthalpie**" hat **Kammerling-Onnes** (der Entdecker der Supraleitung) **1909** geprägt; es stammt (wie üblich) aus dem Altgriechischen und bedeutet in etwa "Erwärmung".

● Die *Enthalpie* ist damit eine Energieform - so wie die kinetische, potentielle oder innere Energie auch; ihre Einheit ist **1 J**. Sie hängt mit der inneren Energie über eine einfache Definitionsgleichung zusammen:

$$H := U + p \cdot V$$

▸ Formulieren wir den ersten Hauptsatz nun mit der *Enthalpie*, müssen wir als erstes dH bilden; das ist in diesem Fall das *totale Differential* der Enthalpie H . Wir erhalten

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

Mit $V \cdot dp = 0$, weil wir ja *konstanten Druck* annehmen, und dem ersten Hauptsatz ($dU = dQ - p \cdot dV$) ergibt sich dann

$$dH = dQ$$

Die gesamte zugeführte Wärme geht jetzt also in die Erhöhung (oder, bei Vorzeichenwechsel, Erniedrigung) der (inneren) *Enthalpie* des Materials.

Wir können die Enthalpie also als die um die *Wärmeausdehnung korrigierte innere Energie* betrachten.

Das führt sofort auf eine wichtige Konsequenz:

Da die Wärmeausdehnung bei Festkörpern i.a. klein ist, sind Enthalpie und (innere) Energie dann fast identisch. Man sagt *im Sprachgebrauch* deshalb oft "*Energie*", wenn man eigentlich "*Enthalpie*" meint - und macht dabei auch keinen großen Fehler. *Für Gase gilt dies aber nicht!*

Spezifische Wärmekapazitäten

Aus dem 1. Hauptsatz ergeben sich sofort die **Wärmekapazitäten C** aller Materialien. Sie sind definiert als der (Differential)quotient aus der (differentiellen) Zunahme der Wärmenergie und der (differentiellen) Änderung der Temperatur, in anderen Worten

$$C := \frac{dQ}{dT}$$

für den jeweiligen Körper mit der Masse M .

Die Wärmekapazität lässt sich leicht messen; was wir erhalten, wird davon abhängen, ob wir bei Zufuhr der Wärme das *Volumen* konstant halten (durch entsprechenden Aufbau äußeren Drucks) oder den *Druck*.

Die entsprechenden Werte (mit Index V oder p für die jeweils konstant gehaltene Zustandsvariable) für einen Körper der Masse M sind dann unter Verwendung des 1. Hauptsatzes und der inneren Energie U bzw. Enthalpie H gegeben durch

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

Irgendwelche Messwerte für irgendwelche Massen M sind natürlich keine sinnvollen Materialparameter.

Wir brauchen **spezifischen Wärmen c**, also zum Beispiel die *Wärmekapazität pro Masseneinheit M*. Das ist dann einfach

$$c_V = \frac{1}{M} \cdot \frac{dU}{dT}$$

$$c_p = \frac{1}{M} \cdot \frac{dH}{dT}$$

Die innere Energie oder besser Enthalpie für einen Kristall kennen wir aber schon; es galt

$$U_{\text{Atom}} = \frac{1}{2} \cdot f \cdot kT$$

$$U_{\text{Kristall}} = N \cdot \frac{1}{2} \cdot f \cdot kT$$

● Mit N = Zahl der Atome im Kristall.

▶ Mit A_V = **Avogadrokonstante** = Zahl der Teilchen (= Atome oder Moleküle) in einem **Mol** einer Substanz = $6,022 \cdot 10^{23}$, definiert man die sog. **Gaskonstante** $R = k \cdot A_V$. Damit ergibt sich noch eine spezifische Wärmekapazität, nämlich die äußerst sinnvolle **molare Wärmekapazität** von **1 mol** eines beliebigen Kristalls, unabhängig von der Temperatur. Wir erhalten *immer*

$$c_{\text{Krist, mol}} = c_{p, \text{ mol}} = \frac{1}{2} \cdot 6 \cdot R = 3R$$

▶ Das ist die lange vor der Rechnung experimentell gefundene **Dulong-Petitsche Regel**.

● Die simple statistische Behandlung der Wärme gab die Formel dazu. Sie ist bemerkenswert, sagt sie doch, daß **alle** Kristalle - ob mit einfachem oder kompliziertem Gitter, ob mit einfacher oder komplizierter Basis, ob mit mit leichten oder schweren Atomen in der Basis - **dieselbe** spezifische Wärmekapazität haben, wenn man sie auf **1 mol** bezieht.

▶ Ob diese Regel *immer* stimmt, kann man experimentell prüfen. Im **19.** Jahrhundert lag man bei der "Nachprüfung" nicht so schlecht (so wurde die Dulong-Petitsche Regel ja gefunden), aber im **20.** Jahrhundert konnte man zum ersten Mal richtig **tiefe** Temperaturen machen.

● Und siehe, es stellt sich heraus, daß die molaren Wärmekapazitäten für alle festen Stoffe mit abnehmender Temperatur **nicht mehr konstant** bei **3 R** lagen, sondern kleiner wurden und sogar gegen **Null** tendierten - im Link ist eine **Illustration dazu**.

● Erst Albert **Einstein** hat, wie **oben** schon gesagt, dieses Rätsel als erster erklärt (quantitativ, mit einer Formel), indem er die Quantenmechanik ins Spiel brachte.

▶ Zusammenfassend halten wir fest:

● Der **erste Hauptsatz** stellt fest, daß nur thermodynamische Prozesse, bei denen die Energie **erhalten bleibt**, in der Natur vorkommen können. Er verbietet aber beispielsweise nicht, daß aus einem Wärmereservoir (z.B. den Meeren) mechanische Arbeit entnommen werden kann, wobei sich das Reservoir abkühlt. Auch die **Umkehrung des Gedankenversuchs** zum thermischen Gleichgewicht wäre prinzipiell möglich: Ein lauwarmer Körper wird an einem Ende heiß, am anderen kalt.

● Mit dem **1. Hauptsatz** allein können wir noch keine Gleichgewichte bekommen. Wir brauchen weitere Prinzipien, wir brauchen den **2. Hauptsatz!**

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.2.1